

Vorlesung

Grundzüge der Kristallographie

für Angewandte Geowissenschaftler,
Materialwissenschaftler, Baustoffwissenschaftler,
Werkstoffingenieure und Wirtschaftsingenieure

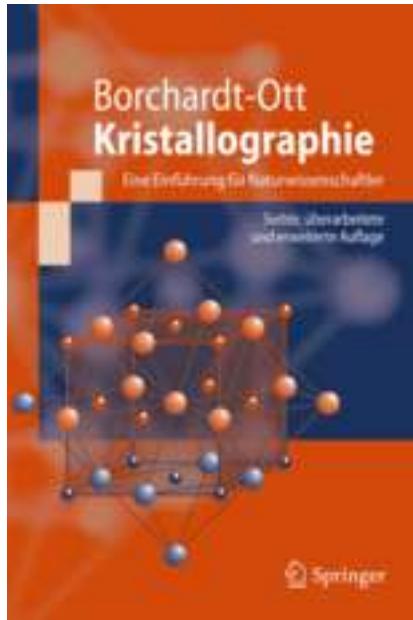


Georg Roth

roth@xtal.rwth-aachen.de

<http://www.xtal.rwth-aachen.de>

Empfohlene Lehrbücher:



Kristallographie

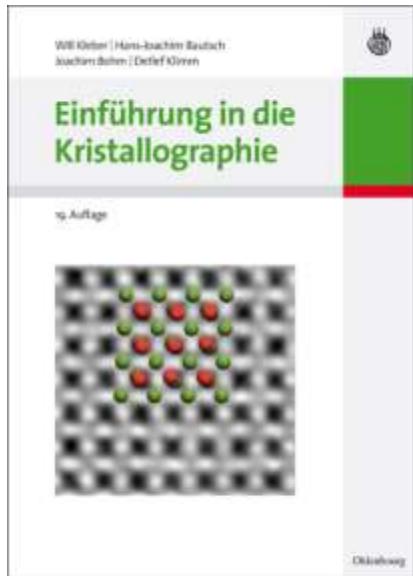
Eine Einführung für Naturwissenschaftler
Borchardt-Ott, Walter

Reihe: Springer-Lehrbuch

7. überarb. u. erw. Aufl., 2009, XXIV, 360 S.
600 Abb., Brosch., ISBN 978-3-540-78270-4

Ladenpreis 29,95 €

Ältere Ausgaben inhaltlich sehr ähnlich,
z.T. deutlich preiswerter



Einführung in die Kristallographie

Will Kleber, u.a.

Oldenbourg-Verlag

19. Auflage 2010. 470 S., mit 3 Beilagen,
broschiert, ISBN 978-3-486-59075-3

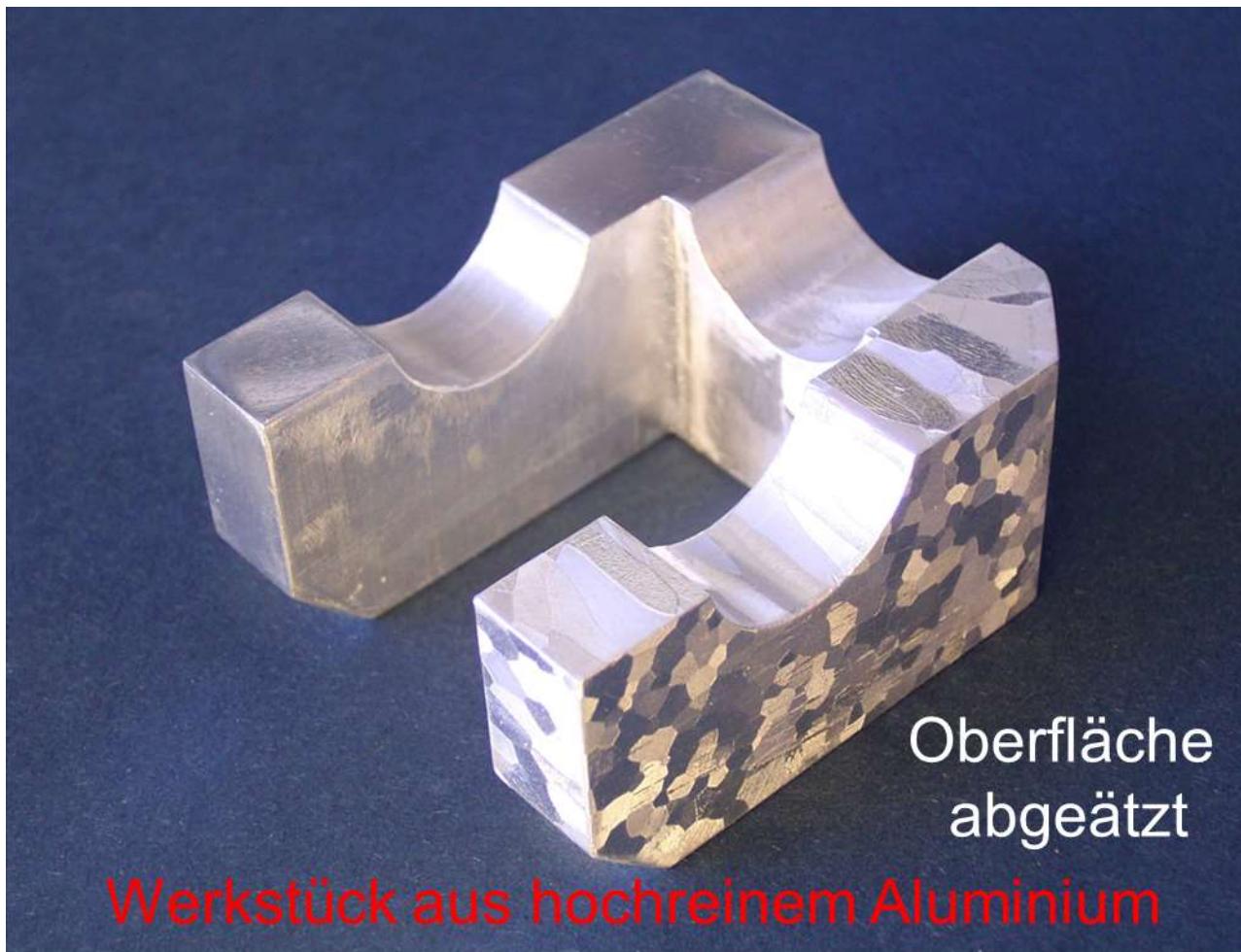
Preis: 69,80 €

Ziele dieser Veranstaltung:

- Sie davon zu überzeugen, dass Kristalle für Ihr jeweiliges Studienfach bzw. Ihr Fachgebiet wichtig sind und dass man wissen sollte, wie sie „funktionieren“.
- Die „Grundausrüstung“ an Konzepten und Methoden liefern für weiterführende Lehrveranstaltungen, den Katalog erspare ich Ihnen...
- Ihre Kenntnisse in angewandter Mathematik anwenden und ggf. ergänzen: Geometrie in 3 Dimensionen, Vektor- und Matrix-Rechnung, Trigonometrie, elementare Gruppentheorie, komplexe Zahlen, Integration...
- Ihre Kenntnisse in Physik und Chemie anwenden / erweitern
- Ihr räumliches Vorstellungsvermögen schulen
- Problemlösungskompetenz, Teamfähigkeit... (bes. in den Übungen)
- Frustrationstoleranz trainieren ☺
- ...

