Acta Cryst. (1949). **2**, 139

Kristallographie in Räumen beliebiger Dimensionszahl. I. Die Symmetrieoperationen

Von Carl Hermann

Kristallographisches Institut der Universität Marburg/Lahn, Hessen, Deutschland

(*Eingegangen am* 10 *November* 1948)

The symmetry operations occurring in lattices of n dimensions are listed. A symmetry operation is determined by the characteristic values S_p of its secular equation. If all S_p are algebraically conjugated, the symmetry operation is transitive. A transitive symmetry operation of multiplicity m can occur only in a space of $n=\phi(m)$ dimensions, where $\phi(m)$ is Euler's function denoting the number of co-prime residue classes of m. Intransitive symmetry operations have several classes of mutually conjugated S_p. Each class represents a partial multiplicity m_k and transforms a partial space of $n_k=\phi(m_k)$ dimensions in itself. The total multiplicity of an intransitive symmetry operation is the least common multiple of its partial multiplicities, its total number of dimensions n is the sum of all n_k.

A symmetry operation is called a rotation or reflexion according to whether the partial multiplicity 2 occurs an even or odd number of times. The number of degrees of freedom is given by the number of partial multiplicities 1; it is equal to the number of dimensions of the subspace transformed in itself. The same number also determines the number of possible glide components, i.e. rational fractions of the translations in invariant directions with the multiplicity of the symmetry operation as denominator.

Das Grundproblem der geometrischen Kristallographie in n Dimensionen lässt sich so formulieren:

Gegeben seien n linear unabhängige Vektoren, die ein Translationsgitter aufspannen. Gesucht sind alle Symmetriegruppen, die dieses Gitter in sich überführen.

Im ersten Teil dieser Untersuchungen sollen nur die cyklischen Gruppen gefunden werden, die dies leisten, die sog. Symmetrieelemente. Der Zusammenbau solcher Symmetrieelemente zu Punkt- und Raumgruppen und die Metrik der zugehörigen Translationsgitter bleiben späteren Veröffentlichungen vorbehalten.

1. Das n-dimensionale Gitter

Ein Punkt im n-dimensionalen Raume wird eindeutig beschrieben mit Hilfe von n Grundvektoren

$$\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3, \ldots, \mathbf{a}_n$$

und n Koordinaten

$$x_1, x_2, \ldots, x_n,$$

die beliebige Zahlwerte annehmen können. Der Vektor vom Nullpunkt zum Punkte x (kurz 'der Vektor x') wird gegeben durch die Linearform

$$\sum_k x_k \mathbf{a}_k. \tag{1}$$

Eine Metrik wird in diesem Raum definiert durch Angabe numerischer Werte für die n Vektorquadrate $\mathbf{a}_i^2$ und für die $\binom{n-1}{2}$ Produkte $\mathbf{a}_i\mathbf{a}_k$. Die Länge des Vektors x ist dann gleich der Quadratwurzel aus der quadratischen Form

$$\sum_{ik} x_i x_k \mathbf{a}_i \mathbf{a}_k, \tag{2}$$

die positiv definiert sein muss.

Die Gesamtheit der Punkte mit ganzzahligen Koordinaten x_i heisst das von den Vektoren $\mathbf{a}_i$ aufgespannte Translationsgitter. Zwei Translationsgitter sind identisch, wenn zwischen ihren Grundvektoren $\mathbf{a}_i$ und $\mathbf{b}_i$ eine umkehrbare lineare Transformation besteht

$$\mathbf{b}_i = \sum_k s_{ik} \mathbf{a}_k, \tag{3}$$

durch welche jedem Gitterpunkt in den $\mathbf{a}_i$ ein solcher in den $\mathbf{b}_i$ zugeordnet ist und umgekehrt. Notwendig und hinreichend dafür ist, wie man sich leicht überzeugt, dass die Transformationskomponenten s_{ik} ganzzahlig sind und die Determinante $|s_{ik}| = \pm 1$ ist.

Bleibt überdies bei einer ganzzahligen Transformation (s_{ik}) die Metrik der Grundvektoren erhalten, d.h. gilt allgemein

$$\mathbf{b}_i^2 = \mathbf{a}_i^2 \quad \text{und} \quad \mathbf{b}_i \mathbf{b}_k = \mathbf{a}_i \mathbf{a}_k, \tag{4}$$

so heisst (s_{ik}) eine kristallographische Symmetrieoperation. Durch eine Symmetrieoperation geht jeder Gittervektor in einen solchen gleicher Länge über. Da die quadratische Form (2) bei ganzzahligen Koordinaten x_i einen gegebenen Wert nur endlich oft annehmen kann, so können bei wiederholter Anwendung einer Symmetrieoperation höchstens so viele neue Systeme von Grundvektoren $\mathbf{b}_i$, $\mathbf{c}_i$, ... entstehen als Permutationen zwischen den $\mathbf{a}_i$ und den ihnen längengleichen Vektoren möglich sind. Nach einer endlichen Anzahl m von Wiederholungen muss das ursprüngliche System der $\mathbf{a}_i$ wieder hergestellt sein. Man nennt m die Zähligkeit der Symmetrieoperation und fasst die Symmetrieoperation mit ihren Wiederholungen, die auch Potenzen genannt werden, zu einem Symmetrieelement zusammen. Die Tatsache, dass nach m-maliger Anwendung der Symmetrieoperation der Ausgangszustand wieder erreicht wird, schreibt man symbolisch in der Form

$$(s_{ik})^m = 1. \tag{5}$$

2. Transitive Symmetrieoperationen und ihre Zähligkeiten

Wir fragen zunächst: Welche Zähligkeiten sind bei gegebener Dimensionszahl n möglich?

