

–70°C und –260°C wurden Aufnahmen im Temperaturabstand von ca. 10 Grad gemacht. Zwischen –90°C und –140°C (hier hatten Post und Mitarbeiter eine Anomalie des Parameters a festgestellt) wurde im Abstand von etwa 5 Grad gemessen. Bei jeder Temperatur wurden mehrere Aufnahmen gemacht.

Für die Berechnung der Gitterparameter wurden nur Reflexe mit $\theta > 60^\circ$ berücksichtigt. Es sind dies die acht Reflexe $315\alpha_1$; $410\alpha_1$; $118\alpha_1$; $323\alpha_1$; $412\alpha_1$; $405\alpha_1$; $316\alpha_1$ und $218\alpha_1$ (siehe Fig. 1). Das Ergebnis ist in Fig. 2 und Fig. 3 dargestellt.

Die Werte der Gitterparameter in Tabelle 4 sind aus den Kurven der Fig. 2 und Fig. 3 interpoliert worden. Der relative Fehler sowohl des Parameters a als auch c beträgt maximal 1×10^{-4} .

Tabelle 4. *Gitterparameter und Ausdehnungskoeffizienten von Eis I bei tiefen Temperaturen*

| Temperatur | a | α_a | c | α_c |
|------------|----------|--------------------|----------|--------------------|
| –80°C | 4,5108 Å | $51 \cdot 10^{-6}$ | 7,3438 Å | $53 \cdot 10^{-6}$ |
| –100 | 4,5062 | $41 \cdot 10^{-6}$ | 7,3360 | $42 \cdot 10^{-6}$ |
| –120 | 4,5025 | $28 \cdot 10^{-6}$ | 7,3298 | $25 \cdot 10^{-6}$ |
| –140 | 4,5000 | $14 \cdot 10^{-6}$ | 7,3261 | $14 \cdot 10^{-6}$ |
| –160 | 4,4987 | $9 \cdot 10^{-6}$ | 7,3240 | $10 \cdot 10^{-6}$ |
| –180 | 4,4979 | $5 \cdot 10^{-6}$ | 7,3225 | $7 \cdot 10^{-6}$ |
| –200 | 4,4974 | $3 \cdot 10^{-6}$ | 7,3215 | $5 \cdot 10^{-6}$ |
| –220 | 4,4971 | $2 \cdot 10^{-6}$ | 7,3208 | $4 \cdot 10^{-6}$ |
| –240 | 4,4969 | $1 \cdot 10^{-6}$ | 7,3202 | $3 \cdot 10^{-6}$ |
| –260 | 4,4968 | | 7,3198 | |

Diskussion

Das Ergebnis der Arbeit stimmt im allgemeinen mit den Werten von La Placa und Post und den direkten Messungen der Ausdehnungskoeffizienten (Jacob & Erk, 1929) überein. Von den älteren Messungen (siehe

Tabelle 1) ist eine solche Übereinstimmung nur mit den Werten von Megaw festzustellen. Trotz besonders sorgfältiger Messungen im Temperaturbereich zwischen –100°C und –130°C konnte die von La Placa & Post hier beobachtete Anomalie des Parameters a nicht bestätigt werden. Ein messbarer Unterschied zwischen den Ausdehnungskoeffizienten α_a und α_c wurde nicht gefunden. Das Achsenverhältnis c/a ist temperaturunabhängig und erreicht auch bei tiefen Temperaturen den Idealwert 1,633 nicht. Sein Wert ist: $c/a = 1,6280 \pm 0,0002$. Das kann bedeuten, dass die O–O Abstände parallel zur c -Achse geringer sind als in anderen Richtungen und die Tetraederwinkel geringfügig (etwa um $0,05^\circ$) vom Idealwert abweichen. Da bezüglich der Bindungsrichtungen an den O-Atomen Spiegelsymmetrie herrscht, besteht nach Brill (1962a,b) für die Richtigkeit einer solchen Annahme eine gewisse Wahrscheinlichkeit, weil dabei Anordnungen entstehen können, die die Bindung parallel zur c -Achse leicht verstärken.