Werkstoffingenieure & Wirtschaftsingenieure

Kristalline metallische (Struktur-)Werkstoffe:



Oberfläche
abgeätzt

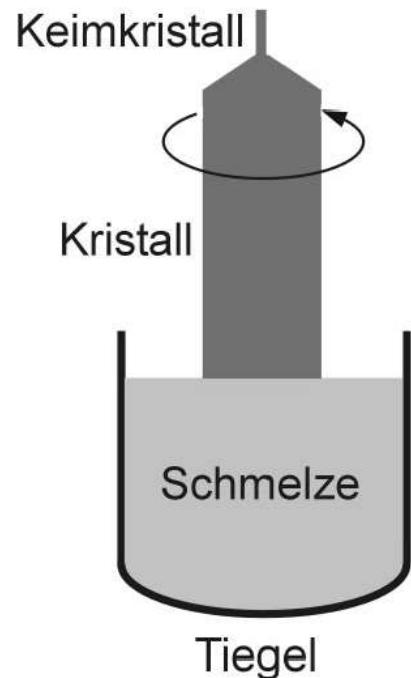
Werkstück aus hochreinem Aluminium

Formgebung
Kristallwachstum
Gefüge
Korngrenzen
Festigkeit

Alles hängt mit dem
kristallinen Zustand
zusammen

Materialwissenschaftler & Werkstoffingenieure:

Kristallzüchtung aus der Schmelze:

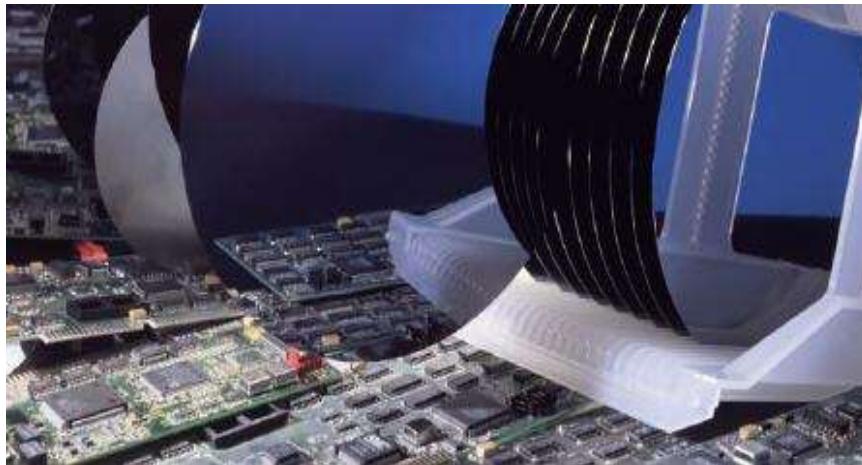


Czochralski-Methode
z.B. Silizium, Laserkristalle



Materialwissenschaftler:

Halbleiter-Technologie:



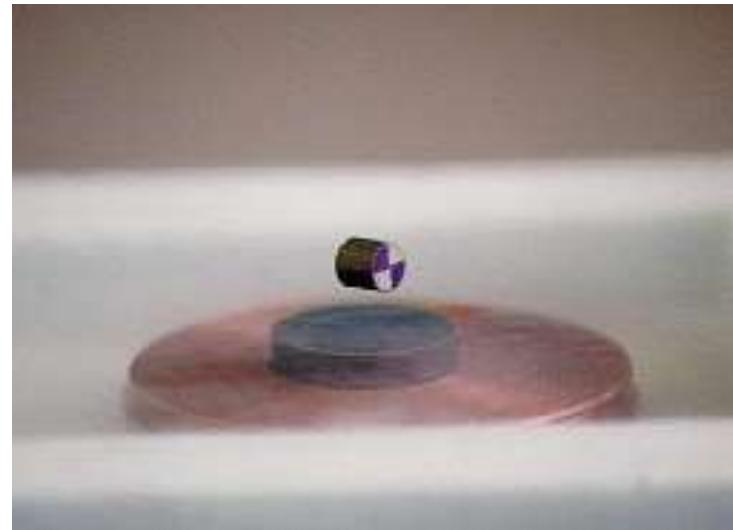
Si-Wafer auf „Elektroschrott“

Laser-Kristalle:



Nd:YAG & Nd:YVO₄

Supraleiter & Magnetwerkstoffe:



Permanentmagnet (SmCo_5)
der über einem supraleitenden
 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Pellet schwebt.

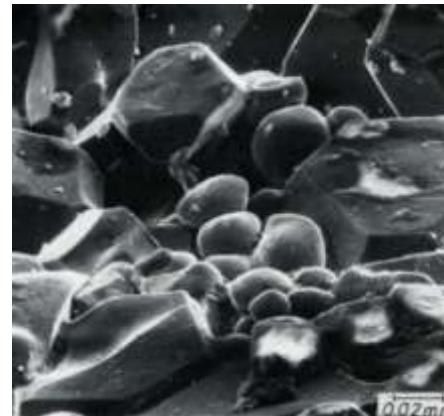
Bauingenieure & Wirtschaftsingenieure

Zement

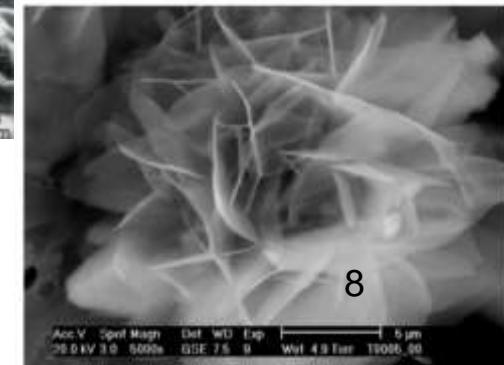
Gewinnung



Umwelt-
Aspekte



Tetra-Calcium-
Aluminat-Hydrat-
Kristalle im Beton:



Verarbeitung (Brennen)

Klinkerphasen
Im Raster-Elektronen-
mikroskop (REM)

Angewandte Geowissenschaftler & Bauingenieure:

Gips:



Gips: $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ Riesenkristalle



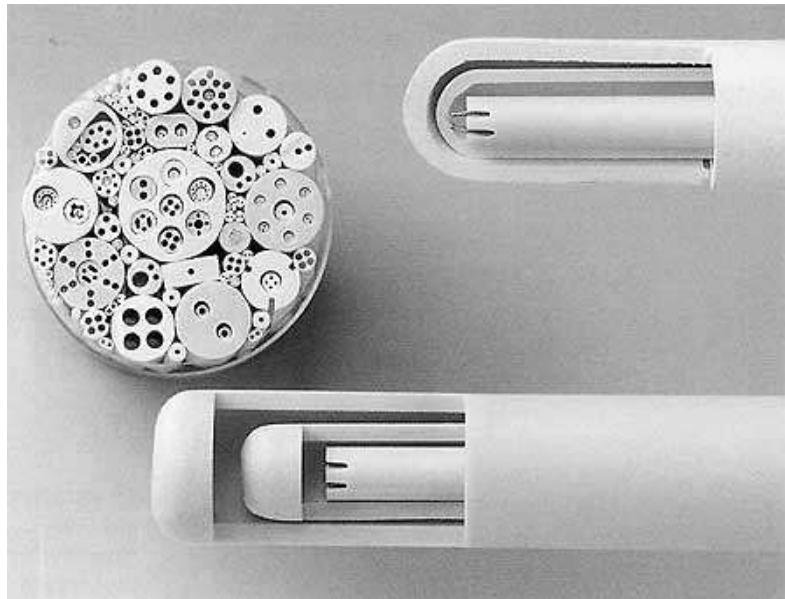
Gips: $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (Sandrose)



Gips: Bergmännische Gewinnung.

