

1. Kristallographisches Rechnen ohne Computer

Peter G. Jones

TU Braunschweig

Institut für Anorganische und Analytische Chemie

Hagenring 30

38106 Braunschweig

E-Mail: p.jones@tu-bs.de

Literatur

Giacovazzo, *Fundamentals of Crystallography*; Dunitz, *X-Ray Analysis and the Structure of Organic Molecules*; Woolfson, *X-Ray Crystallography*.

Viele der hier vorgestellten Ergebnisse sind dem Buch von Giacovazzo entnommen. Das Buch ist hervorragend, wurde aber von einem mathematisch sehr begabten Autor geschrieben. Hier wird versucht, für mathematisch weniger begabte Leser eingehendere Erklärungen der Prinzipien zu geben. Als Voraussetzung sollten dem Leser die Begriffe *Matrix* und *Matrixprodukt* geläufig sein.

Einführung

Jeden Tag sitzt man am Computer und läßt sich Strukturdimensionen wie z.B. Zellvolumen, Bindungslängen und –winkel berechnen, ohne zu sehen, wie das gemacht wird. Einige Standardwerke der Mathematik beschreiben die Methoden für den Fall orthogonaler Achsen – was aber in der RSA nicht allgemein zutrifft.

Erinnern wir uns daran, wie ein Koordinatensystem funktioniert. Ein Vektor \mathbf{r} , bezogen auf die drei Achsen $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ (Matrix \mathbf{A}) ist definiert anhand seiner Koordinaten x, y, z (Matrix \mathbf{X}): $\mathbf{r} = x\mathbf{a} + y\mathbf{b} + z\mathbf{c}$, oder als Matrixgleichung $\mathbf{r} = \mathbf{X}^T \mathbf{A}$.^[1]

Skalarprodukt

Der Skalarprodukt^[2] zweier Vektoren \mathbf{r}_1 und \mathbf{r}_2 ist

$$\begin{aligned} \mathbf{r}_1 \cdot \mathbf{r}_2 &= (x_1 \mathbf{a} + y_1 \mathbf{b} + z_1 \mathbf{c}) \cdot (x_2 \mathbf{a} + y_2 \mathbf{b} + z_2 \mathbf{c}) \\ &= x_1 x_2 a^2 + y_1 y_2 b^2 + z_1 z_2 c^2 + (x_1 y_2 + x_2 y_1) ab \cos \gamma + (x_1 z_2 + x_2 z_1) ac \cos \beta + (y_1 z_2 + y_2 z_1) \cos \alpha \end{aligned}$$

oder als Matrix

$$\mathbf{r}_1 \cdot \mathbf{r}_2 = (x_1 \ y_1 \ z_1) \begin{pmatrix} \mathbf{a} \cdot \mathbf{a} & \mathbf{a} \cdot \mathbf{b} & \mathbf{a} \cdot \mathbf{c} \\ \mathbf{b} \cdot \mathbf{a} & \mathbf{b} \cdot \mathbf{b} & \mathbf{b} \cdot \mathbf{c} \\ \mathbf{c} \cdot \mathbf{a} & \mathbf{c} \cdot \mathbf{b} & \mathbf{c} \cdot \mathbf{c} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_2 \\ y_2 \\ z_2 \end{pmatrix} = (\mathbf{X}_1)^T \mathbf{G} \mathbf{X}_2 \quad [1]$$

[1] Hochgestelltes „T“ bedeutet *transponiert* (Zeilen und Spalten vertauscht); rein formal muß das hier erfolgen, weil die \mathbf{X} - und \mathbf{A} -Matrizen als Spaltenmatrizen definiert sind (transponiert zu Reihenmatrizen). Welche Dimensionen haben die Matrizen \mathbf{X} , \mathbf{A} , \mathbf{r} ?