Die Antwort wird erleichtert durch eine Transformation der quadratischen Matrix (s_{ik}) auf Diagonalform. Wir suchen daher im System der Grundvektoren $\mathbf{a}_i$ solche Vektoren $\mathbf{A}_p$,

$$\mathbf{A}_p = \sum_k \alpha_{pk} \mathbf{a}_k, \tag{6}$$

die durch die Symmetrieoperation (s_{ik}) keine Richtungsänderung erleiden, sondern nur einen Zahlenfaktor S_p erhalten:

$$\mathbf{B}_p = \sum_k \alpha_{pk} \mathbf{b}_k = S_p \mathbf{A}_p. \tag{7}$$

Von den Koeffizienten α_{pk} und S_p wird man im Allgemeinen nicht verlangen dürfen, dass sie reell sind. Dagegen erkennt man aus der Forderung einer endlichen Zähligkeit, dass die S_p Einheitswurzeln $e^{2\pi i l/m}$ sein müssen mit teilerfremden ganzen Zahlen l und m.

Drückt man in (7) $\mathbf{b}_k$ nach (3) und $\mathbf{A}_p$ nach (6) durch $\mathbf{a}_k$ aus, so erhält man:

$$\sum_{ik} \alpha_{pi} s_{ik} \mathbf{a}_k = \sum_k S_p \alpha_{pk} \mathbf{a}_k. \tag{8}$$

Wegen der Eindeutigkeit der Darstellung eines Punktes aus den Vektoren $\mathbf{a}_k$ kann diese Gleichung nur gelten, wenn die Koeffizienten jedes einzelnen $\mathbf{a}_k$ auf beiden Seiten der Gleichung übereinstimmen. Somit gilt für jedes k:

$$\sum_i \alpha_{pi}(s_{ik} - S_p \delta_{ik}) = 0 \tag{9}$$

($\delta_{ik} = 1$ für $i = k$, 0 für $i \neq k$).

Das sind, bei festgehaltenem p, n homogene lineare Gleichungen für die n Grössen α_{pi}, die nur lösbar sind, wenn die Determinante verschwindet. S_p muss somit die 'Säkulargleichung' erfüllen:

$$| s_{ik} - S_p \delta_{ik} | = 0. \tag{10}$$

Das ist eine algebraische Gleichung n-ten Grades mit ganzzahligen reellen Koeffizienten und dem Koeffizienten ± 1 bei der höchsten Potenz S_p^n. Für solche Gleichungen gilt der Satz, dass zugleich mit einer algebraischen Zahl auch alle algebraisch konjugierten Zahlen als Wurzeln auftreten müssen. Im Bereich der Einheitswurzeln sind die Systeme konjugierter Zahlen besonders übersichtlich: Zu einer primitiven m-ten Einheitswurzel sind alle übrigen primitiven m-ten Einheitswurzeln und nur diese konjugiert. Damit eine primitive m-te Einheitswurzel als Lösung auftreten kann, muss somit der Grad der Gleichung, d.h. die Dimensionszahl n, mindestens so hoch sein als es primitive m-te Einheitswurzeln gibt, oder, was dasselbe ist, als die Zahl m teilerfremde Restklassen hat. Für diese Anzahl wird in der Zahlentheorie das Symbol $\phi(m)$ gebraucht.

*Eine Symmetrieoperation, die nur eine einzige Klasse von konjugierten Wurzeln hat, heisst transitiv.** Es gilt somit der Satz:

Eine transitive Symmetrieoperation der Zähligkeit m ist nur darstellbar im Raum von $n = \phi(m)$ Dimensionen.

Für die zahlentheoretische Funktion $\phi(m)$ gibt es eine einfache Darstellung, die sich an die Primzahlzerlegung von m anschliesst. Es sei

$$m = p^\pi q^\kappa r^\rho \ldots \tag{11a}$$

(p, q, r Primzahlen, π, κ, ρ beliebige ganze Zahlen). Dann ist

$$\phi(m) = (p-1)\, p^{\pi-1}\, (q-1)\, q^{\kappa-1}\, (r-1)\, r^{\rho-1} \ldots \tag{11b}$$

Diese Form zeigt, dass alle $\phi(m)$ gerade Zahlen sind mit alleiniger Ausnahme der Zahl 1, die als $\phi(1)$ und $\phi(2)$ vorkommt. In Räumen von ungerader Dimensionszahl $n \geqq 3$ treten daher keine transitiven kristallographischen Symmetrieoperationen auf. Auch einige gerade Zahlen lassen sich nicht als ϕ-Funktionen anderer Zahlen schreiben. Die kleinste solche Zahl ist 14.

Um alle transitiven Symmetrieoperationen zu überblicken, die in n Dimensionen möglich sind, hat man nur die Zerlegungsmöglichkeiten von n in der Form (11b) aufzusuchen. Z.B.

$$\begin{array}{lll} n = 2 = (3-1) & \text{führt auf } m = 3 & \\ = (3-1)\,(2-1) & \quad ,, \quad m = 6 & \\ = (2-1)\,2 & \quad ,, \quad m = 4 & (12a) \\ n = 4 = (5-1) & \text{führt auf } m = 5 & \\ = (5-1)\,(2-1) & \quad ,, \quad m = 10 & \\ = (3-1)\,(2-1)\,2 & \quad ,, \quad m = 12 & \\ = (2-1)\,2^2 & \quad ,, \quad m = 8 & (12b) \\ n = 6 = (7-1) & \text{führt auf } m = 7 & \\ = (7-1)\,(2-1) & \quad ,, \quad m = 14 & \\ = (3-1)\,3 & \quad ,, \quad m = 9 & \\ = (3-1)\,3\,(2-1) & \quad ,, \quad m = 18 & (12c) \end{array}$$

Ebenso findet man für $n = 8$ die m-Werte 15, 16, 20, 24 und 30; für $n = 10$: $m = 11$ und 22; für $n = 12$: $m = 13$, 21, 26, 28, 36 und 42; u.s.w.