Werkstoffingenieure & Materialwissenschaftler:

Keramik



Al₂O₃-Keramikrohre

Funktionskeramik:

Piezokeramik
Dielektrika
Substrate...

Strukturkeramik

SiC, AlN, Al₂O₃



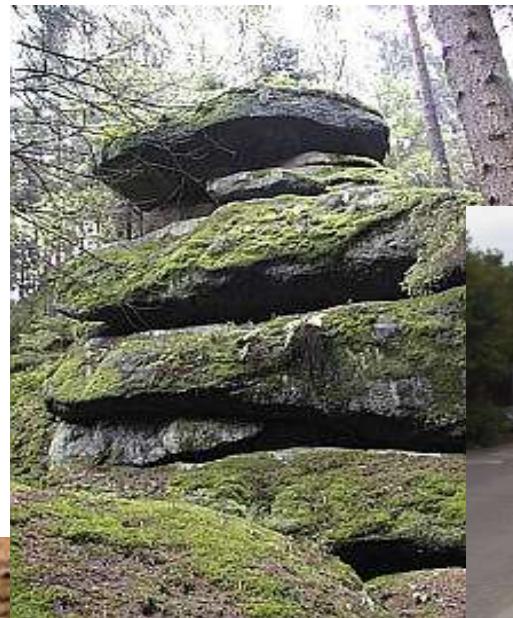
Gefügebild Al₂O₃

Angewandte Geowissenschaftler & Bauingenieure

Granit als Werkstoff



Entstehung



Verwitterung



Gefüge, Mineralbestand, Eigenschaften



Verwendung
als Baustoff

Grundzüge der Kristallographie

Aufbau der Vorlesung:

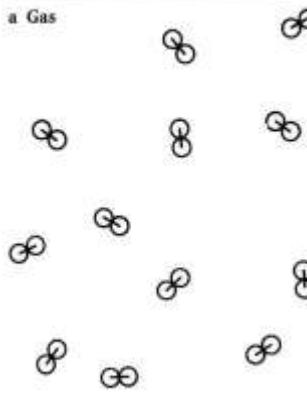
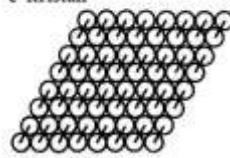
- **Symmetrie:** Grundlage des Kristallbaus,
geometrische Beschreibung der Kristalle
- **Kristallchemie und Kristallstruktur:**
Atomarer Aufbau der Kristalle
- **Untersuchungsmethoden von Kristallen:**
Beugungsmethoden
- **Defekte und Fehlordnung:**
Abweichungen vom idealen Kristallbau
- **Kristallphysik:** Zusammenhang zwischen physikalischen
Eigenschaften und Kristallstruktur

Struktur \leftrightarrow Eigenschaften:

Gas

Flüssigkeit

Kristall

Modellvorstellung der Aggregatzustände	form-beständig volumen-beständig	Verteilung der Bausteine	Physikalisches Verhalten
a Gas			
			
b Flüssigkeit	Siedepunkt		
c Kristall	Schmelzpunkt		

¹ Ein Stoff ist homogen, wenn er in parallelen Richtungen gleiches Verhalten zeigt 

² Gleiche physikalische Eigenschaften in allen Richtungen

³ Verschiedene physikalische Eigenschaften in verschiedenen Richtungen

Definition des Kristalls:

Ein Kristall ist eine dreidimensional periodische Anordnung von Atomen, Ionen oder Molekülen, die den Raum in aller Regel möglichst dicht füllen.

Typische Dimensionen:

Atomradien: 0.5-1 Å = 0.05-0.1 nm

1 nm = 10^{-9} m = 1/1 000 000 000 m
(1 Milliardstel Meter)

Bindungsabstände: 1 bis 3 Å

Periodenlängen: 3 Å bis einige 100 Å

Inhaltsverzeichnis

Symmetrie der Kristalle

- Symmetrie in der Kunst und in Kristallen
 - Gitter
 - Periodizität und Translation
 - Translationen und Gitter in 2 (und 3) Dimensionen
 - Basisvektoren, Elementarzellen, Gitterparameter
-
- Kristallsysteme und Gitter-Typen in 2 Dimensionen
 - Die 7 Kristallsysteme und kristallographische Koordinatensysteme in 3 Dimensionen
 - Die 14 Bravais-Gitter in 3 Dimensionen, primitive und zentrierte Gitter
 - Symbole für Punkte, Richtungen und Flächen
 - Miller-Indizes, Laue-Indizes
 - Netzebenen und Netzebenenabstände

Kommentar: Benutzen Sie diese Gliederungspunkte in der Klausurvorbereitung:
Fragen Sie sich zu jedem Punkt, ob Sie dazu etwas hinreichend kompetentes sagen können.

Definition der Symmetrie:

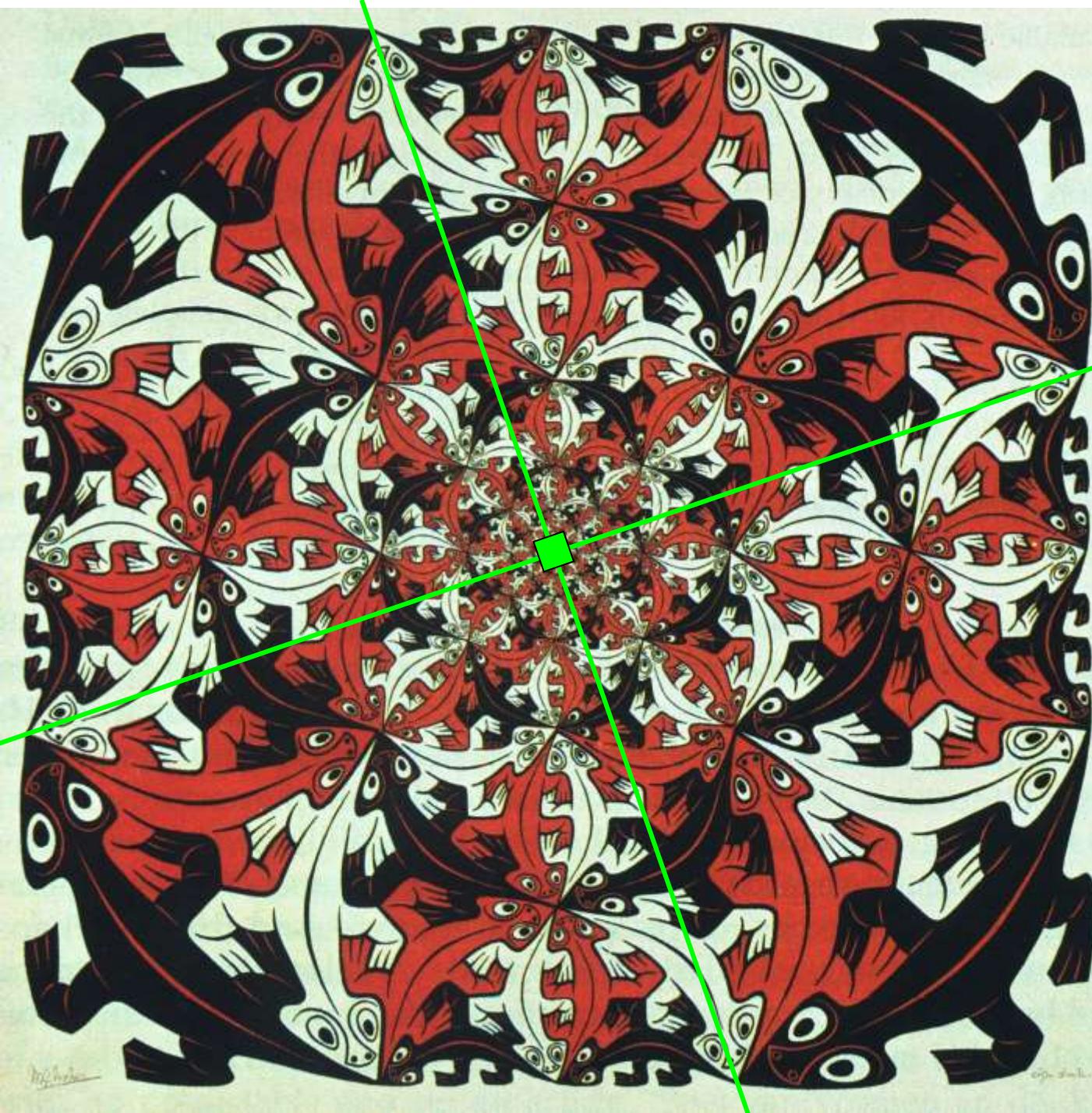
Eine Symmetrieeoperation ist eine isometrische Transformation (oder Bewegung), die eine Anordnung von Punkten (Motiv) auf sich selbst abbildet.

Alle Abstände zwischen den Punkten (und die zugehörigen Winkel) eines Objektes und des transformierten bleiben dabei erhalten.

Ein Objekt und sein transformiertes Objekt sind deckungsgleich.

Beispiele für **Symmetrieeoperationen**
& dazugehörige **Symmetrieelemente**:

- Translationen Translationsvektoren
- Drehungen Drehachsen (in 3D) bzw. Drehpunkte (in 2D)
- Spiegelungen Spiegelebenen (in 3D) bzw. Spiegellinien (in 2D)



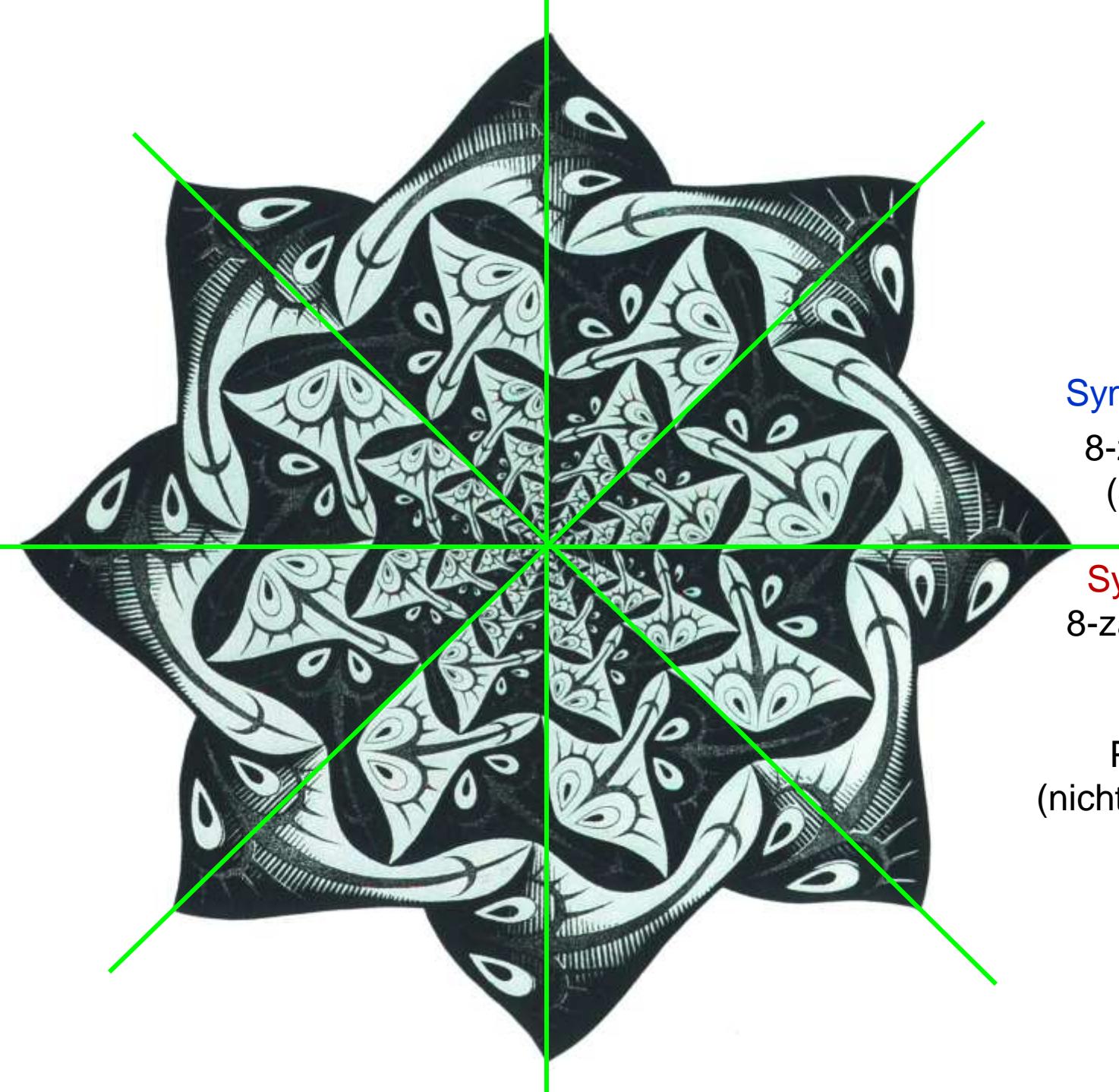
Symmetrioperation:
4-zählige Drehung
 $(4 \times 90^\circ = 360^\circ)$



Symmetrielement:
4-zählige Drehachse

Punktgruppe: 4
(kristallographische
Punktgruppe, s.u.)