[2] Definiert als $\mathbf{r}_1 \cdot \mathbf{r}_2 = r_1 r_2 \cos \theta$; θ ist der Winkel zwischen den Vektoren und r_1, r_2 sind die Beträge der Vektoren (auch geschrieben $|\mathbf{r}_1|, |\mathbf{r}_2|$).

Der metrische Tensor

In der letzten Gleichung ist \mathbf{G} der *metrische Tensor*, mit ausmultiplizierten Skalarprodukten

$$\mathbf{G} = \begin{pmatrix} a^2 & ab \cos \gamma & ac \cos \beta \\ ab \cos \gamma & b^2 & bc \cos \alpha \\ ac \cos \beta & bc \cos \alpha & c^2 \end{pmatrix}$$

Seine Determinante $\det(\mathbf{G})$ ist gegeben durch

$$\det(\mathbf{G}) = a^2 b^2 c^2 (1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma)$$

und ist gleich V^2 (V ist das Volumen der Elementarzelle); Beweis s.u.!

Der Betrag eines Vektors

Den Betrag r eines Vektors \mathbf{r} ($r^2 = \mathbf{r} \cdot \mathbf{r}$) bekommt man, wenn man $\mathbf{r}_1 = \mathbf{r}_2 = \mathbf{r}$ setzt;

$$\mathbf{r} \cdot \mathbf{r} = (\mathbf{X})^T \mathbf{G} \mathbf{X} = x^2 a^2 + y^2 b^2 + z^2 c^2 + 2xyab \cos \gamma + 2xzac \cos \beta + 2yzbc \cos \alpha$$

Bindungslängen und -winkel

Den Abstand d zwischen zwei Atomen auf x_1, y_1, z_1 und x_2, y_2, z_2 bekommt man, wenn man als „Gedankenexperiment“ den interatomaren Vektor so verschiebt, daß x_1, y_1, z_1 auf den Ursprung kommt. Setzen wir $\Delta_1 = a(x_1 - x_2)$, $\Delta_2 = b(y_1 - y_2)$, $\Delta_3 = c(z_1 - z_2)$, so ergibt sich aus der letzten Gleichung

$$d^2 = \Delta_1^2 + \Delta_2^2 + \Delta_3^2 + 2\Delta_1 \Delta_2 \cos \gamma + 2\Delta_1 \Delta_3 \cos \beta + 2\Delta_2 \Delta_3 \cos \alpha$$

Der Winkel θ zwischen zwei Vektoren (Bindungen !) ergibt sich aus dem Skalarprodukt:

$$\cos \theta = (\mathbf{X}_1)^T \mathbf{G} \mathbf{X}_2 / (r_1 r_2)$$

Es geht natürlich auch mit der klassischen Cosinus-Regel für das Dreieck ABC:

$$\cos \beta = \{(BA)^2 + (BC)^2 - (AC)^2\} / 2(BA)(BC).$$

Vektorprodukt

Das Vektorprodukt ^[3] zweier Vektoren \mathbf{r}_2 und \mathbf{r}_3 ^[4] ist

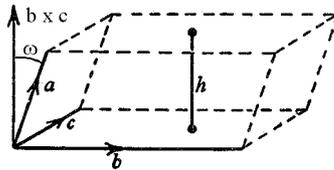
$$\mathbf{r}_2 \times \mathbf{r}_3 = (x_2 \mathbf{a} + y_2 \mathbf{b} + z_2 \mathbf{c}) \times (x_3 \mathbf{a} + y_3 \mathbf{b} + z_3 \mathbf{c}) = (x_2 y_3 - x_3 y_2) \mathbf{a} \times \mathbf{b} + (y_2 z_3 - y_3 z_2) \mathbf{b} \times \mathbf{c} + (z_2 x_3 - z_3 x_2) \mathbf{c} \times \mathbf{a}$$