Als Beispiele für diese Gesetzmässigkeit seien für einige dieser Symmetrieoperationen (s_{ik})-Matrizen in der entsprechenden Dimensionszahl angegeben (Tabelle 1). Es handelt sich hier nur um typische Darstellungen,

* Die hier gebrauchten Bezeichnungen 'transitiv' und 'intransitiv' decken sich nicht völlig mit dem gruppentheoretischen Sprachgebrauch. Dort beziehen sie sich auf bestimmte permutative oder monomiale Darstellungen der Symmetrieoperation, nicht auf diese selbst. Am nächsten würde dem hier benötigten Begriff die Bezeichnung 'irreducibel und reducibel' kommen, doch würde es eigentümlich aussehen, wenn man eine Symmetrieoperation als irreducibel bezeichnete, nachdem man sie gerade auf Diagonalform reduciert hat. Die vollständigste Bezeichnung wäre 'irreducibel im Bereich der ganzen rationalen Zahlen' oder kürzer 'kristallographisch irreducibel'. Im Hinblick auf die späteren Arbeiten dieser Reihe, die vorwiegend monomiale Darstellungen gebrauchen werden, habe ich mich schon hier für die dort angemessene Bezeichnung 'transitiv und intransitiv' entschieden.

die durch Änderung des Grundvektorensystems mannigfache andere Formen annehmen können.

Tabelle 1. (s_{ik})-*Matrizen von transitiven Symmetrieoperationen*

$$n=2;\ m=3:\ \begin{matrix} 0 & 1 \\ \bar{1} & \bar{1} \end{matrix} \qquad m=4:\ \begin{matrix} 0 & \bar{1} \\ 1 & 0 \end{matrix} \qquad m=6:\ \begin{matrix} 0 & \bar{1} \\ 1 & 1 \end{matrix} \tag{13a}$$

$$n=4;\ m=5:\ \begin{matrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ \bar{1} & \bar{1} & \bar{1} & \bar{1} \end{matrix} \qquad m=8:\ \begin{matrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ \bar{1} & 0 & 0 & 0 \end{matrix} \qquad m=12:\ \begin{matrix} 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & \bar{1} & \bar{1} \\ 0 & \bar{1} & 0 & 0 \\ 1 & 1 & 0 & 0 \end{matrix} \tag{13b}$$

$$n=6;\ m=7:\ \begin{matrix} 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ \bar{1} & \bar{1} & \bar{1} & \bar{1} & \bar{1} & \bar{1} \end{matrix} \qquad m=9:\ \begin{matrix} 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \bar{1} & \bar{1} & 0 & 0 & 0 & 0 \end{matrix} \tag{13c}$$

Dass es sich bei diesen Matrizen wirklich um transitive Symmetrieoperationen der geforderten Zähligkeit handelt, lässt sich auf doppelte Art bestätigen: Entweder durch Iterierung der Operationen mit Hilfe der bekannten Matrizenmultiplikation bis zur Erreichung der Identität, $s_{ik}=\delta_{ik}$; oder durch Aufstellung und Lösung der Säkulargleichung (10). Die Berechnung der auftretenden Determinanten ist wegen der zahlreichen Nullstellen nicht schwierig.

3. Intransitive Symmetrieoperationen

Wenn die Säkulargleichung (10) Wurzeln $S_p=e^{2\pi il/m}$ mit verschiedenen Nennern m hat, oder wenn einige ihrer Wurzeln mehrfach vorkommen, so heisst die Symmetrieoperationen intransitiv. Es ist dann durch geeignete Wahl der Grundvektoren $\mathbf{a}_i$ immer möglich, die Matrix (s_{ik}) so zu schreiben, dass nur gewisse Klassen der $\mathbf{a}_i$ in sich transformiert werden, aber nicht die Grundvektoren einer Klasse mit denen einer anderen. Die Matrix (s_{ik}) setzt sich dann aus quadratischen Teilmatrizen von $n_1, n_2 \ldots$ Dimensionen zusammen, die längs der Hauptdiagonale aneinandergereiht sind, während alle s_{ik} ausserhalb dieser Kette von Teilmatrizen Null sind. Für die Zähligkeiten m_1, m_2, ... dieser Teilmatrizen gelten die gleichen Überlegungen wie für die transitiven Symmetrieoperationen. Sie heissen Teilzähligkeiten der intransitiven Symmetrieoperationen. Die Gesamtzähligkeit der intransitiven Symmetrieoperationen ist, wie man sich leicht überzeugt, das kleinste gemeinsame Vielfache aller Teilzähligkeiten. Die gesamte Dimensionszahl ist $n=n_1+n_2+\ldots$.

Der intransitive Charakter einer Symmetrieoperation ist nicht immer leicht zu erkennen. So hat die Transformationsmatrix der dreizähligen Achse in drei Dimensionen, bezogen auf rhomboedrische Grundvektoren das Aussehen:

$$\begin{matrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{matrix} \tag{14}$$

Durch Aufstellen der Säkulargleichung,

$$1-S_p^3=0, \tag{15}$$

findet man die Werte

$$S_1=e^{2\pi i/3},\ S_2=e^{-2\pi i/3},\ S_3=1,$$

d.h. eine Teilzähligkeit 3 in zwei Dimensionen und eine Teilzähligkeit 1 in einer Dimension. In der Matrix kann man diese Intransitivität zum Ausdruck bringen durch Transformation auf hexagonale Achsenvektoren: $\mathbf{d}_1=\mathbf{a}_1-\mathbf{a}_2$; $\mathbf{d}_2=\mathbf{a}_2-\mathbf{a}_3$; $\mathbf{d}_3=\mathbf{a}_1+\mathbf{a}_2+\mathbf{a}_3$, womit die Matrix übergeht in

$$\begin{matrix} 0 & 1 & 0 \\ \bar{1} & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{matrix} \tag{16}$$

mit klarer Trennung des dritten Grundvektors $\mathbf{d}_3$ von $\mathbf{d}_1$ und $\mathbf{d}_2$. Die Teilzähligkeiten dieser Symmetrieoperation sind 3 und 1, die Gesamtzähligkeit somit 3.