Escher



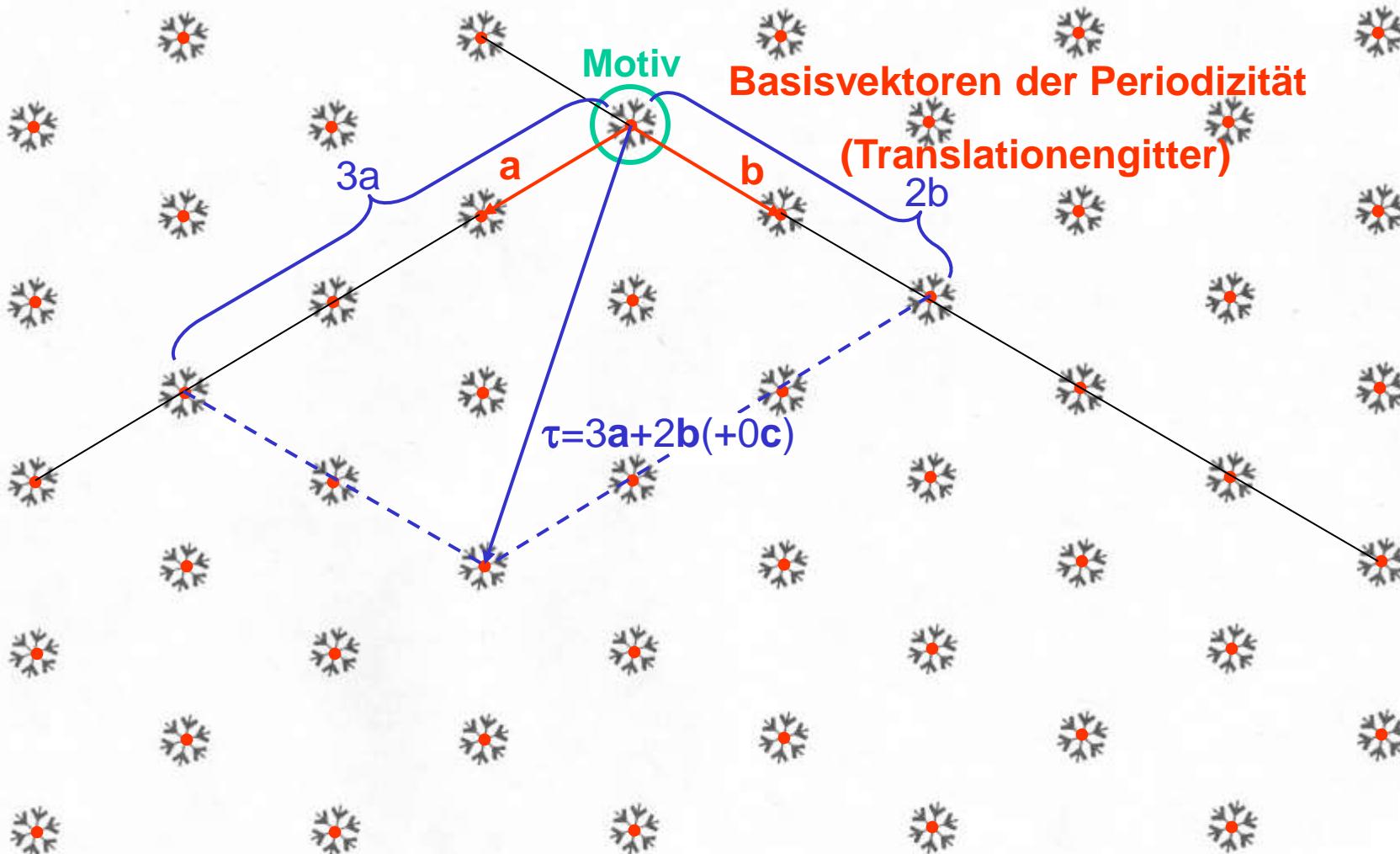
Symmetrieroberation:
8-zählige Drehung
($8 \times 45^\circ = 360^\circ$)

Symmetrieelement:
8-zählige Drehachse

Punktgruppe: 8
(nicht-kristallographisch)

