3 Klassifizierung von Kristallen

Kleiner Satz von Schönflies und Fjodoroff: *In der Ebene gibt es 17 Bewegungsgruppen.* Siehe die Tafel „Punkt- und Bewegungsgruppen in der Ebene“.

Der eigentliche Satz von Schönflies und Fjodoroff bezieht sich aufs Dreidimensionale: *Im Raum gibt es 230 Bewegungsgruppen.* Doch dauert die Berechnung dieser 230 Gruppen für eine kleine Vorlesung zu lange. Indes lassen sich die Rechentechniken schon an den zweidimensionalen Gruppen exemplifizieren. Der Nutzen ist zweifach: Erstens sind die Gruppen in der Festkörperfüsik unumgänglich. Zweitens hat sich aus der Synthese von Kristallografie und algebraischer Gruppentheorie die *Darstellungstheorie* entwickelt.

Wichtigstes Problem ist zunächst die Vollständigkeit. Woher weiß man, dass man keine Bewegungsgruppe übersehen hat? Die Theorie der Kristallgruppen beruht auf folgenden Fundamenten, die unabhängig von der Dimension des Kristalls bestehen:

1. Fundament: Ganzzahligkeit
Ein Kristall ist eine periodische Anordnung von Molekülen. Jede solche Anordnung wird durch ein Gitter aus geraden Linien bzw. Flächen erfasst. Das Gitter besteht aus Elementarzellen, die so klein gewählt werden, dass ihre periodische Wiederholung gerade noch das gesamte Gitter erzeugt. Man wählt irgendeine Zelle aus und bezeichnet ihre Kanten durch Basisvektoren $\mathbf{b}_i,\ i = 1, 2, 3$. Die Basisvektoren sind im Allgemeinen weder orthogonal noch normiert. Und man macht sich das Leben schwer, wenn man sie durch ein orthonormiertes System ersetzt.

Zu den *kovarianten* Basisvektoren $\mathbf{b}_i$ gehören darum *kontravariante* Komponenten n^i. Der Index i wird nach oben gesetzt, wie es im Ricci-Kalkül üblich ist, und darf nicht mit einer Potenz verwechselt werden.[1] Die Periodizität kommt in der Gleichung

$$\mathbf{g} = n^i \mathbf{b}_i$$

zum Ausdruck: Jeder Eckpunkt des Gitters $\mathbf{g}$ kann durch eine *ganzzahlige* Kombination von Basisvektoren erreicht werden. Auf der rechten Seite steht die Summe $n^i\mathbf{b}_i = n^1\mathbf{b}_1 + n^2\mathbf{b}_2 + n^3\mathbf{b}_3$. Über gleichnamige Indizes, die zugleich unten und oben stehen, wird summiert.

[1] Das in der Festkörperphysik beliebte *reziproke* Gitter wird durch die kontravarianten Basisvektoren $\mathbf{b}^j$ aufgespannt. Ko- und kontravariante Basisvektoren sind orthogonal: $\mathbf{b}^j\mathbf{b}_i = \delta_i^j$.

Die letzte Gleichung beschreibt ganzzahlige Verschiebungen. Sie formen eine abzählbar unendliche Gruppe, genau wie die ganzen Zahlen unter der Addition eine Gruppe bilden: $m + n$ ist eine ganze Zahl, wenn m und n ganze Zahlen sind. Das Inverse von n ist $-n$ und die Einheit ist die ganze Zahl 0. Zudem ist die Addition im Allgemeinen, nicht nur bei ganzen Zahlen, assoziativ.

Die letzte Gleichung beschreibt nur Verschiebungen. Doch kann ein Kristall auch seine Symmetrie bewahren, wenn er um bestimmte Achsen gedreht oder an bestimmten Ebenen gespiegelt wird. Einfachstes Beispiel ist $b_1 \to b_2$, $b_2 \to b_1$, wozu die Matrix $\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$ gehört. Die Drehspiegelungen werden durch *unimodulare* Matrizen (d.h. Determinante= ± 1)

$$\mathbf{g} = m^j u^i_j \mathbf{b}_i$$

beschrieben. Da auf der linken Seite ein Gittervektor steht und die ganzzahligen Koeffizienten m^j beliebig sind, darf die Matrix u^i_j nur aus ganzen Zahlen bestehen.