Wir bezeichnen im Folgenden transitive Symmetrieoperationen einfach durch Angabe ihrer Zähligkeit, also 3, 4, 6, 5, 8 u.s.w., wobei sich die zugehörige Dimensionszahl als $\phi(m)$ bestimmt. Intransitive Symmetrieoperationen werden durch Aneinanderreihen ihrer Teilzähligkeiten geschrieben, z.B. die eben beschriebene dreizählige Drehung durch 31 oder 13. Um Verwechslungen vorzubeugen bei Zähligkeiten, die in decimaler Schreibweise mehrere Ziffern benötigen, empfiehlt es sich, für die häufigsten solchen Zähligkeiten einstellige Symbole zu schaffen, etwa zu schreiben X für 10, T für 12, V für 14, A für 18, F für 15, S für 16, Q für 20, P für 24, D für 30. (17)

Braucht man weitere Zähligkeiten, was erst bei 10 und mehr Dimensionen nötig wird, so ist es besser, die ganze Zahl in decimaler Form zu schreiben und in einen Kreis einzuschliessen, ⑪, ㉑ u.s.w.

Als Beispiele für diese Schreibweise sollen die Symmetrieoperationen in zwei, drei und vier Dimensionen angegeben werden:

$n=2$: 11 (Identität), 21 (Spiegellinie), 22 (zweizählige Drehung) 3, 4, 6 (drei-, vier-, sechszählige Drehung). (18*a*)

$n=3$ (Zu jeder Symmetrieoperation in unserer Schreibweise ist das Hermann-Mauguin-Symbol in Klammern hinzugefügt): 111 (1), 211 (m), 221 (2), 222 ($\bar{1}$), 31 (3), 41 (4), 61 (6), 32 ($\bar{6}$), 42 ($\bar{4}$), 62 ($\bar{3}$). (18*b*)

$n=4$: 1111, 2111, 2211, 2221, 2222; 311, 321, 322, 411, 421, 422, 611, 621, 622; 33, 43, 44, 63, 64, 66; 5, 8, X, T. (18*c*)

Die Zähligkeiten der vierdimensionalen Symmetrieoperationen (19*c*) sind nach der Regel über die Gesamtzähligkeit die folgenden:

$m=1$ für 1111
$m=2$ für 2111, 2211, 2221, 2222
$m=3$ für 311, 33
$m=4$ für 411, 421, 422, 44
$m=5$ für 5
$m=6$ für 321, 322, 611, 621, 622, 63, 66
$m=8$ für 8
$m=10$ für X
$m=12$ für 43, 64, T. (19)

Zur besseren Anschaulichkeit folgen typische (s_{ik})-Matrizen für einige der hier genannten intransitiven Symmetrieoperationen (Tabelle 2).

Tabelle 2. (s_{ik})-*Matrizen für einige intransitive Symmetrieoperationen*

$$2211:\ \begin{matrix}\bar{1}&0&0&0\\0&\bar{1}&0&0\\0&0&1&0\\0&0&0&1\end{matrix}\quad\text{oder}\quad\begin{matrix}\bar{1}&0&0&0\\0&1&0&0\\0&0&0&1\\0&0&1&0\end{matrix}\quad\text{oder}\quad\begin{matrix}0&1&0&0\\1&0&0&0\\0&0&0&1\\0&0&1&0\end{matrix}\quad\text{oder}\quad\begin{matrix}0&0&0&1\\0&0&1&0\\0&1&0&0\\1&0&0&0\end{matrix}$$

$$321:\ \begin{matrix}0&1&0&0\\\bar{1}&\bar{1}&0&0\\0&0&\bar{1}&0\\0&0&0&1\end{matrix}\quad\text{oder}\quad\begin{matrix}0&1&0&0\\0&0&1&0\\1&0&0&0\\0&0&0&\bar{1}\end{matrix}$$

$$421:\ \begin{matrix}0&\bar{1}&0&0\\1&0&0&0\\0&0&\bar{1}&0\\0&0&0&1\end{matrix}\quad\text{oder}\quad\begin{matrix}0&\bar{1}&0&0\\1&0&0&0\\0&0&0&1\\0&0&1&0\end{matrix}\quad\text{oder}\quad\begin{matrix}0&1&0&0\\0&0&1&0\\0&0&0&1\\1&0&0&0\end{matrix}\quad\text{oder}\quad\begin{matrix}0&0&0&1\\0&0&1&0\\0&1&0&0\\\bar{1}&0&0&0\end{matrix}$$

$$44:\ \begin{matrix}0&\bar{1}&0&0\\1&0&0&0\\0&0&0&\bar{1}\\0&0&1&0\end{matrix}\qquad 43:\ \begin{matrix}0&\bar{1}&0&0\\1&0&0&0\\0&0&0&1\\0&0&\bar{1}&\bar{1}\end{matrix}\qquad 64:\ \begin{matrix}0&\bar{1}&0&0\\1&1&0&0\\0&0&0&\bar{1}\\0&0&1&0\end{matrix}\qquad \text{u.s.w.}$$

Wo verschiedene Formen der Matrizen angegeben sind, bezieht sich die erste auf solche Grundvektoren, in denen die Teilzähligkeiten klar erkennbar sind. Sie ist, wie man sagt, 'vollständig reduziert'. Die anderen Formen beziehen sich auf Grundvektoren, die bei kristallographischen Problemen ebenfalls häufig auftreten.