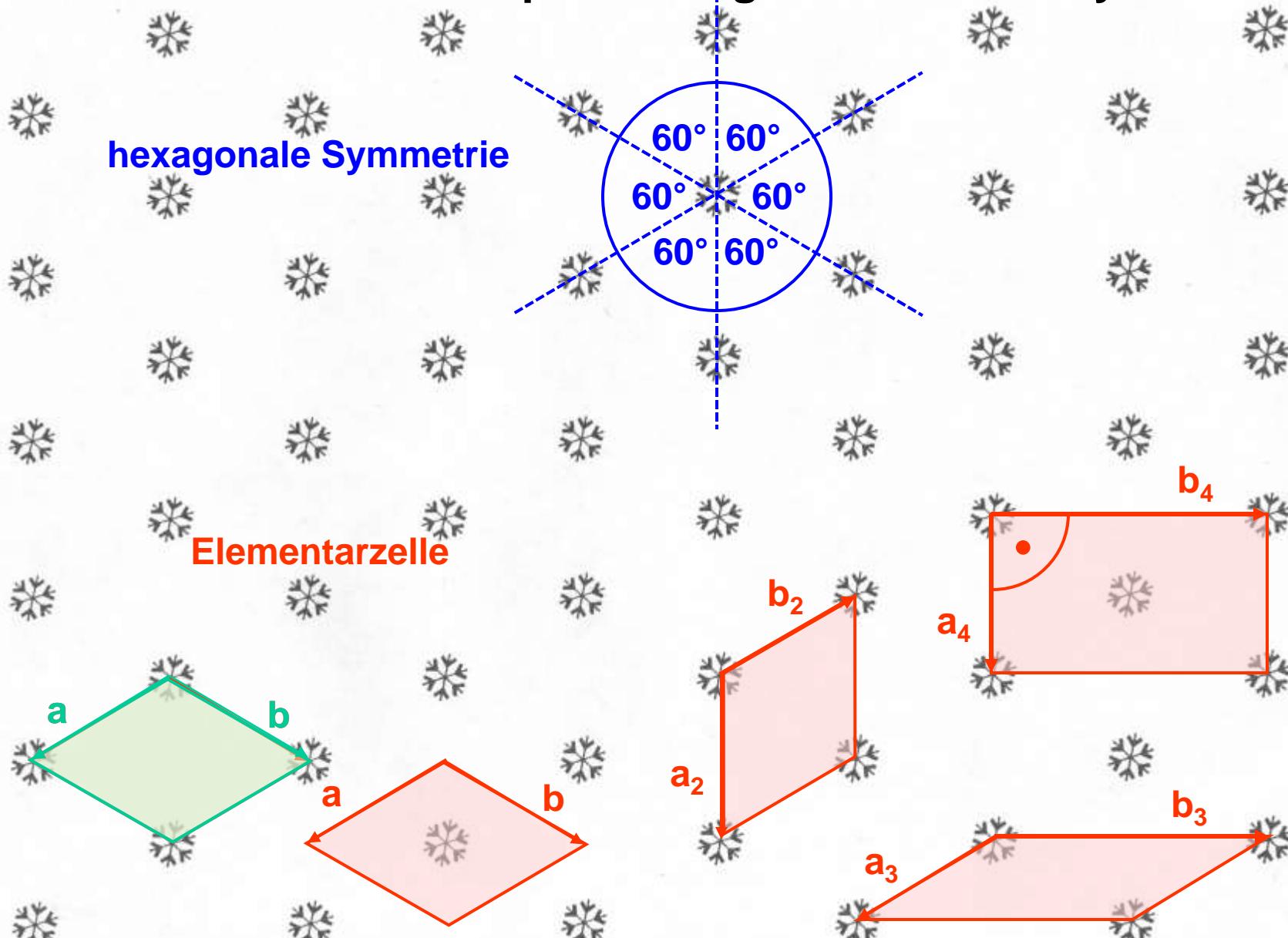
Escher

Kristall = Gitter \circ Motiv



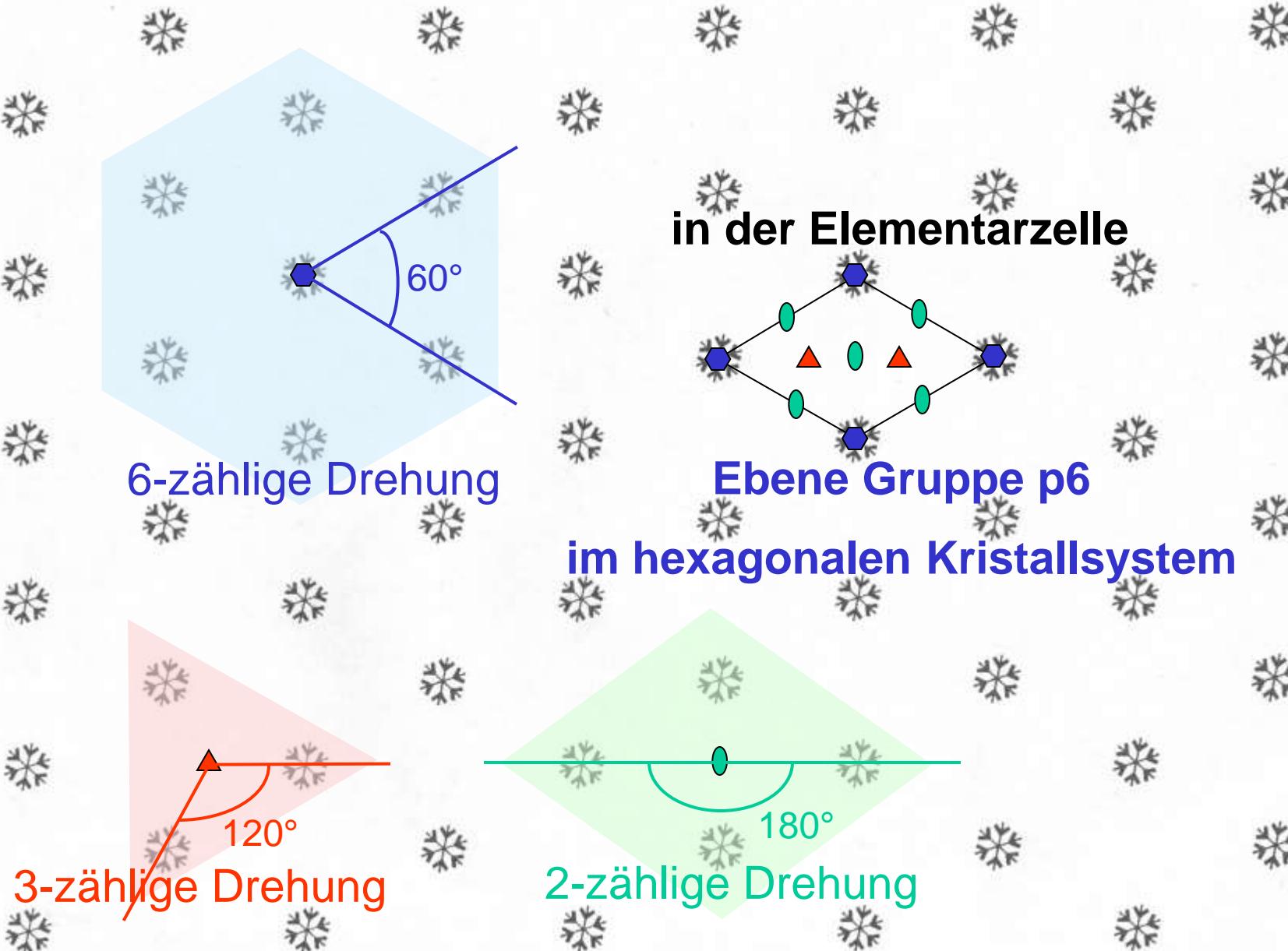
Allgemeiner Translationsvektor τ :
 $\tau = u\mathbf{a} + v\mathbf{b} + w\mathbf{c}; \quad u, v, w \in \mathbb{Z}$ (3dim)

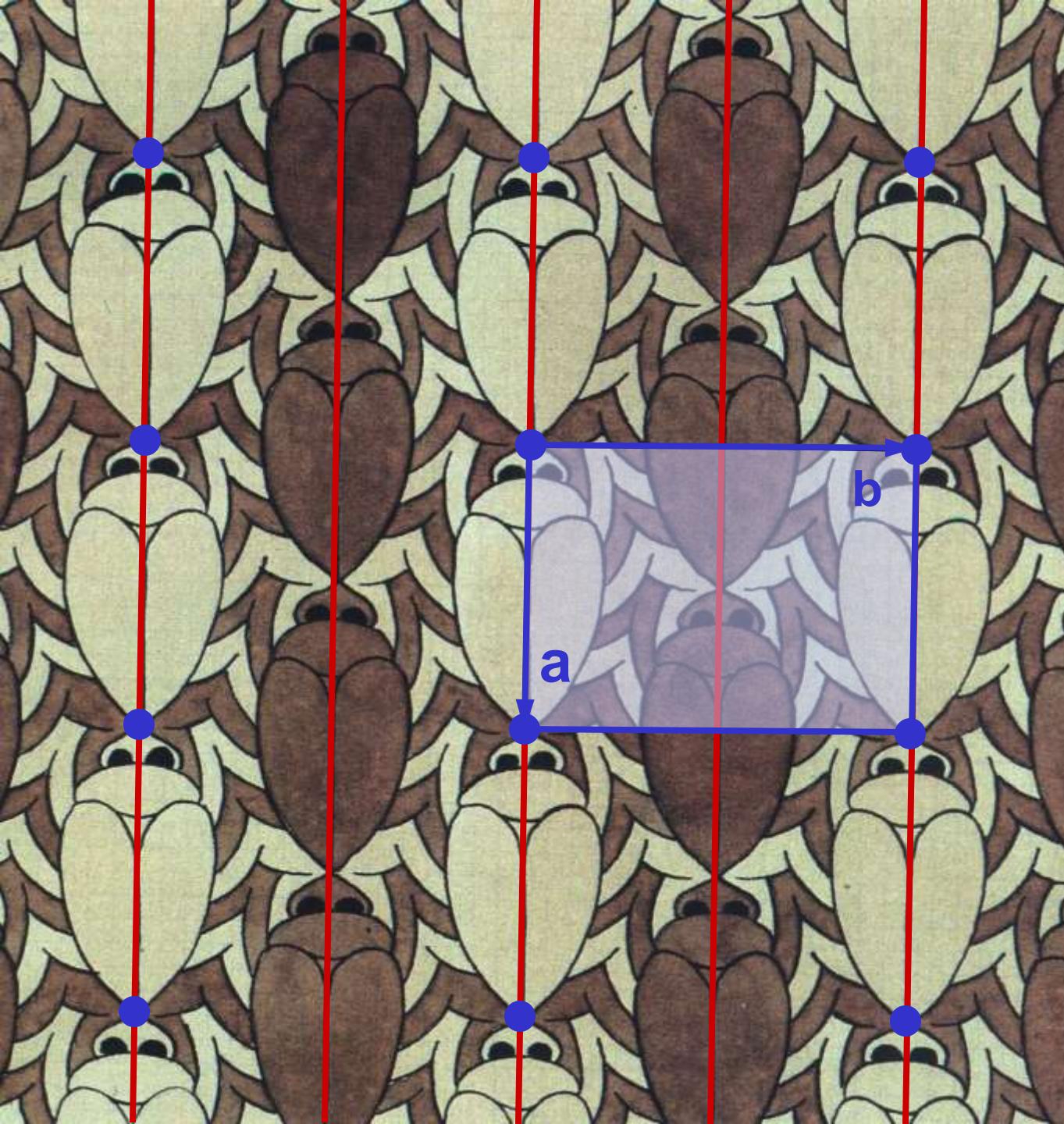
2 dim. Modellbeispiel: hexagonales Kristallsystem