Literatur

- BRILL, R., KLIPPING, G. & TIPPE, A. (1967). In Vorbereitung.
- BRILL, R. (1962a). *Angew. Chem.* **74**, 895.
- BRILL, R. (1962b). *Angew. Chem.*, intern. Edit. **1**, 563.
- DANTEL, G. (1962). *Z. Phys.* **166**, 115.
- DIETRICH, H. (1961). *Z. Kristallogr.* **115**, 470.
- JACOB, M. & ERK, S. (1929). *Wiss. Abh. Phys. Techn. Reichsanst.* **12**, 302.
- KLIPPING, G. (1962). *Kältetechnik*, **13**, 250.
- LA PLACA, S. & POST, B. (1960). *Acta Cryst.* **13**, 503.
- LONSDALE, K. (1958). *Proc. Roy. Soc. A*, **247**, 424.
- POWELL, G. (1958). *Proc. Roy. Soc. A*, **247**, 464.
- STRAUMANIS, M. E. (1936). *Z. Phys.* **98**, 461.

Acta Cryst. (1967). **23**, 345

Bestimmung von Gitterparameteränderungen ($\Delta a/a$) mit einer differentiellen, diffraktometrischen Methode

VON H. SYHRE UND M. SCHENK

Deutsche Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Zentralinstitut für Kernforschung Rossendorf, Abteilung Festkörperphysik, 8051 Dresden, Postfach 19, Deutschland

(Eingegangen am 30. Dezember 1966)

New differential diffractometric methods for the precision measurement of relative changes of lattice constants are reported. These methods are especially advantageous in the case of investigations at high or low temperatures. The measurement error $\Delta a/a$ is ca. $\pm 2 \times 10^{-6}$. The recovery of the lattice parameters of cold-worked molybdenum in the temperature region of 20–700°C is given as an example of possible applications.

Einleitung

In zahlreichen Fällen, in denen Gitterparameter verschiedener Substanzen bestimmt werden, interessiert

nur die relative Änderung des Gitterparameters, z.B. bei der Untersuchung von Gitterparameteränderungen durch Dotierung und Legierung oder durch Kristallbaufehler. Die zu bestimmenden Gitterparameterän-

derungen sind zum Teil sehr gering (bis zu 10^{-5}), und es bedarf sehr aufwendiger und schwieriger Verfahren, um sie überhaupt noch nachweisen zu können.

Die meisten röntgenographischen Feinstrukturlabore rbeiten jedoch nach wie vor nur mit den klassischen Filmverfahren und mit dem Zählrohrdiffraktometer.

Bei der *Absolutbestimmung* ist ohne grossen Aufwand mit dem Zählrohrdiffraktometer nur eine Genauigkeit von 10^{-3} bis 10^{-4} der Gitterkonstanten erreichbar. Um eine höhere Genauigkeit zu erhalten, sind an die Apparaturen in Bezug auf Lang- und Kurzzeitkonstanz der Strahlung, auf exakte Führung des Zählrohres, genaueste Justage, sowie auf Temperaturkonstanz und viele andere Faktoren sehr hohe Anforderungen zu stellen. Ausserdem werden die Aufnahmen sehr zeitaufwendig, und es sind eine ganze Reihe von Korrekturen nötig, um die trotz sorgfältiger Justage immer vorhandenen geometrischen Fehler zu berücksichtigen. Eine endgültige Grenze für die Erhöhung der Genauigkeit wird schliesslich durch die ungenaue Kenntnis der Wellenlänge und der spektralen Verteilung der Röntgenstrahlung festgelegt. Auch die exakte Bestimmung der Linienschwerpunkte, die als Bezugspunkte zur Gitterkonstantenbestimmung verwendet werden, erfordert einen erheblichen Aufwand und ist oftmals mit einem verhältnismässig grossen Fehler behaftet ($\sim 1/100^\circ\theta$).

Genügt dagegen eine *Relativbestimmung* der Gitterparameter, so entfallen einige der beschriebenen Schwierigkeiten. An die Genauigkeit der Justage werden keine so hohen Anforderungen gestellt. Auch die Einflüsse der übrigen systematischen Fehler sind zu vernachlässigen, wenn die zu vergleichenden Reflexe in einem engen Winkelbereich liegen. Dagegen sind hohe Anforderungen an die Temperaturkonstanz während der Messungen zu stellen. Ausserdem ist die reproduzierbare Einstellung der Anfangspunkte für alle Messungen bereits mit einem Fehler behaftet, der selbst bei sorgfältiger Arbeit kaum unter $1/100^\circ\theta$ liegen dürfte. Die Vorschubgeschwindigkeiten von Zählrohr und Registrierpapier müssen über längere Zeiten konstant bleiben.