[3] Definition: Das Vektorprodukt zwischen \mathbf{r}_1 und \mathbf{r}_2 (Symbol $\mathbf{r}_1 \wedge \mathbf{r}_2$ oder $\mathbf{r}_1 \times \mathbf{r}_2$) ist definiert als der Vektor mit Betrag $r_1 r_2 \sin \theta$ und Richtung senkrecht auf der Ebene von \mathbf{r}_1 und \mathbf{r}_2 (im Sinne eines rechtshändigen Achsensystems). Die Fläche des Parallelogramms, das durch \mathbf{r}_1 und \mathbf{r}_2 aufgespannt ist, ist auch gleich $r_1 r_2 \sin \theta$; weshalb das Vektorprodukt auch *Flächenvektor* heißt. Es gilt $\mathbf{r}_1 \times \mathbf{r}_2 = -(\mathbf{r}_2 \times \mathbf{r}_1)$ sowie $\mathbf{r} \times \mathbf{r} = \mathbf{0}$.

[4] Gleich kommt bei den Tripelprodukten der Vektor \mathbf{r}_1 dazu!

Tripelprodukt

Das Volumen eines Parallelepipeds (z.B. einer Elementarzelle), das durch die Vektoren $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ definiert ist, ist gegeben durch die Basisfläche $S (= |\mathbf{b} \times \mathbf{c}|)$ mal der senkrechten Höhe h . Ist ω der Winkel zwischen \mathbf{a} und dem Vektorprodukt (definiert senkrecht auf die bc -Ebene), so ist $h = |\mathbf{a}| \cos \omega$ und das Volumen $V = |\mathbf{a}| S \cos \omega = \mathbf{a} \cdot (\mathbf{b} \times \mathbf{c})$, das *skalare Tripelprodukt* der drei Vektoren. Das Ergebnis bleibt bei zyklischer Permutation von \mathbf{a} , \mathbf{b} und \mathbf{c} unverändert (und bei nicht-zyklischer Permutation ... ?).



Für drei Vektoren $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3$ mit Koordinaten x_1, y_1, z_1 usw.:

$$\mathbf{r}_1 \cdot (\mathbf{r}_2 \times \mathbf{r}_3) = V \det \begin{pmatrix} x_1 & y_1 & z_1 \\ x_2 & y_2 & z_2 \\ x_3 & y_3 & z_3 \end{pmatrix}$$

(warum?). Analog bekommen wir für ein transformiertes Achsensystem $V' = \mathbf{a}' \cdot (\mathbf{b}' \times \mathbf{c}') = V \det \mathbf{M}$, wobei \mathbf{M} die Transformationsmatrix ist.

Das reziproke Gitter

Das reziproke Gitter, mit Achsen $\mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*, \mathbf{c}^*$ kann anhand von Skalarprodukten definiert werden. Die Bedingungen sind:

$$\mathbf{a}^* \cdot \mathbf{b} = \mathbf{a}^* \cdot \mathbf{c} = \mathbf{b}^* \cdot \mathbf{a} = \mathbf{b}^* \cdot \mathbf{c} = \mathbf{c}^* \cdot \mathbf{a} = \mathbf{c}^* \cdot \mathbf{b} = 0$$

d.h. \mathbf{a}^* ist senkrecht auf die bc -Ebene usw., und

$$\mathbf{a}^* \cdot \mathbf{a} = \mathbf{b}^* \cdot \mathbf{b} = \mathbf{c}^* \cdot \mathbf{c} = 1$$

was die Beträge der reziproken Achsen fixiert.