Wahl des Ursprungs: Punkt höchster Symmetrie

Zur Symmetrie von ausgezeichneten Punkten



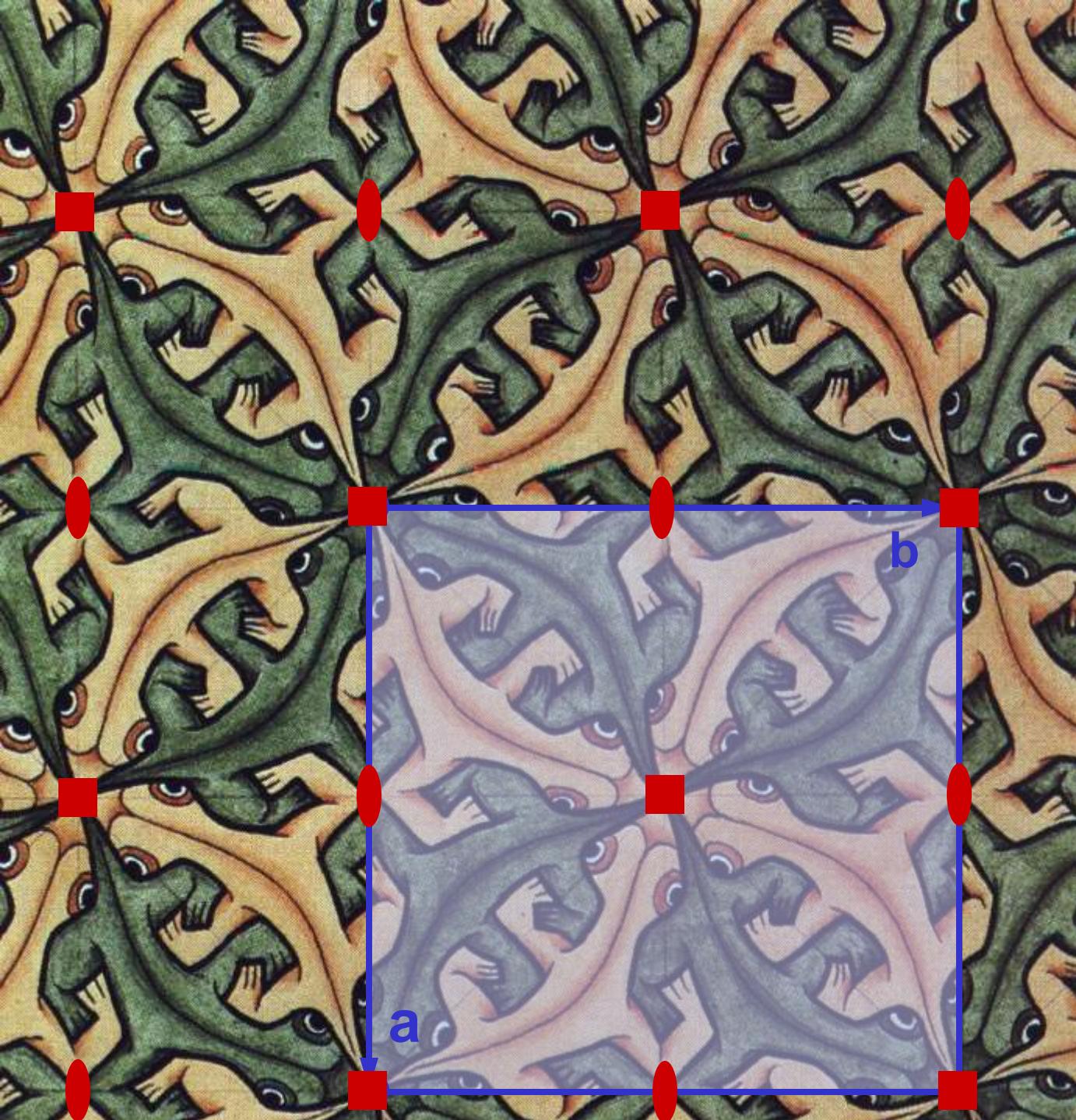


Gitter und
Elementarmasche mit
den Basisvektoren
a und **b**

mit Ursprung an einem
Punkt höchster
Symmetrie
(auf Spiegellinie **m**)

Rechtwinkliges
Kristallsystem

Ebenengruppe: **pm**



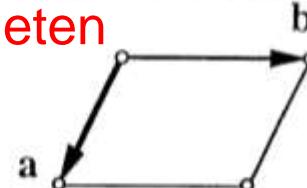
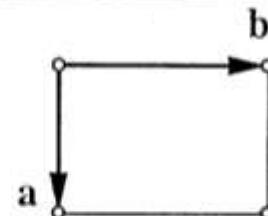
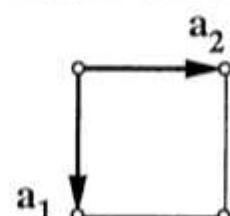
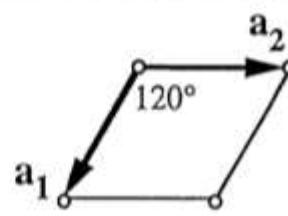
Gitter und
Elementarmasche mit
den Basisvektoren
a und **b**

mit Ursprung an
einem Punkt
höchster Symmetrie
(4-zähl. Drehpunkt)