Die beschriebenen Schwierigkeiten führen dazu, dass auch bei der Relativbestimmung Gitterparameter sich nur mit einer Genauigkeit von ca. $\Delta a/a = 10^{-4}$ ohne allzu grossen Aufwand bestimmen lassen.

Differentielle Bestimmung der Gitterparameteränderungen

Um eine Reihe der genannten Schwierigkeiten zu beseitigen und dadurch eine höhere Genauigkeit bei der Bestimmung der Gitterparameteränderung zu erreichen, wurde von uns ein differentielles Verfahren entwickelt.

Dieses Verfahren besteht darin, *das zwei Proben, die eigentliche Versuchs- und eine Vergleichsprobe, gemeinsam und gleichzeitig gleichen Untersuchungsbedingungen*

unterworfen, die Sekundärstrahlung beider Proben getrennt voneinander gemessen und die Messwerte während der Untersuchungsdauer gleichzeitig und gemeinsam von einer Registriereinrichtung registriert werden.

Um das geschilderte Prinzip zu verwirklichen, gibt es verschiedene Möglichkeiten:

In der Fig. 1(a) wird gezeigt, dass die beiden Proben dicht übereinander in einer Ebene liegen. Die abgebeugten Röntgenstrahlen werden durch zwei übereinander liegende Zählrohre registriert. Ein Trennblech sorgt für die Trennung des oberen vom unteren Strahlengang. Die beiden Beugungsdiagramme werden gleichzeitig mit einem Zweifarbenschreiber registriert, der abwechselnd die Impulsdichte der beiden Zählrohre schreibt. Man erhält so auf einem Registrierstreifen direkt den Abstand beider Beugungsmaxima. Aus diesem Abstand $\Delta\theta$ kann man bei ungefähr bekanntem θ unmittelbar die Gitterparameteränderung errechnen.

Der Vorteil dieser Ausführung besteht darin, dass man unabhängig von der Beschaffenheit der beiden Proben durch günstige Wahl der Verstärkung an jedem Impulsdichtemesser die Reflexhöhen annähernd gleich gross einstellen kann.

Nachteilig sind der relativ grosse Aufwand (2 Zählrohre und 2 Impulsdichtemesser) und die grosse tote Zone durch die Ränder der Zählrohre (Fig. 2), die in den meisten Fällen ca. 5–6 mm beträgt. Man kann deshalb weder mit einem Monochromator im Sekundärstrahlengang arbeiten, da die Höhe der Monochromatorkristalle i.a. 7–8 mm nicht übersteigt, noch mit den fast immer senkrecht stehenden Proportionalzählrohren.

Die wesentlich einfacheren zweite Ausführung unseres Verfahrens ist in Fig. 1(b) dargestellt. Die Probenanbringung ist die gleiche wie in der ersten Ausführung.

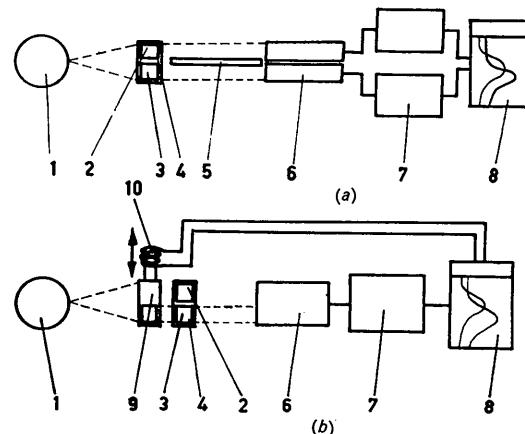


Fig. 1. Prinzipskizzen zur differentiellen Bestimmung von Gitterparameteränderungen. (a) Verfahren mit Trennblech und zwei Zählrohren. (b) Verfahren mit Hubmagnet und Blendfenster.