Zur besseren Vertrautheit mit den Symmetrieoperationen ist es nützlich, sich klarzumachen, welche Symmetrieoperationen durch wiederholte Anwendung (Potenzierung) einer Symmetrieoperation entstehen. In Tabelle 3 ist dies für die Symmetrieoperationen in zwei, drei und vier Dimensionen durchgeführt. Der einfachste Weg zur Herstellung einer solchen Tabelle besteht in der Potenzierung der S_p-Werte.

Die Übersicht über die Symmetrieoperationen in höheren Dimensionen bietet keine prinzipiell neuen Schwierigkeiten. Zur bequemeren Übersicht ist es nützlich, den Begriff der *Intransitivitätstypen* einzuführen. Darunter soll die Aufteilung der gesamten Dimensionszahl in die Dimensionen der Teilräume verstanden werden. Macht man sich klar, dass für jeden Teilraum von einer Dimension die Teilzähligkeiten 1 und 2 zur Verfügung stehen, für zwei Dimensionen die Teilzähligkeiten 3, 4, 6, für vier Dimensionen 5, 8, X, T, für sechs Dimensionen 7, 9, V, A, und für acht Dimensionen F, S, Q, P, D, u.s.w. so ist es leicht, die Symmetrieoperationen jedes Typs abzuzählen. So erhält man:

In 5 Dimensionen: (20*a*)

Typ 1+1+1+1+1	6 Symmetrieoperationen;
Typ 2+1+1+1	12 Symmetrieoperationen;
Typ 2+2+1	12 Symmetrieoperationen;
Typ 4+1	8 Symmetrieoperationen;
zusammen	38 Symmetrieoperationen.

In 6 Dimensionen: (20*b*)

Typ 1+1+1+1+1+1	7 Symmetrieoperationen;
Typ 2+1+1+1+1	15 Symmetrieoperationen;
Typ 2+2+1+1	18 Symmetrieoperationen;
Typ 4+1+1	12 Symmetrieoperationen;
Typ 2+2+2	10 Symmetrieoperationen;
Typ 4+2	12 Symmetrieoperationen;
dazu	4 transitive Symmetrieoperationen vom Typ 6;
zusammen	78 Symmetrieoperationen.

In 8 Dimensionen: (20*c*)

Typ 1+1+1+1+1+1+1+1	9 Symmetrieoperationen;
Typ 2+1+1+1+1+1+1	21 Symmetrieoperationen;
Typ 2+2+1+1+1+1	30 Symmetrieoperationen;
Typ 2+2+2+1+1	30 Symmetrieoperationen;
Typ 2+2+2+2	15 Symmetrieoperationen;
Typ 4+1+1+1+1	20 Symmetrieoperationen;
Typ 4+2+1+1	36 Symmetrieoperationen;
Typ 4+2+2	24 Symmetrieoperationen;
Typ 4+4	10 Symmetrieoperationen;
Typ 6+1+1	12 Symmetrieoperationen;
Typ 6+2	12 Symmetrieoperationen;
dazu	5 transitive Symmetrieoperationen;
zusammen	224 Symmetrieoperationen; u.s.w.

In (20) erkennt man, dass in vier Dimensionen die Zähligkeit 12 nicht nur in der transitiven Symmetrieoperationen T vorkommt, sondern auch in den intransitiven Symmetrieoperationen 34 und 64. In sechs Dimensionen würde man sogar intransitive Zähligkeiten finden, die transitiv erst in acht Dimensionen auftreten können, nämlich 15 in der Symmetrieoperation 53; 20 in 54 und X 4; 24 in 83 und 86; 30 in 56, X 3 und X 6.

Für die meisten höheren Zähligkeiten gilt das gleiche. Sie treten oft schon in intransitiver Form bei geringerer Dimensionszahl auf als in transitiver.

Die einzigen Zähligkeiten, für die dies nicht vorkommt, haben die Form

$$m=p^{\pi},\quad m=2p^{\pi},\quad \text{oder } m=12. \tag{21}$$

Beweis: Die Primzahlzerlegung von m sei

$$m=p^{\pi}q^{\kappa}r^{\rho}\ldots.$$

Dann ist die Dimensionszahl der transitiven Darstellung

$$n_{\text{trans.}}=\phi(m)=(p-1)\,p^{\pi-1}\,(q-1)\,q^{\kappa-1}\,(r-1)\,r^{\rho-1}\ldots. \tag{22}$$

Eine intransitive Darstellung der gleichen Zähligkeit lässt sich aufbauen aus Teilzähligkeiten, von denen wenigstens eine den Faktor p^{π} haben muss, eine q^{κ}, wiederum eine r^{ρ} u.s.w. Grösste Sparsamkeit in der Dimensionszahl ist offenbar dann zu erreichen, wenn jede Teilzähligkeit nur eine Primzahlpotenz in der richtigen Höhe enthält. Die Dimensionszahl der intransitiven Symmetrieoperationen ist dann

$$n_{\text{intr.}}^{\text{min.}}=(p-1)\,p^{\pi-1}+(q-1)\,q^{\kappa-1}+(r-1)\,r^{\rho-1}+\ldots. \tag{23}$$

Es ist daher zu untersuchen, in welchen Fällen eine Summe gleich oder grösser ist als das Produkt ihrer Summanden.

