

Die strukturtheoretische Interpretation der Auswahlregeln

Autor(en): **Brandenberger, E.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Schweizerische mineralogische und petrographische Mitteilungen
= Bulletin suisse de minéralogie et pétrographie**

Band (Jahr): **8 (1928)**

Heft 2

PDF erstellt am: **24.09.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-9929>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Die strukturtheoretische Interpretation der Auswahlregeln

Von *E. Brandenberger* in Zürich

Die Entwicklung der Untersuchung fester Materie mit Röntgenstrahlen hat in dem Zeitpunkte, als an die Erforschung kompliziert gebauter Verbindungen geschritten wurde, mit aller Deutlichkeit die systematisch erschöpfende Anwendung der Strukturtheorie als für die Strukturanalyse unumgänglich notwendig erwiesen. Daraus aber ergibt sich für den Kristallographen die Aufgabe, den Inhalt der Strukturtheorie in eine Form zu kleiden, wie sie den direkten Forderungen des Röntgenographen entspricht. Zum Teil ist diese Neudarstellung der Theorie der Raumgruppen bereits unternommen worden; für andere Fragen, deren Beantwortung in der *SCHOENFLIESCHEN* Fassung nur implizit enthalten war, fehlt indessen eine direkt an die Strukturanalyse anschliessende Behandlung. Hierher gehört die Aufgabe der systematischen Darstellung der *Auswahlregeln* der 230 Raumsysteme, die trotz ihrer eminenten praktischen Bedeutung bis heute eine abschliessende Behandlung nicht erfahren hat. Unter Auswahlregeln verstehen wir dabei ganz allgemein die Beziehungen, die zwischen den geometrischen Eigenschaften einer Struktur und den mit der Intensität Null im Röntgendiagramm auftretenden Reflexen bestehen. Es ist diese Frage ein Ausschnitt aus einem weit allgemeineren Problem: nämlich den Zusammenhängen, die zwischen geometrischem Charakter einer Struktur und der Intensität der Röntgenreflexe überhaupt bestehen.

Es ist eine einfache Aufgabe, für irgend eine Struktur die Gesamtheit jener Ebenen anzugeben, die mit der Intensität Null reflektieren. Die umgekehrte Schlussweise ist die des Strukturanalytikers: Er kennt das Selektionsverhalten (oder wenigstens einen Teil desselben) und sucht hieraus die geometrischen Eigenschaften der Struktur zu erschliessen. Aus normalen Röntgendiagrammen lässt sich zumeist nur die Selektion innerhalb der niedrigen Ord-

nungen feststellen, so dass es oft den Anschein hat, als sei überhaupt keine Ebenenlage mit der Intensität Null vorhanden. Es muss indessen beim Ausbau neuer röntgenographischer Verfahren unbedingt eine grössere Sicherheit in der Abbildung der Reflexe höherer Ordnungen angestrebt werden.

Ein Röntgendiagramm mit vollständig durchgeführter Indizierung seiner Reflexe lässt die fehlenden Reflexe leicht feststellen und zu bestimmten Mannigfaltigkeiten von Reflexen zusammenfassen. Dabei hat man drei Fälle von Auswahlregeln zu unterscheiden: nämlich solche, die das ganze Indizesfeld umfassen (nach (hkl) integrale Auswahlregeln), gegenüber jenen, die nur Reflexe einer bestimmten Zone bzw. Ebenenserie betreffen (zonale bzw. serielle Auswahlregeln). Der Geltungsbereich einer Auswahlregel hinsichtlich der Lage der reflektierenden Ebene (hkl) lässt sich somit direkt experimentell bestimmen.

Vorerst soll der Fall der nach (hkl) integral gültigen Selektion und dessen strukturtheoretische Interpretation näher betrachtet werden. Wird irgend eine derartige Auswahl unter den Reflexen gefunden, so wird damit der geometrische Charakter der zu analysierenden Struktur in bestimmter Weise eingeschränkt. Sind zum Beispiel alle jene Reflexe (hkl) nicht vorhanden, für welche $h + k + l = \text{ungerade}$ ist, so folgt hieraus, dass zu einer jeden Partikel am Orte $[\mid mnp \mid]$ eine zweite am Orte $[\mid m + \frac{1}{2}n + \frac{1}{2}p + \frac{1}{2} \mid]$ gehören muss. Wenn dadurch auch in gewissem Sinne der „Gittertyp“ erschlossen ist, so ist die strukturtheoretische Diskussion damit noch keineswegs abgeschlossen. Es erhebt sich vielmehr die weitere Frage: Mit welchen Symmetrieoperationen hängt die relative Lage der Partikel zueinander zusammen? Über welchen Teilbereich des Kristallraumes hin ist die betreffende Verknüpfung von Teilchen miteinander vorhanden? Mit andern Worten: Es handelt sich darum, den Geltungsbereich der Auswahlregel hinsichtlich der Punktlagen der in Betracht kommenden Raumsysteme zu eruieren. Die allgemeine Untersuchung zeigt, dass folgende Fälle zu diskutieren sind:

1. Die Basisgruppe besteht aus einem homogenen Gitterkomplex:
 - a) die Selektion ist durch die Translationsgruppe bedingt.
 - b) die Selektion ist durch speziellen Charakter des Gitterkomplexes gegeben.
2. Die Basisgruppe besteht aus mehreren Gitterkomplexen:
 - a) und b) wie oben.

- c) Schliesslich ist der Fall möglich, dass je zwei gleiche Komplexe speziell zueinander liegen, und die Selektion dadurch zustande kommt (Kombination von Gitterkomplexen). Ist die Zahl der Atome im Elementarbereich beispielsweise 8, so wäre dieser Fall möglich, wenn zwei vierzählige Punktlagen besetzt sind, die sich zueinander in spezieller Lage befinden.

Ein Beispiel möge die vorhandene Mannigfaltigkeit von Fällen näher beleuchten. Für eine tetragonal holoedrisch kristallisierende Substanz sei Innenzentrierung festgestellt. Dann kommen wegen der innenzentrierten Translationsgruppe in Betracht die Raumsysteme $\mathfrak{D}_{ih}^{17} - \mathfrak{D}_{ih}^{20}$. Indessen existieren auch in den einfach primitiven Raumsystemen eine ganze Reihe von Ebenen, deren Punkte ebenfalls Gitterkomplexe mit Innenzentrierung bilden. Durch Gleit Spiegelung parallel (001) wird in \mathfrak{D}_{ih}^3 $[\mid mnp \mid]$ in $[\mid m + \frac{1}{2}n + \frac{1}{2}\bar{p} \mid]$ übergeführt; setzt man speziell $p = \frac{1}{4}$, so gehören $[\mid mn \frac{1}{4} \mid]$ und $[\mid m + \frac{1}{2}n + \frac{1}{2} \frac{3}{4} \mid]$ zusammen. Die Punkte der Ebene (001) $_{\frac{1}{4}, \frac{3}{4}}$ in \mathfrak{D}_{ih}^3 bilden also in der Tat innenzentrierte Gitterkomplexe. Die systematische Untersuchung zeigt, dass in 13 der 16 einfach primitiven Raumsystemen der tetragonalen Holoedrie Ebenen mit derartig gebauten Komplexen vorkommen. Ist nicht ein einziger Gitterkomplex vorhanden, so kommen einmal die bereits erwähnten Fälle in Betracht. Bei speziellem Charakter der Gitterkomplexe wäre es dann allerdings notwendig, dass alle besetzten Punktlagen der betreffenden Ebene angehören würden. Schliesslich ist die Kombination von gleichen, aber an sich beliebigen Komplexen zu betrachten: zu einer Punktlage am Orte $[\mid mnp \mid]$ würde dann eine gleichwertige an der Stelle $[\mid m + \frac{1}{2}n + \frac{1}{2}p + \frac{1}{2} \mid]$ gehören.

Nach den bisher gebrauchten Tabellen wurde auf Grund der Feststellung einer nach (hkl) integralen Regel direkt auf die Translationsgruppe geschlossen. Die vorstehenden Bemerkungen zeigen zur Genüge, inwiefern eine solche Interpretation von Auswahlregeln dieser Art völlig unberechtigt ist. Es ist vielmehr notwendig, alle erwähnten Möglichkeiten als vollständig gleich berechtigt in die Diskussion miteinzubeziehen. In dem erwähnten Beispiel ist erst dann der Schluss auf die mehrfach primitive Translationsgruppe sichergestellt, wenn alle Gitterkomplexe von speziellem Charakter in den 13 einfach primitiven Raumsystemen ausgeschlossen werden

können und eine Kombination von Gitterkomplexen ebenfalls ausser Betracht fällt.