Deswegen, und weil sie unimodular ist, besteht auch das Inverse der Matrix nur aus ganzzahligen Elementen und ist unimodular. Dies ergibt sich aus der allgemeinen Umkehrformel für Matrizen, in deren Nenner die Determinante und in deren Zähler die Adjungierten stehen; die Adjungierten sind Produkte von Zahlen der ursprünglichen Matrix. Als Einheit dient die Einheitsmatrix, die eine unimodulare ganzzahlige Matrix ist. Natürlich ist auch das Produkt unimodularer ganzzahliger Matrizen wieder eine unimodulare ganzzahlige Matrix. Und wie bei allen Matrizen sind die Produkte assoziativ.

Mit

$$\mathbf{g} = m^j u^i_j \mathbf{b}_i + n^i \mathbf{b}_i$$

haben wir also eine Gruppe, die aus zwei grundsätzlich verschiedenen Operationen besteht: Drehspiegelungen, die durch die unimodularen ganzzahligen Matrizen u^i_j, und Verschiebungen, die durch ganze Zahlen wie n^i und m^j dargestellt werden.

Somit fassen wir den Plan, alle kristallografischen Gruppen in zwei Schritten aufzubauen: Zuerst nach allen möglichen Drehspiegelungen zu suchen, was die *Punktgruppen* ergibt, und dann die Verschiebungen hinzunehmen, um die *Bewegungsgruppen* als Erweiterungen der Punktgruppen zu konstruieren.

Schon bei den Punktgruppen ergibt sich aus der Ganzzahligkeit eine wichtige Folgerung: *In Kristallen kommen als Symmetrie erhaltende Drehwinkel nur π, $2\pi/3$, $\pi/2$, $\pi/3$ und ihre ganzzahligen Vielfachen vor. Die Kristallografen sprechen von 2-,3-,4- und 6-zähligen Drehachsen*, und damit sie die

Kristalle nicht vergessen, in denen überhaupt nicht gedreht werden darf, fügen sie die 1-zähligen Drehachsen hinzu. Dass es wirklich nur 1-,2-,3-,4- und 6-zählige Drehachsen gibt, aber keine 5- und 7-zähligen, erkennt man wie folgt:

Wir unterwerfen jede Matriz u^i_j einer Ähnlichkeitstransformation, so dass die Drehung senkrecht zum Einheitsvektor $\mathbf{e}_1$ erfolgt, und stellen sie in einem kartesischen System $\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \mathbf{e}_3$ dar:

$$\{u^i_j\} \to \begin{pmatrix} \pm 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos\phi & \sin\phi \\ 0 & -\sin\phi & \cos\phi \end{pmatrix}$$

Steht in der ersten Zeile $+1$, handelt es sich um eine reine Drehung. Dagegen kommt bei -1 eine Spiegelung hinzu.

Da bei Ähnlichkeitstransformationen die Spur erhalten bleibt, muss

$$\pm 1 + 2\cos\phi = t^i_i$$

eine ganze Zahl sein, weil rechts eine ganze Zahl steht. $2\cos\phi$ kann nur die ganzzahligen Werte zwischen $+2$ und -2 annehmen. Wir bekommen nacheinander alle möglichen Winkel:

$2\cos\phi = 2,$	d.h. $\cos\phi = 1$	also $\phi = 0$
$2\cos\phi = 1,$	d.h. $\cos\phi = 1/2$	also $\phi = \pm\pi/3$
$2\cos\phi = 0,$	d.h. $\cos\phi = 0$	also $\phi = \pm\pi/2$
$2\cos\phi = -1,$	d.h. $\cos\phi = -1/2$	also $\phi = \pm 2\pi/3$
$2\cos\phi = -2,$	d.h. $\cos\phi = -1$	also $\phi = \pm\pi$

2. Fundament: Die regulären Polyeder

Für die Gruppentheoretiker ist Gott die Gruppe mit den meisten Symmetrietransformationen. Wir können darum alle Punktgruppen erschließen, indem wir zuerst die symmetrischsten Einheitszellen konstruieren. Es sind die *regulären Polyeder*.