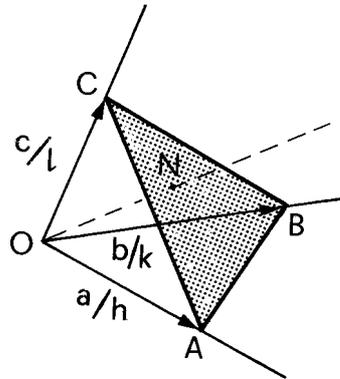
Ist \mathbf{a}^* senkrecht auf der bc -Ebene, so ist $\mathbf{a}^* = p(\mathbf{b} \times \mathbf{c})$; die Konstante p erhalten wir durch die Bildung des Skalarprodukts mit \mathbf{a} :

$$\mathbf{a} \cdot \mathbf{a}^* = 1 = p \mathbf{a} \cdot (\mathbf{b} \times \mathbf{c}) = pV; p = 1/V.$$

so daß $a^* = (bc/V) \sin \alpha$ usw. (Definition Vektorprodukt!).

Gitterebenen

Für eine Ebenenschar (hkl) betrachten wir den reziproken Vektor $\mathbf{r}_H^* = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*$ (s. Abb.; die gezeichnete Ebene ist diejenige, die dem Ursprung am nächsten liegt).



Die Vektoren $(O \rightarrow A)$, $(O \rightarrow B)$ bzw. $(O \rightarrow C)$ sind gleich \mathbf{a}/h , \mathbf{b}/k bzw. \mathbf{c}/l . Es folgt durch Vektoraddition

$$(\mathbf{B} \rightarrow \mathbf{A}) = \mathbf{b}/k - \mathbf{a}/h, (\mathbf{C} \rightarrow \mathbf{A}) = \mathbf{c}/l - \mathbf{a}/h \text{ und } (\mathbf{C} \rightarrow \mathbf{B}) = \mathbf{c}/l - \mathbf{b}/k.$$

Das Skalarprodukt

$$\mathbf{r}_H^* \cdot (\mathbf{B} \rightarrow \mathbf{A}) = (h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*) \cdot (\mathbf{b}/k - \mathbf{a}/h) = 0$$

weil die Produkte $\mathbf{a} \cdot \mathbf{a}^*$ und $\mathbf{b} \cdot \mathbf{b}^*$ gleich 1 und alle anderen gleich Null sind. Analog gilt $\mathbf{r}_H^* \cdot (\mathbf{C} \rightarrow \mathbf{A}) = \mathbf{r}_H^* \cdot (\mathbf{C} \rightarrow \mathbf{B}) = 0$. Der Vektor \mathbf{r}_H^* ist also senkrecht auf zwei (eigentlich drei!) Linien in der (hkl) -Ebene und somit senkrecht zur Ebene selbst.

Wie lang ist \mathbf{r}_H^* ? Der Ebenenabstand im direkten Raum sei d_H , die Länge der Normalen $(O \rightarrow N)$ vom Ursprung zur Ebene. Die Länge wiederum ist gleich der Projektion von z.B. \mathbf{a}/h auf die Richtung $(O \rightarrow N)$, die aber auch die Richtung von \mathbf{r}_H^* ist (s.o.). Es gilt also [5]

$$d_H = (\mathbf{a}/h) \cdot (\mathbf{r}_H^* / |\mathbf{r}_H^*|) = 1/|\mathbf{r}_H^*|$$

also ist die Länge von \mathbf{r}_H^* gleich dem Kehrwert des Ebenenabstands.

Auch das reziproke Gitter hat einen metrischen Tensor

$$\mathbf{G}^* = \begin{pmatrix} a^{*2} & a^*b^*\cos\gamma^* & a^*c^*\cos\beta^* \\ a^*b^*\cos\gamma^* & b^{*2} & b^*c^*\cos\alpha^* \\ a^*c^*\cos\beta^* & b^*c^*\cos\alpha^* & c^{*2} \end{pmatrix} = (\mathbf{G})^{-1} \quad [6]$$

[5] Die Projektion eines Vektors \mathbf{v} auf einen beliebigen Vektor \mathbf{r} ist gleich $|\mathbf{v}| \cos \theta$, wobei θ der Winkel zwischen \mathbf{v} und \mathbf{r} ist (Skalarprodukt!). Ist der Einheitsvektor der neuen Richtung $\mathbf{i} (= \mathbf{r}/|\mathbf{r}|)$, so ist die Projektion gleich $\mathbf{v} \cdot \mathbf{i}$.