Tabelle 3. *Symmetrieoperationen die durch Potenzierung einer Symmetrieoperation entstehen*

Dim.	Potenz	Symmetrieoperationen											
2	1			11	21	22	3	4	6				
	2				11	11	3	22	3				
	3						11	4	22				
	4							11	3				
	5								6				
	6								11				
3	1			111	211	221	222	31	32	41	42	61	62
	2				111	111	111	31	31	221	221	31	31
	3							111	112	41	42	221	222
	4								31	111	111	31	31
	5								32			61	62
	6								111			111	111
4	1	1111	2111	2211	2221	2222	311	33	411	421	422	44	5
	2		1111	1111	1111	1111	311	33	2211	2211	2211	2222	5
	3						1111	1111	411	421	422	44	5
	4								1111	1111	1111	1111	5
	5												1111
4	1	321	322	611	621	622	63	66	8	X	43	64	T
	2	311	311	311	311	311	33	33	44	5	223	322	66
	3	1121	1122	2211	2221	2222	2211	2222	8	X	411	224	44
	4	311	311	311	311	311	33	33	2222	5	113	311	33
	5	321	322	611	621	622	63	66	8	2222	43	64	T
	6	1111	1111	1111	1111	1111	1111	1111	44	5	2211	1122	2222
	7								8	X	43	64	T
	8								1111	5	113	311	33
	9									X	411	224	44
	10									1111	223	322	66
	11										43	64	T
	12										1111	1111	1111

Offenbar besteht kein Unterschied zwischen Summe und Produkt, wenn nur ein Term vorhanden ist, d.h. wenn m eine Primzahlpotenz ist. Hier gibt es kein $n_{\text{intr.}} \leqq n_{\text{trans.}}$.

Auch im Falle einer doppelten Primzahlpotenz kann durch intransitive Darstellung keine Dimensionen gespart werden, da der Teilzähligkeit 2 nur eine Dimension entspricht und $n+1>n.1$ ist, die intransitive Darstellung also sogar eine Dimension mehr beansprucht als die transitive.

Hat in (22) und (23) kein Term den Wert 1, so ist die einzige ganzzahlige Lösung der Ungleichung

$$n_1+n_2 \geqq n_1 n_2$$

das Wertepaar $n_1=2$, $n_2=2$. Die einzigen Primzahlpotenzen, die als Teilzähligkeiten in zwei Dimensionen in Frage kommen, sind aber 3 und 4. Daher ist auch für $3.4=12$ keine intransitive Darstellung von geringerer Dimensionszahl möglich als die transitive.

In allen anderen Fällen ist unter den Termen (23) mindestens einer $\geqq 4$ und einer $\geqq 2$, und ihre Summe ($n_{\text{intr.}}^{\text{min.}}$) ist kleiner als ihr Produkt ($n_{\text{trans.}}$).

4. Drehungen und Spiegelungen

Die Eigenwerte der Säkulargleichung (10) sind konjugierte Einheitswurzeln. Zu jeder Wurzel e^{iw} muss eine zweite e^{-iw} vorkommen. Das Produkt aller komplexen Wurzeln ist daher 1. Ausser komplexen Wurzeln kann die Gleichung (10) noch die Wurzeln $+1$ und -1 haben. Jede Wurzel $+1$ entspricht einer Teilzähligkeit 1, jede -1 einer Teilzähligkeit 2. Das Produkt aller Wurzeln ist daher $+1$ oder -1, jenachdem die Teilzähligkeit 2 in gerader oder ungerader Anzahl vorhanden ist.

Das Produkt aller Wurzeln der Säkulargleichung ist aber gleich der Determinante der s_{ik}. Das Vorzeichen dieses Produktes bestimmt somit, ob das System der Vektoren $\mathbf{b}_i$ sich durch eine einfache Bewegung mit den $\mathbf{a}_i$ zur Deckung bringen lässt, oder ob noch eine Spiegelung ausserdem erforderlich ist. Wir wollen in Analogie zum zweidimensionalen Fall Symmetrieoperationen mit der Determinante $+1$ als 'Drehungen', solche mit -1 als 'Spiegelungen' bezeichnen, wenn auch die Operationen im Allgemeinen weit kompliziertere Übergänge darstellen, als man bei diesen aus der Geometrie der Ebene entlehnten Ausdrücken erwarten möchte. Wir haben dann den Satz:

Eine Symmetrieoperation ist eine Drehung oder eine Spiegelung, jenachdem die Teilzähligkeit 2 darin in gerader oder ungerader Anzahl auftritt.

Auf Grund dieses Satzes gibt es keine transitiven Spiegelungen im Räumen von mehr als einer Dimension. Jede Spiegelung muss mindestens einmal die Teilzähligkeit 2 enthalten. Lässt man diese weg, so erhält man eine Drehung in einer um 1 verminderten Dimensionszahl. Man erhält so den Satz:

Die Anzahl der möglichen Spiegelungen in $n+1$ Dimensionen ist gleich derjenigen der Drehungen in n Dimensionen.

In ungeraden Räumen mit $n \geqq 3$ gibt es, wie gezeigt, keine transitiven Symmetrieoperationen. Jede Symmetrieoperation muss hier mindestens eine Teilzähligkeit 1 oder 2 haben. In Drehungen darf die Teilzähligkeit 2 auch nur in gerader Zahl auftreten. Um die ungerade Dimensionszahl zu erfüllen, muss mindestens eine Teilzähligkeit der Drehung den Wert 1 haben. Lässt man diese fort, so resultiert wiederum eine Drehung in einer um 1 verminderten Dimensionszahl. So ergibt sich der Satz:

Die Anzahl der möglichen Drehungen in einem Raume ungerader Dimensionenzahl ist gleich derjenigen der Drehungen in dem Raum der nächst niederen (geraden) Dimensionszahl.