Die Eulersche Polyeder-Formel für Vielflächer vom Geschlechte Null [2] lautet:

$$E - K + F = 2$$

Erst die nulldimensionalen Ecken E, dann die eindimensionalen Kanten K und schließlich die zweidimensionalen Flächen F. Ein Beweis der Formel, der die Grundgedanken der Topologie witzig benutzt, findet sich bei R.Courant und H.Robbins: Was ist Mathematik, Springer, Berlin 1967.

[2] Es sind keine Löcher drin.

Die Polyeder-Formel gilt für alle Vielflächer, nicht nur für die symmetrischen. Symmetrie ergibt sich erst, wenn alle Flächen dieselbe Form, insbesondere dieselbe Zahl von begrenzenden Kanten und Ecken haben. Das liefert zwei Bedingungen

$$nF = 2K \quad \text{und} \quad rE = 2K$$

mit zwei natürlichen Zahlen n und r. Jede Fläche soll also durch n Kanten begrenzt werden. Ähnlich sollen von jeder Ecke r Kanten ausgehen. In den Gesamtzahlen ist zu berücksichtigen, dass jede Kante 2 Flächen begrenzt und 2 Enden hat.

Setzt man die zwei Symmetriebedingungen in die Polyeder-Formel ein, kommt

$$K = \frac{2nr}{2n + 2r - nr}$$

heraus. Auf der linken Seite steht K, eine natürliche Zahl. Dagegen wird der Nenner auf der rechten Seite negativ, wenn die natürlichen Zahlen $n \geq 2$ und $r \geq 2$ zu groß werden. Es gibt also nur wenige Lösungen.

$r = 2$	mit	$n = 2, 3, \ldots$	folgt	$K = n$	$E = n$	$F = 2$	Dieder
$r = 3$	mit	$n = 2$	folgt	$K = 3$	$E = 2$	$F = 3$	Dreikant
		$n = 3$		$K = 6$	$E = 4$	$F = 4$	Tetraeder
		$n = 4$		$K = 12$	$E = 8$	$F = 6$	Würfel
		$n = 5$		$K = 30$	$E = 20$	$F = 12$	Dodekaeder
$r = 4$	mit	$n = 2$	folgt	$K = 4$	$E = 2$	$F = 4$	Vierkant
		$n = 3$		$K = 12$	$E = 6$	$F = 8$	Oktaeder
$r = 5$	mit	$n = 2$	folgt	$K = 5$	$E = 2$	$F = 5$	Fünfkant
		$n = 3$		$K = 30$	$E = 12$	$F = 20$	Ikosaeder
$r \geq 6$	mit	$n = 2$	folgt	$K = r$	$E = 2$	$F = r$	r-kant

Dreikant, Vierkant und die anderen Kants können uns gestohlen bleiben, weil es eindimensionale Gebilde sind, die nicht einmal eine Fläche füllen können.

Dagegen kommen die Dieder bei Kristallen vor. Z.B. ist ein Dieder (Zweiflach) mit n=6 ein Sechseck, das Unter- und Oberseite besitzt. Das Gebilde ist als sechseckiges Prisma zu interpretieren. Wegen des 1.Fundaments kann es in Kristallen allerdings nur 2-, 3-, 4- und 6-eckige Dieder geben.

Die klassischen regulären Polyeder sind Tetraeder (Vierflach), Würfel (Sechsflach), Oktaeder (Achtflach), Dodekaeder (Zwölfflach) und Ikosaeder (Zwanzigflach). Dodekaeder und Ikosaeder fallen in der Kristallografie jedoch unter den Tisch. Das Dodekaeder besteht aus Fünfecken ($n = 5$), während das Ikosaeder aus Dreiecken besteht, von denen immer 5 an jeder Ecke zusammenstoßen ($r = 5$). Darum haben sie 5-zählige Drehachsen, was bei Kristallen wegen des 1.Fundaments verboten ist.