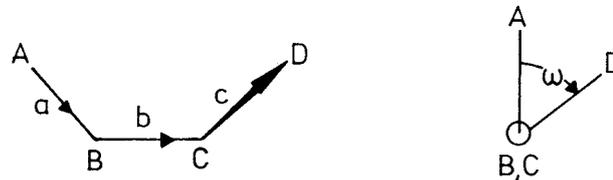
(ein Ergebnis, das hier ohne Beweis vorgestellt wird). Durch Analogie zum direkten Gitter (S. 2) erfolgt

$$\mathbf{r}^{*2} = (\mathbf{X}^*)^T \mathbf{G} \mathbf{X}^* \quad \text{und}$$

$$d_H = (h^2 a^{*2} + k^2 b^{*2} + l^2 c^{*2} + 2hka^* b^* \cos \gamma^* + 2hla^* c^* \cos \beta^* + 2klb^* c^* \cos \alpha^*)^{-1/2}$$

Torsionswinkel

Für vier Atome ABCD wird der Torsionswinkel $\omega(ABCD)$ wie in der Abbildung definiert; er ist der Winkel zwischen den Normalen zu den Ebenen ABC und BCD. In den Standardtexten werden die Vektoren $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ und die Winkel γ (zwischen \mathbf{a} und \mathbf{b}) und α (zwischen \mathbf{b} und \mathbf{c}) genannt, was alles nichts mit den Gitterkonstanten derselben Symbole zu tun hat (!!). Der Grund ist eine Analogie zwischen beiden Systemen; man verschiebt den Vektor (B→C), so daß B auf A kommt, und auch (C→D) so daß C auf A kommt; die drei Vektoren $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ definieren dann eine „Zelle“ mit Ursprung auf A.



Die Vektorprodukte $\mathbf{a} \times \mathbf{b}$ bzw. $\mathbf{b} \times \mathbf{c}$ sind definitionsgemäß senkrecht zu den Ebenen ABC bzw. BCD. Somit (vgl. Bindungswinkel) ergibt sich ω :

$$\cos \omega = (\mathbf{a} \times \mathbf{b}) \cdot (\mathbf{b} \times \mathbf{c}) / |(\mathbf{a} \times \mathbf{b})| |(\mathbf{b} \times \mathbf{c})| = (\mathbf{a} \times \mathbf{b}) \cdot (\mathbf{b} \times \mathbf{c}) / ab^2c \sin \alpha \sin \gamma$$

(Definition Vektorprodukt). Nach dem Standardergebnis $(\mathbf{a} \times \mathbf{b}) \cdot (\mathbf{b} \times \mathbf{c}) = (\mathbf{a} \cdot \mathbf{b})(\mathbf{b} \cdot \mathbf{c}) - (\mathbf{a} \cdot \mathbf{c})(\mathbf{b} \cdot \mathbf{b})$ erhalten wir

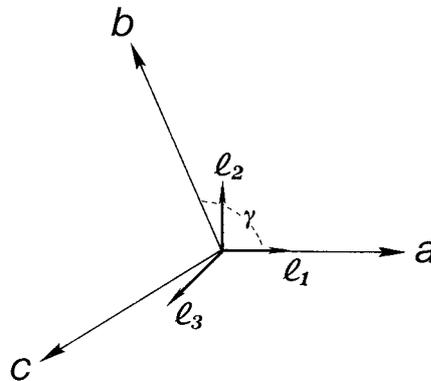
$$\cos \omega = \{(ab \cos \gamma)(bc \cos \alpha) - (ac \cos \beta)(b^2)\} / ab^2c \sin \alpha \sin \gamma = (\cos \alpha \cos \gamma - \cos \beta) / \sin \alpha \sin \gamma$$

Das Vorzeichen ergibt sich aus dem Tripelprodukt (Zellvolumen).