- | | |
|-------------------|---------------------------------|
| 1 Röntgenröhre | 6 Zählrohr |
| 2 Messprobe | 7 Impulsdichtemesser |
| 3 Vergleichsprobe | 8 Zweifarbenschreiber |
| 4 Probenhalter | 9 Blendfenster |
| 5 Trennblech | 10 Hubmagnet, durch 8 gesteuert |

Man misst jedoch nur mit *einem* Detektor, der in diesem Falle auch ein Proportionalzählrohr oder ein Szintillationszähler sein kann; und zwar wird durch eine einfache Blende, die durch den Schaltvorgang des Punktschreibers gesteuert wird, einmal die untere Probe gegen den Primärstrahl abgedeckt, das zweite Mal die obere Probe. Hier treten die Schwierigkeiten mit den Rändern der Zählrohre nicht auf.

Für genaueste Messungen ist ein Verfahren zu empfehlen, bei dem ein Schrittschaltwerk mit einem Zählgerät gekoppelt ist, das gleichzeitig die Umschaltung des Blendfensters bewirkt und die Ergebnisse über einen Messwertwandler an einen Schreiber gibt. In einer Ruhestellung des Schrittschaltwerkes wird zunächst die abgebeugte Intensität einer Probe gemessen und ausgedruckt oder geschrieben, dann wird der Strahlengang durch den Hubmagneten umgeschaltet, und es wird die Intensität der zweiten Probe (Vergleichprobe) ausgemessen. Erst nach diesen beiden Messungen läuft das Schrittschaltwerk einen Schritt weiter. Als Schrittweite ist für genaue Messungen 1 oder $\frac{1}{2}$ Minute (θ) zu empfehlen. Von der Reproduzierbarkeit der Schrittweite hängt in hohem Masse die Genauigkeit des differentiellen Verfahrens ab.

Schliesslich besteht noch die Möglichkeit, statt den Strahlengang umzuschalten, eine Bewegung der Proben durchzuführen, so dass abwechselnd die Mess- und Vergleichsprobe in den Strahlengang gelangen. Dieses Verfahren hat aber den Nachteil, dass leicht vertikale Verkippungen der Proben durch ungenaue Führungen oder Erschütterungen auftreten, die dann zu einer Verschiebung der Reflexlage führen und eine Gitterparameteränderung vortäuschen.

Vorteile der differentiellen Methoden

Bei den beschriebenen Verfahren werden sämtliche apparativen Einflüsse, die sich auf die Linienlage auswirken, wie ungenaue Justage usw., sowie die systematischen Fehler durch die Vergleichsprobe eliminiert. Auch an die Langzeitkonstanz der Röntgenintensität brauchen keine sehr hohen Anforderungen gestellt zu werden, lediglich kurzzeitige Schwankungen der Grössenordnung von Sekunden dürfen nicht auftreten. Die modernen strom- und spannungsstabilisierten Röntgengeräte garantieren diese Schwankungsfreiheit weitgehend.

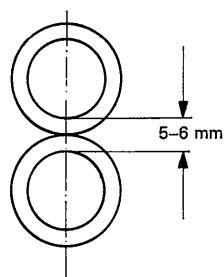


Fig. 2. Tote Zone bei zwei übereinander liegenden Zählrohren.

Ebenfalls unkritisch ist eine geringe Abweichung der Präparatoberfläche von der Drehachse, vorausgesetzt, dass beide Präparate in exakt der gleichen Ebene liegen. Fordert man nämlich eine Messgenauigkeit von $\pm 1 \cdot 10^{-3} \theta$, so müssen die beiden Proben im Falle einer Registrierung bei $\theta = 80^\circ$ auf ca. $3 \cdot 10^{-2}$ mm genau in einer vertikalen Ebene liegen, bei $\theta = 75^\circ$ auf etwa $2 \cdot 10^{-2}$ mm genau und bei $\theta = 65^\circ$ auf ca. $1,5 \cdot 10^{-2}$ mm. Abweichungen der Probenoberflächen von der gemeinsamen Ebene können durch ein zweimaliges Durchfahren des Winkelbereiches mit vertauschten Präparaten eliminiert werden. Es ergibt sich dann einmal eine scheinbar grössere, einmal eine scheinbar kleinere Gitterparameteränderung, als sie dem wahren Wert entspricht. Aus dem Vergleich der Abweichungen erhält man den wirklichen Wert für Δa .