In den von mir neu konstruierten Tabellen der kristallstrukturell wichtigen Auswahlregeln finden sich alle jene Örter angegeben, deren Punkte Gitterkomplexe bilden, deren Selektion mit derjenigen der mehrfach primitiven Translationsgruppen übereinstimmt. Es ist damit die Möglichkeit gegeben, an Hand dieser Tabellen die Diskussion der Translationsgruppe einer Struktur einwandfrei und vollständig durchzuführen. Die Diskussion kombinierter Gitterkomplexe hat parallel dazu zu erfolgen.

Auswahlregeln, die zonal oder serial gelten, sind für die Charakterisierung des Raumsystems wesentlich. Aber auch über die Bestimmung der Raumgruppe an Hand dieser Selektionseigenschaften geben die bisher gebrauchten Tabellen nicht das vollständige, strukturtheoretisch genügend fundierte Bild. Bei diesen Auswahlregeln ist vorerst der Geltungsbereich nach der Lage der reflektierenden Ebene festzustellen (es darf also nicht das Verhalten in den massgebenden Zonen und Ebenenserien allein betrachtet werden!); denn die Selektion innerhalb einer Zone oder Ebenenserie kann bedingt sein

1. durch den Charakter des Raumsystems,
2. durch die Translationsgruppe,
3. durch speziellen Charakter der Gitterkomplexe,
4. durch spezielle Kombinationen von Gitterkomplexen,
5. teilweise durch den Charakter des Raumsystems und teilweise durch speziellen Bau der Gitterkomplexe bzw. spezielle Kombinationskombinationen.

Die Fälle 2 bis 4 sind Selektionen, die nicht nur in der betreffenden Zone oder Ebenenserie, sondern im gesamten Indizesfeld vorhanden sind. Sie sind indessen in eine vollständige Diskussion der in einer Zone (Ebenenserie) überhaupt möglichen Auswahl unter den Reflexen einzuschliessen. In den neu konstruierten Tabellen wurde diese geschlossene Darstellung der Raumsystembestimmung durchgeführt, und die Untersuchung der Kriterien zur Raumgruppenbestimmung damit zum Abschluss gebracht. Auf die in mehrfach primitiven Raumsystemen möglichen Kombinationen von Auswahlregeln (Fall 5) soll hier nicht näher eingegangen werden.

Schliesslich erlauben Auswahlregeln unter Umständen eine Bestimmung der relativen Lage der Gitterkomplexe zu den Symmetrieelementen, mit andern Worten eine Bestimmung der Basiskoordi-

naten. Das war in den oben erwähnten Fällen ja bereits dann möglich, wenn die Selektion auf den speziellen Charakter des Gitterkomplexes zurückging, und dadurch die Punktlage auf bestimmte Ebenen oder Geraden oder Punkte beschränkt war. Auf Grund allgemeiner Untersuchungen über die Beziehungen zwischen Auswahlregeln und Symmetrieoperationen gelingt es, auch diese Selektion für die Strukturbestimmung zu verwerten und damit alle möglicherweise vorhandenen Auswahlregeln für die Strukturanalyse vollständig auszuschöpfen.

Es ist selbstverständlich, dass sich eine strukturtheoretisch einwandfreie Bestimmung von Translationsgruppe und Raumsystem erheblich umfangreicher gestalten muss, als das an Hand der bisher gebrauchten Tabellen der Fall war. Indessen garantiert nur der hier skizzierte Weg zwingende Eindeutigkeit der Resultate. Man kann sich natürlich fragen, ob es praktisch möglich sein wird, von der grossen Zahl in Betracht fallender Möglichkeiten alle bis auf eine auszuschliessen und dieselbe als eindeutig nachzuweisen; mit andern Worten: ob sich also der Geltungsbereich einer Auswahlregel hinsichtlich der Punktlage stets ermitteln lässt. Es scheint mir indessen in der Untersuchung der Selektionsverhältnisse unter verschiedenen Zustandsbedingungen sehr wohl ein Weg zu liegen, der eine direkte Bestimmung des Geltungsbereiches einer Auswahlregel hinsichtlich der Punktlage versprechen würde.

Eine eingehende Behandlung des Gegenstandes mit Erwähnung der zugehörigen Literatur findet sich bei E. Brandenberger und P. Niggli, *Zeitschr. f. Krist.* 68 (1928), 301; E. Brandenberger, *Zeitschr. f. Krist.* 68 (1928), 330.

Zürich, Mineralogisches Institut der Eidg. Technischen Hochschule, 7. Oktober 1928.