[6] Hochgestelltes „-1“ bedeutet *invertiert*; für eine beliebige (quadratische) Matrix \mathbf{M} gilt $\mathbf{M}\mathbf{M}^{-1} = \mathbf{I}$, der Einheitsmatrix mit Diagonalelementen 1, allen anderen 0. Es ist nicht trivial, Matrizen zu invertieren!

Orthonormale Achsen

Für viele Zwecke ist es bequemer, mit orthonormalen Achsen (alle Achsenlängen 1, alle Winkel 90°) zu arbeiten. Bei kristallographischen Achsen $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ (Spaltenmatrix \mathbf{A}) und orthonormalen Achsen $\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \mathbf{e}_3$ (Spaltenmatrix \mathbf{E}) muß gelten $\mathbf{E} = \mathbf{M}\mathbf{A}$ und $\mathbf{A} = \mathbf{M}^{-1}\mathbf{E}$, wo \mathbf{M} die Transformationsmatrix ist.



Es gibt unendlich viele Möglichkeiten, ein orthonormales Achsensystem aufzustellen. Wählen wir nun (Abb.) \mathbf{e}_1 entlang \mathbf{a} , \mathbf{e}_2 senkrecht auf \mathbf{a} in der ab -Ebene sowie \mathbf{e}_3 senkrecht auf \mathbf{e}_1 und \mathbf{e}_2 (und somit parallel zu \mathbf{c}^*). Die Einheitsvektoren $\mathbf{a}/|\mathbf{a}|$, $\mathbf{b}/|\mathbf{b}|$ und $\mathbf{c}/|\mathbf{c}|$ sind auf $\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \mathbf{e}_3$ bezogen durch

$$\begin{pmatrix} \mathbf{a}/|\mathbf{a}| \\ \mathbf{b}/|\mathbf{b}| \\ \mathbf{c}/|\mathbf{c}| \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} l_1 & l_2 & l_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \\ n_1 & n_2 & n_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{e}_1 \\ \mathbf{e}_2 \\ \mathbf{e}_3 \end{pmatrix}$$

gegeben, wobei (l_1, l_2, l_3) usw. die *Richtungscosinusse* von $\mathbf{a}/|\mathbf{a}|$, $\mathbf{b}/|\mathbf{b}|$ und $\mathbf{c}/|\mathbf{c}|$ in \mathbf{E} sind (Cosinusse der Winkel zwischen $\mathbf{a}/|\mathbf{a}|$ usw. und die \mathbf{E} -Achsen). Es ergibt sich direkt aus der Abb. (m_1 ist die Projektion von $\mathbf{b}/|\mathbf{b}|$ auf \mathbf{e}_1 usw.):

$$l_1 = 1, l_2 = 0, l_3 = 0, m_1 = \cos \gamma, m_2 = \sin \gamma, m_3 = 0, n_1 = \cos \beta$$

Da aber

$$\cos \alpha = \sum_i m_i n_i = \cos \gamma \cos \beta + n_2 \sin \gamma \quad [7]$$

folgt (weil $\cos \alpha^* = (\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha) / \sin \beta \sin \gamma$, Definition der reziproken Gitterkonstante)

$$n_2 = (\cos \alpha - \cos \beta \cos \gamma) / \sin \gamma = -\sin \beta \cos \alpha^*$$

Schließlich, aus dem Standardergebnis für Richtungscosinusse ($\sum_i l_i^2 = \sum_i m_i^2 = \sum_i n_i^2 = 1$ (Länge eines Einheitsvektors, vgl. Aufgabe 1)

$$n_3 = \sin \beta \sin \alpha^* = 1/cc^*$$

[7] Standardergebnis für den Winkel zwischen zwei Einheitsvektoren (hier $\mathbf{b}/|\mathbf{b}|$ und $\mathbf{c}/|\mathbf{c}|$).