Bei der Justage ist nur darauf zu achten, dass sich die 'Null-Linie' der beiden Präparate genau in der Höhe des Brennflecks der Röntgenröhre befindet. Sonst erhält man aufgrund der Höhendifferenz des abgebeugten Röntgenstrahls eine ungleichmässige Verschiebung der Lagen der Reflexmaxima, und es wird damit eine in Wirklichkeit nicht vorhandene Gitterkonstantenänderung vorgetäuscht. Jedoch kann auch dieser Fehler durch zweimalige Registrierung mit vertauschten Präparaten korrigiert werden.

Ein weiterer wesentlicher Vorteil ist die Unempfindlichkeit des Verfahrens gegenüber Temperaturschwankungen und unreproduzierbaren Temperaturverhältnissen. Diese Einflüsse kompensieren sich infolge der differentiellen Methode, solange keine Temperaturdifferenz zwischen Mess- und Vergleichsprobe besteht. Durch die Anbringung beider Proben, dicht benachbart und mit gutem Wärmekontakt, auf einem Kupfer-Probenhalter ist eine solche Temperaturdifferenz vernachlässigbar klein. Bei allen nichtdifferentiellen Methoden hoher Genauigkeit müsste die Temperatur über längere Zeiten auf Zehntelgrade reproduzierbar konstant gehalten werden. Bei unserem Verfahren wirken sich Temperaturschwankungen selbst während der Messung nicht fehlerhaft auf die Gitterkonstantenbestimmung aus, vorausgesetzt, dass beide Proben ihre Temperatur gleichmässig ändern. Dadurch werden die Messungen bei tiefen oder hohen Temperaturen wesentlich erleichtert.

Ein weiterer Vorteil gegenüber den üblichen Absolut- und Relativbestimmungen ist, dass man auf Grund der differentiellen Registrierung auf die Kenntnis der genauen Anfangsstellung verzichten kann.

Zur Bestimmung der Reflexlage wird nach der Auflösung des $\alpha_1-\alpha_2$ -Maximums einer Interferenzkurve bzw. nach Registrierung einer β -Linie der Linienschwerpunkt oder der Schnittpunkt der Schwerelinie mit der Interferenzkurve nach den bekannten Verfahren bestimmt. Diese Schwerelinie ist aufgrund des asymmetrischen Linienprofils und der in den meisten Fällen nicht vollständigen Trennung der $\alpha_1-\alpha_2$ -Linien eine gekrümmte Kurve. Der Schnittpunkt Schwerelinie-Interferenzlinie ergibt einen besseren Bezugs-

punkt, als wenn er einfach durch Bestimmung des Maximums erhalten werden würde, da durch den Verlauf der Schwerelinie eventuelle Kurzzeitschwankungen im Röhrenstrom und die Quantenstatistik ausgeglichen werden. Der Bezugspunkt wird nicht also in allen Fällen dem absoluten Maximum in der Intensitätskurve entsprechen.

Unsere differentielle Methode ist in mehrfacher Hinsicht der des inneren Standards überlegen: zunächst können die Proben kompakt sein. Es entfallen also alle bekannten Schwierigkeiten beim Mischen der Substanzen, wie Schichtbildung, bevorzugte Ausrichtung einer Komponente usw. Weiterhin bestehen beide Proben aus dem gleichen Material und zeigen gegenüber äusseren Einflüssen die gleichen Effekte: thermische Expansion, Absorption und Brechung der Röntgenstrahlen usw. Beim Verfahren des inneren Standards muss auch gewährleistet sein, dass es nicht zu Überlappungen der Reflexe der Messsubstanz und der Eichsubstanz kommt. Bei der differentiellen Methode liegen die Beugungsmaxima beider Proben dicht beieinander, so dass einmal nur ein kleinerer Winkelbereich durchfahren werden muss und zum anderen eventuelle apparative Fehler eliminiert werden, die sich beim Verfahren des inneren Standards infolge der relativ weit auseinander liegenden, untersuchten Reflexe ergeben können.

Versuche

Die Fig. 3 zeigt, wie ein nach unserer Methode aufgenommenes Beugungsbild aussieht. Es stellt die Kurvenverläufe der Cu $K\alpha$ 400-Reflexe zweier auf gleiche Weise vorbehandelter Aluminiumproben dar. Es ist eine Übereinstimmung der Maxima auf besser als $2 \cdot 10^{-3} \theta$ feststellbar. Diese Genauigkeit lässt sich auch an beliebigen anderen Proben erreichen. Es können damit durch die Untersuchung der Interferenzen im Winkelbereich 70 bis $80^\circ\theta$ reproduzierbar Gitterkonstantenänderungen von einigen 10^{-6} bestimmt werden. Man muss dabei beachten, dass diese Genauigkeiten mit sehr einfachen Mitteln und in Mess- und Auswertezeiten von weniger als einer Stunde erreicht wurden.