Aus beiden Sätzen zusammen folgt ferner:

In Räumen ungerader Dimensionszahl sind die Anzahlen der Drehungen und Spiegelungen einander gleich.

In der Tabelle 4 sind die Symmetrieoperationen in ein, zwei, drei und vier Dimensionen, nach Drehungen und Spiegelungen geordnet, zusammengestellt.

Tabelle 4. *Symmetrieoperationen in ein, zwei, drei und vier Dimensionen*

Dim.	Drehungen	Spiegelungen
1	1	2
2	11, 22, 3, 4, 6	21
3	111, 221, 31, 41, 61	211, 222, 32, 42, 62
4	1111, 2211, 2222, 311, 322, 411, 422, 611, 622, 33, 43, 44, 63, 64, 66, 5, X, 8, T	2111, 2221, 321, 421, 621

Der Abzählung (20) der Symmetrieoperationen in sechs und acht Dimensionen kann man mit Hilfe der eben abgeleiteten Sätze leicht die Aufteilung der Symmetrieoperationen in fünf bis neun Dimensionen auf Drehungen und Spiegelungen entnehmen:

5 Dimensionen:	19 Drehungen,	19 Spiegelungen,
6 ,,	59 ,,	19 ,,
7 ,,	59 ,,	59 ,,
8 ,,	165 ,,	59 ,,
9 ,,	165 ,,	165 ,,

Eine Erweiterung der Liste ist nach den Überlegungen des vorigen und dieses Paragraphen nicht schwierig.

5. Freiheitsgrade und Gleitoperationen

Alle transitiven Symmetrieoperationen höherer Zähligkeit als 1 lassen nur den Koordinatenausgangspunkt invariant. Alle übrigen Punkte des Raumes gehen in neue Lagen über. Das gleiche gilt auch für intransitive Symmetrieoperationen, welche die Teilzähligkeit 1 nicht enthalten. Dagegen bedeutet jede Teilzähligkeit 1, dass ein Vektor im Raume der $\mathbf{a}_i$ durch die Symmetrieoperationen nicht beeinflusst wird. Alle Punkte, die vom Nullpunkt aus in seiner Richtung liegen, bleiben invariant. Man sagt, eine solche Symmetrieoperation habe einen Freiheitsgrad. Kommt die Teilzähligkeit 1 n_1-mal vor, so bleiben nicht nur die Punkte in den n_1 zugehörigen Richtungen invariant, sondern auch alle Punkte, die man durch Linearkombinationen dieser n_1 Vektoren erreichen kann, d.h. ein ganzer Unterraum von n_1 Dimensionen. Man schreibt einem solchen Symmetrieelement n_1 Freiheitsgrade zu. Die Anzahl der Freiheitsgrade ist definiert als die Dimensionszahl der invarianten Punktmenge. Sie ist gleich der Anzahl der Teilzähligkeiten 1 in der Symmetrieoperation.

Die anfangs gestellte Aufgabe, alle cyklischen Gruppen zu finden, die das Translationsgitter der $\mathbf{a}_i$ in sich überführen ist hiermit gelöst. In der Kristallstrukturlehre bezeichnet man aber noch einige andere Operationen als Symmetrieoperationen, die sich aus Drehungen oder Spiegelungen mit anschliessenden Parallelverschiebungen zusammensetzen. Geschieht eine solche Verschiebung in einer Richtung, die durch die Symmetrieoperationen variiert wird, so lässt sich leicht zeigen, dass diese Zusammensetzung am Charakter der Symmetrieoperation nichts ändert. Lediglich der invariante Punkt wird aus dem Koordinatenanfang herausgeschoben. Dagegen entsteht ein wesentlich neues Symmetrieelement, wenn die Verschiebung in einer invarianten Richtung der Symmetrieoperation geht. Dann bleibt nämlich kein Punkt des Raumes invariant, nur der invariante Teilraum kommt als ganzer mit sich zur Deckung. Eine solche, sogenannte Gleitoperation ist streng genommen unendlichzählig. Man schreibt ihr eine endliche Zähligkeit zu, indem man die Stellung des Gitters, bei der die $\mathbf{a}_i$-Vektoren wieder in ihre alte Richtung fallen und der alte Nullpunkt mit einem anderen Gitterpunkt zur Deckung kommt, als der Ausgangsstellung identisch betrachtet. Offenbar kann eine solche Parallelverschiebung oder Gleitung Komponenten in jeder invarianten Richtung der Symmetrieoperation haben. Damit nach m-maliger Wiederholung der Nullpunkt wieder ganzzahlige Koordinaten bekommt, müssen diese Komponenten rationale Bruchteile k/m der Gittertranslationen mit dem Nenner m sein. Solche Gleitelemente sind am einfachsten zu bezeichnen indem man den Zähler k der Gleitkomponente als Index an die Teilzähligkeit 1 anhängt. Man erhält so eine Aufstellung der möglichen Gleitoperationen:

$n=2$: 21_1 (Gleitlinie).

$n=3$ (Hermann-Mauguin-Symbol in Klammern): $21_1 1$ (a,b,c), $21_1 1_1$ (n)*, 221_1 (2_1), 31_1 (3_1), 31_2 (3_2), 41_1 (4_1), 41_2 (4_2), 41_3 (4_3), 61_1 (6_1), 61_2 (6_2), 61_3 (6_3), 61_4 (6_4), 61_5 (6_5).

$n=4$: $21_1 11$, $21_1 1_1 1$, $21_1 1_1 1_1$; $221_1 1$, $221_1 1_1$; 2221_1; $31_1 1$, $31_2 1$, $31_1 1_1$, $31_2 1_1$, $31_2 1_2$; 321_1, 321_2, 321_3, 321_4, 321_5; und die entsprechenden Symmetrieoperationen mit erster Teilzähligkeit 4 und 6 und mit Indices die von 1 bis 3 bzw. 5 laufen.