Wir haben also

$$\begin{pmatrix} \mathbf{a}/|\mathbf{a}| \\ \mathbf{b}/|\mathbf{b}| \\ \mathbf{c}/|\mathbf{c}| \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ \cos \gamma & \sin \gamma & 0 \\ \cos \beta & -\sin \beta \cos \alpha^* & 1/cc^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{e}_1 \\ \mathbf{e}_2 \\ \mathbf{e}_3 \end{pmatrix}$$

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} \mathbf{a} \\ \mathbf{b} \\ \mathbf{c} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ b \cos \gamma & b \sin \gamma & 0 \\ c \cos \beta & -c \sin \beta \cos \alpha^* & 1/c^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{e}_1 \\ \mathbf{e}_2 \\ \mathbf{e}_3 \end{pmatrix} = \mathbf{M}^{-1} \mathbf{E}$$

Invertieren wir \mathbf{M}^{-1} (nicht ganz trivial!), so erhalten wir für $\mathbf{E} = \mathbf{M}\mathbf{A}$

$$\mathbf{M} = \begin{pmatrix} 1/a & 0 & 0 \\ -\cos \gamma / (a \sin \gamma) & 1/(b \sin \gamma) & 0 \\ a^* \cos \beta^* & b^* \cos \alpha^* & c^* \end{pmatrix}$$

Prinzipiell wäre es möglich, alle molekularen Dimensionen anhand von Orthogonalkoordinaten zu berechnen; es gäbe allerdings Probleme bei der Berücksichtigung kristallographischer Symmetrie.

Die metrische Matrix \mathbf{G}' eines transformierten Achsensystems \mathbf{A}' ist gegeben durch $\mathbf{G}' = \mathbf{M}\mathbf{G}(\mathbf{M})^T$, oder $\mathbf{G} = \mathbf{M}^{-1}\mathbf{G}'(\mathbf{M}^{-1})^T$ (Standardergebnis). Bei orthonormalen Achsen gilt aber $\mathbf{G}' = \mathbf{I}$, also $\mathbf{G} = \mathbf{M}^{-1}(\mathbf{M}^{-1})^T$ für eine beliebige Orthonormalisierungsmatrix.

Dieses Ergebnis führt von der Matrix \mathbf{M} zum Volumen der Zelle. Aus der Formel für das Tripelprodukt (s.o.), unter Berücksichtigung der kristallographischen Zelle als eine Transformation der orthonormalen Zelle:

$$V = \mathbf{a} \cdot (\mathbf{b} \times \mathbf{c}) = V_c \det(\mathbf{M}^{-1}) = \det(\mathbf{M}^{-1})$$

Schließlich gilt $\det(\mathbf{G}) = \det\{\mathbf{M}^{-1}(\mathbf{M}^{-1})^T\} = V^2$,^[8] also der Beweis des oben (S. 2) ohne Beweis angegebenen Ergebnisses.

[8] Standardergebnis: für eine beliebige quadratische Matrix \mathbf{M} gilt $\det(\mathbf{M}) = \det(\mathbf{M}^T)$.

Aufgabe 1. In einer orthorhombischen Zelle mit $a = 5$, $b = 10$, $c = 20$ Å liegen die Atome A auf 0.1, 0.1, 0.1 und B auf 0.05, 0.15, 0.15. Berechnen Sie durch klassische Geometrie die Bindungslänge A-B.

Aufgabe 2. In einer monoklinen Zelle mit $a = 9.9933$, $b = 23.917$, $c = 15.180$ Å, $\beta = 95.56^\circ$ liegen die Atome Au auf 0.33863, 0.30980, 0.58099; P1 auf 0.24277, 0.28317, 0.71103; P2 auf 0.21510, 0.39536, 0.56803.