Die Fig. 4 zeigt die Aufnahme zweier Cu $K\alpha$ 400-Interferenzen von Aluminium und soll als Beispiel für das Aussehen einer Zweifarbenschreiberkurve von Substanzen mit gering unterschiedlicher Gitterkonstante dienen. Der scharfe Reflex stammt von einem weichgeglühten, gut rekristallisierten Material (der Vergleichssubstanz), der breitere von einer ca. 50% kaltverformten Probe des gleichen Materials. Die Verschiebung der Linienmaxima kann durch das Vorhandensein von Gitterdefekten infolge der Kaltverformung erklärt werden. Der Abstand beider Maxima entspricht einer Gitterkonstantenänderung von $\Delta a = 2,6 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}$.

Für ein weiteres Beispiel wird die schon erwähnte, noch genauere Variante mit einem Schrittschaltwerk (Schrittweite: $10^{-2} \pm 5 \cdot 10^{-4} \theta$) und einem Impulsre-

gistriergerät (Impuls- und Zeitvorwahl) mit Drucker verwendet. Als eine der vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten des Verfahrens soll die Gitterparameteränderung von kaltverformtem Molybdän und ihre Änderung bei stufenweiser Ausheilung demonstriert werden. Ausgangssubstanz war Molybdänblech (99,5%

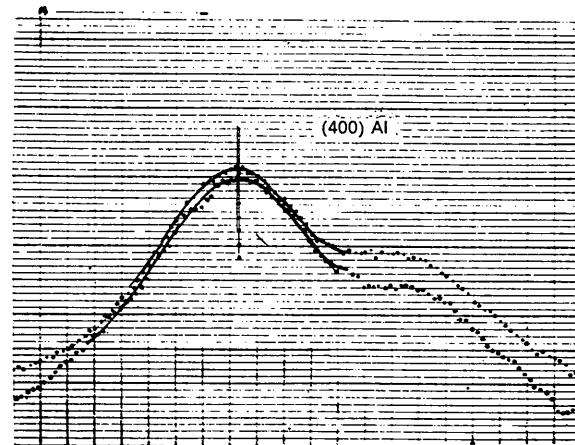


Fig. 3. Beugungskurven zweier gleich behandelter Aluminiumproben (v.l.n.r. steigende θ -Werte).

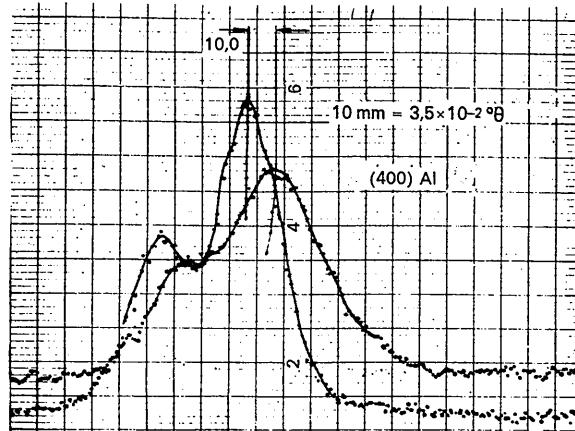


Fig. 4. Beugungskurven einer kaltverformten und einer rekristallisierten Aluminiumprobe (v.r.n.l. steigende θ -Werte).

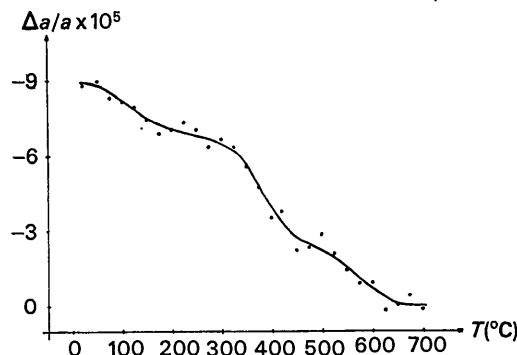


Fig. 5. Gitterparameteränderung ($\Delta a/a$) an Molybdän infolge von Kaltverformung mit nachfolgender isochroner Ausheilung ($\Delta T = 25^\circ\text{C}$; $t = 5 \text{ min}$).