Ein Vergleich mit den Hermann-Mauguin-Symbolen

* Dass das Hermann-Mauguin-Symbol d hier nicht auftritt, liegt daran dass das System der $\mathbf{a}_i$ in dieser Untersuchung immer einfach primitiv vorausgesetzt wurde, d.h. dass alle Punkte des Translationsgitters ganzzahlige Koordinaten haben sollen. Benutzt man ein mehrfach primitives Achsensystem, so treten auch gebrochene Koordinaten für Gitterpunkte auf, und man darf von den Gleitkomponenten nur noch verlangen, dass sie rationale Bruchteile irgendeiner ganzen oder gebrochenen Translation mit dem Nenner m sein müssen.

der dreidimensionalen Symmetrieoperationen legt eine Vereinfachung der Symbole nahe. Man kann in beliebiger Dimensionszahl, sofern diese nur bekannt ist, neben höheren Teilzähligkeiten alle Teilzähligkeiten 2 weglassen und alle Teilzähligkeiten 1 durch einen Index $_0$ ersetzen, an dessen Stelle bei Gleitoperationen der betreffende Gleitindex tritt. Besteht das Symbol nur aus Teilzähligkeiten 2 und 1, so schreibt man stets nur eine 2 und fügt für jede 1 einen Index $_0$ hinzu. Die Symmetrieoperationen der (18 *a–c*) schreiben sich in dieser vereinfachten Form:

$n=2$: 1, 2_0, 2, 3, 4, 6.

$n=3$:* 1, 2_{00}, 2_0, 2, 3_0, 4_0, 6_0, 3, 4, 6.

$n=4$: 1, 2_{000}, 2_{00}, 2_0, 2; 3_{00}, 3_0, 3; 4_{00}, 4_0, 4; 6_{00}, 6_0, 6; 33, 43, 44, 63, 64, 66; 5, X, 8.

Weitere Abkürzungen von der Art der Symbole für Spiegel- und Gleitebenen nach Hermann und Mauguin werden vorteilhaft eingeführt, sobald man sich mit der Kristallographie in einer bestimmten Dimensionszahl beschäftigt. Im Rahmen der vorliegenden allgemeinen Untersuchungen erscheinen sie noch als unzweckmässig.

Meinem Kollegen, Herrn S. Flügge, danke ich für Beratung in Fragen der Nomenklatur.

* Zu beachten ist, dass die Hermann-Mauguin-Symbole 3, 4, 6 hier als 3_0, 4_0, 6_0 geschrieben werden, während die Symbole 3, 4, 6, wie sie hier gebraucht werden, bei Hermann und Mauguin mit $\bar{6}$, $\bar{4}$, $\bar{3}$ bezeichnet werden! Das Symbol 3 entspricht in allen Räumen mit $n>2$ einer 6-zähligen Symmetrieoperation, ebenso 5 für $n>4$ einer 10-zähligen, 7 für $n>6$ einer 14-zähligen Symmetrieoperation u.s.f.

Acta Cryst. (1949). **2**, 145

The Derivation of Atomic Co-ordinates from Planar and Linear Fourier Syntheses

By G. S. Parry and G. J. Pitt*

Birkbeck College Research Laboratory (University of London), 21 Torrington Square, London W.C. 1, England

(*Received* 21 *December* 1948)

The choice of planes and lines for computing Fourier syntheses is discussed with the object of minimizing the number of computations by which all the atoms in a planar molecule may be located. Formulae are derived for deducing the atomic co-ordinates from the positions of maximum electron density in such general sections and lines.

Introduction

In order to locate an atom by three-dimensional Fourier syntheses it is customary to compute the electron density at points in a plane which, as nearly as possible, passes through the atomic centre; a line synthesis is then calculated perpendicular to the plane through the position of maximum electron density. In orthogonal systems it is usual to take a plane parallel to two principal axes, whereupon the line synthesis is computed parallel to the third principal axis. The position of maximum density in the plane gives the co-ordinates on the two axes parallel to the plane, and the maximum on the line gives the third co-ordinate.

When the system is non-orthogonal this procedure cannot always be followed because, if a section is taken on a plane parallel to two axes, then in general there will not be a simple crystallographic direction normal to this plane. The line synthesis must then be carried out along a line which is oblique to the section plane. The atom being assumed spherically symmetrical, its centre C (Fig. 1) will lie at the intersection of a line normal to the section plane through the maximum P and the plane normal to the line through the maximum Q. It is no longer possible to write down the co-ordinates of the atomic centre directly as the co-ordinates of the maxima in the plane and on the line. In the monoclinic system, for example, only (010) sections and [010] lines are necessarily orthogonal, and this may be the reason why these have been used in

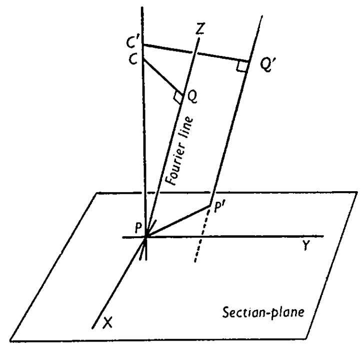

Fig. 1. Section and oblique lines.

nearly all three-dimensional analyses of monoclinic crystals which have been published. It has been possible to trace only one published structure (Archer, 1948) in which sections in another direction are used for a monoclinic crystal, and it is not clear in this case whether z co-ordinates are derived from line syntheses or from a series of sections at small intervals in z; the

* Now at University Museum, Oxford, England.