(i) Berechnen Sie die Bindungslängen Au-P1 und Au-P2 sowie den Bindungswinkel P1-Au-P2. (ii) Berechnen Sie die orthonormalen Koordinaten der drei Atome und anschließend durch klassische Geometrie die Bindungslängen. [9]

Aufgabe 3 (ursprüngliche Version: Dr. M. Bolte, Univ. Frankfurt). Sie bestimmen eine Struktur in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit Gitterkonstanten $a = 4.902$, $b = 12.345$, $c = 7.213$ Å, $\beta = 104.56^\circ$ (Zelle I). Von derselben Substanz finden Sie in der Datenbank eine Struktur in $P2_1/n$ mit $a = 4.900$, $b = 12.350$, $c = 7.633$ Å, $\beta = 113.86^\circ$ (Zelle II).

(i) Haben Sie ein neues Polymorph der Struktur entdeckt? Überprüfen Sie graphisch, ob sich diese Zellen ineinander überführen lassen, indem Sie maßstabgerecht einen 2×2 -Block der ac -Ebene der Zelle I zeichnen. Paßt die Zelle II in Ihr Diagramm? Zeichnen Sie in jeder Zelle I ein Stammatom (in jeder Zelle an der gleichen Stelle) sowie das durch die c -Gleitspiegelebene äquivalente Atom. Sind diese Atome über die n -Gleitspiegelebene der Zelle II verwandt? Wie ist die Umorientierungsmatrix \mathbf{M} von Zelle I zu Zelle II, und welchen Wert hat $\det(\mathbf{M})$? Wie ist das Matrixprodukt \mathbf{M}^2 ? Welche Matrix bekommen Sie durch eine Kombination von \mathbf{M} und anschließender 180° -Drehung um die \mathbf{b} -Achse?

(ii) Berechnen Sie die Gitterkonstanten der Zelle II aus denen der Zelle I (a) geometrisch (jedoch nicht mittels Ausmessen!) (b) durch die Matrixgleichung $\mathbf{G}' = \mathbf{M}\mathbf{G}(\mathbf{M})^T$.

(iii) (a) Berechnen Sie die Gitterkonstanten der reziproken Zellen I^* und II^* [Regeln für monokline Zellen: $\beta^* = 180 - \beta$, $b^* = 1/b$, $a^* = 1/(a \sin \beta)$, $c^* = 1/(c \sin \beta)$]. Ist $a^*(I^*) = a^*(II^*)$? Ist $c^*(I^*) = c^*(II^*)$? (b) Zeichnen Sie maßstabgerecht einige Zellen I^* (etwa einen 4×4 -Block, Ursprung in der Mitte) in der $h0l$ -Projektion. Indexieren Sie die reziproken Gitterpunkte. Tragen Sie in dasselbe Diagramm die a^* - und c^* -Achsen der Zelle II^* ein, und indexieren Sie die Gitterpunkte entsprechend dieser Zelle. Welche Umorientierungsmatrix transformiert Zelle I^* zu Zelle II^* ? Welche Umorientierungsmatrix transformiert die Reflexindizes der Zelle I^* zu denen der Zelle II^* ? Welche Reflexe sind systematisch ausgelöscht?

[9] Dunitz kommentiert: Die Erfahrung zeigt, daß per Hand berechnete Ergebnisse unzuverlässig sein können; es ist besser, die Methode zu programmieren. Hat er recht?

Aufgabe 4. In einer orthorhombischen Zelle mit $a = 36.837$, $b = 10.5429$, $c = 11.5357$ Å liegen folgende vier Atome:

C1	0.18430	0.3496	0.5751
C2	0.14452	0.3199	0.5552
C3	0.13395	0.3534	0.4309
C4	0.13756	0.4958	0.4085

Berechnen Sie den Torsionswinkel C1-C2-C3-C4. (Hinweis: man wechsle zuerst auf orthonormale Koordinaten und setze das Atom C1 auf den Ursprung).