Reinheit), das ca. 30% kaltverformt wurde. Eine Probe (die Vergleichssubstanz) wurde anschliessend 1 h bei 680°C im Vakuum geäugt. Die differentielle, diffraktometrische Untersuchung bei Raumtemperatur ergab eine maximale Gitterkonstantenänderung der verformten gegenüber der ausgeheilten Probe von $\Delta a/a \approx -9 \cdot 10^{-5}$. Beide Proben wurden in Schritten von 50°C gemeinsam jeweils 5 Minuten getempert und anschliessend wieder untersucht. Eine zweite Versuchsreihe er-

folgte auf gleiche Weise mit entsprechend behandelten Proben, wobei die Temperaturen jeweils 25°C höher lagen als in der ersten Serie. Die kombinierten Ergebnisse sind in Fig. 5 aufgetragen.

Man erkennt deutlich die allmähliche Annäherung der Gitterkonstanten des verformten Materials an die der Vergleichsproben. Bei ca. 650°C ist im Rahmen der Messgenauigkeit schliesslich kein Gitterkonstantenunterschied $\Delta a/a$ mehr messbar.

Acta Cryst. (1967). **23**, 349

Determination of the Symmetry Elements of a Space Group from the 'General Positions' listed in *International Tables for X-ray Crystallography*, Vol. I.

BY H. WONDRATSCHEK

Mineralogisches Institut der Technischen Hochschule Karlsruhe, Germany

AND J. NEUBÜSER

Mathematisches Seminar der Universität Kiel, Germany

(Received 29 December 1966)

A simple prescription is given for determining the symmetry elements of a space group from the 'general positions' listed in *International Tables for X-ray Crystallography*, Vol. I. The method used is well known in analytical geometry. Its application to the data of I.T. allows more information to be extracted from them, in particular for the cubic space groups, where no drawings are given.

The description of a space group is possible in various ways. Two of these have gained wide acceptance and are given in *International Tables for X-Ray Crystallography* (1952) (here called I.T.):

- (a) The entry 'general positions' gives for each point with the coordinates x, y, z (in an appropriate coordinate system) the coordinates of its images under the symmetry operations of the space group. Obviously a suitable choice from the infinite number of the symmetry operations has to be made.
- (b) The geometric representation of the symmetry elements. On account of the periodicity of the lattice it is sufficient to list only the symmetry elements contained in a single unit cell. In I.T. this is done for all space groups except the cubic ones.

It is the purpose of this paper to describe a simple method for practical use to find (b) from a given (a). The user is assumed to have an elementary knowledge of crystallography. The only mathematical operation is the evaluation of a simple 3×3 determinant.

Procedure

In I.T. the general positions are given in the following form

$$r_1 + a_{11}x + a_{12}y + a_{13}z; \quad r_2 + a_{21}x + a_{22}y + a_{23}z; \\ r_3 + a_{31}x + a_{32}y + a_{33}z. \quad (1)$$

The r_i are rational numbers, the a_{ik} are ± 1 or 0.

Example: In space group $P6_122$ one finds, among others: $y-x$, y , $\frac{1}{2}-z$. This means $a_{11}=a_{33}=-1$, $a_{12}=a_{22}=+1$, $r_3=\frac{1}{2}$; all other a_{ik} and r_i are 0.

How does one find the symmetry element S of the operation σ which maps point xyz into the point with the coordinates given in (1)?

First one writes down the 'matrix' of the symmetry operation in the following way:

$$\mathbf{M}(\sigma) = \left[\begin{array}{ccc|c} a_{11} & a_{12} & a_{13} & r_1 \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} & r_2 \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} & r_3 \\ \hline 0 & 0 & 0 & 1 \end{array} \right] = (\mathbf{A}, \mathbf{r}). \quad (2)$$

$\mathbf{A}=(a_{ik})$ describes uniquely a point symmetry operation ψ , where ψ is obtained from σ by removing all translation components. Such ψ have the origin as fixed point. $\mathbf{r}=(r_i)$ determines the 'position of the symmetry element in space' as well as the magnitude and direction of possible translation components.

The next step is the determination of the symmetry element F of ψ . In order to accomplish this, one first calculates the trace