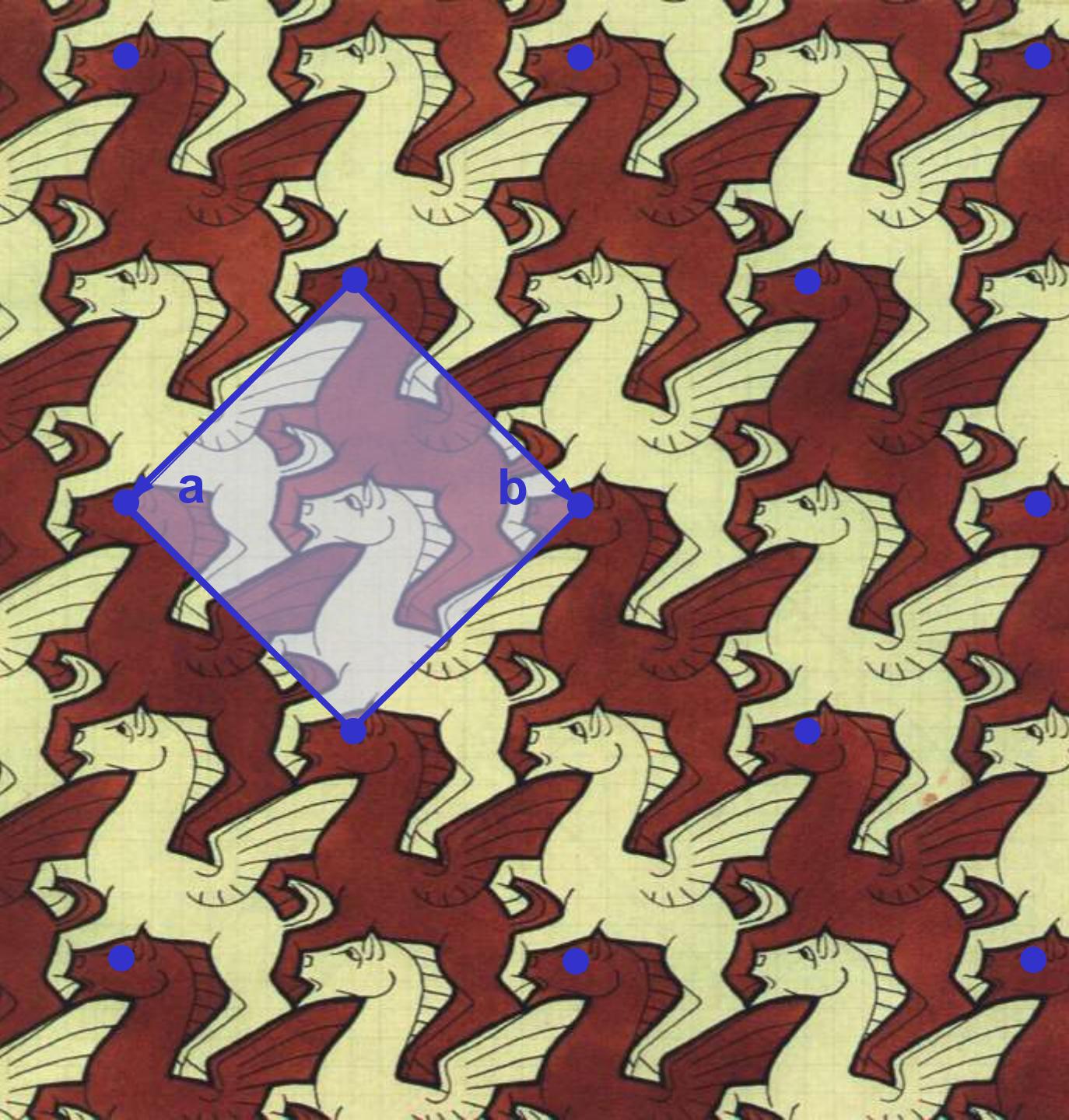
Quadratisches
Kristallsystem

Ebenengruppe: p4

Wie viele verschiedene Koordinatensysteme brauchen wir in 2D?

System	min. Symmetrie	Elementarzelle (-masche)
schiefwinklig	1 oder 2	<p>keine ausgezeichneten Richtungen a, b, γ</p> 
rechtwinklig	m (oder g)	<p>a und $b \parallel$ oder $\perp m$ (oder g) a, b, $\gamma = 90^\circ$</p> 
quadratisch	4	<p>a = b, $\gamma = 90^\circ$</p> 
hexagonal	3 oder 6 ($\equiv 3+2$)	<p>a = b, $\gamma = 120^\circ$</p> 

=> Die 4 Kristallsysteme im 2 dim. Raum (Ebene)



Gitter und
Elementarmasche mit
den Basisvektoren
a und **b**:

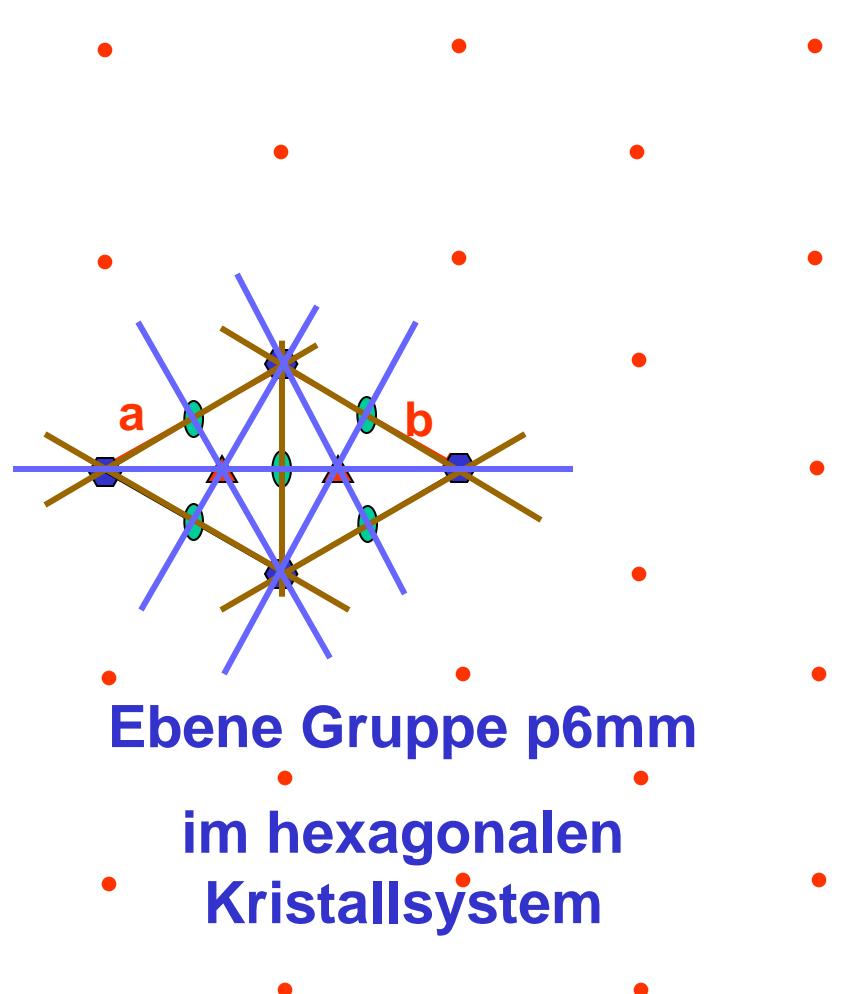
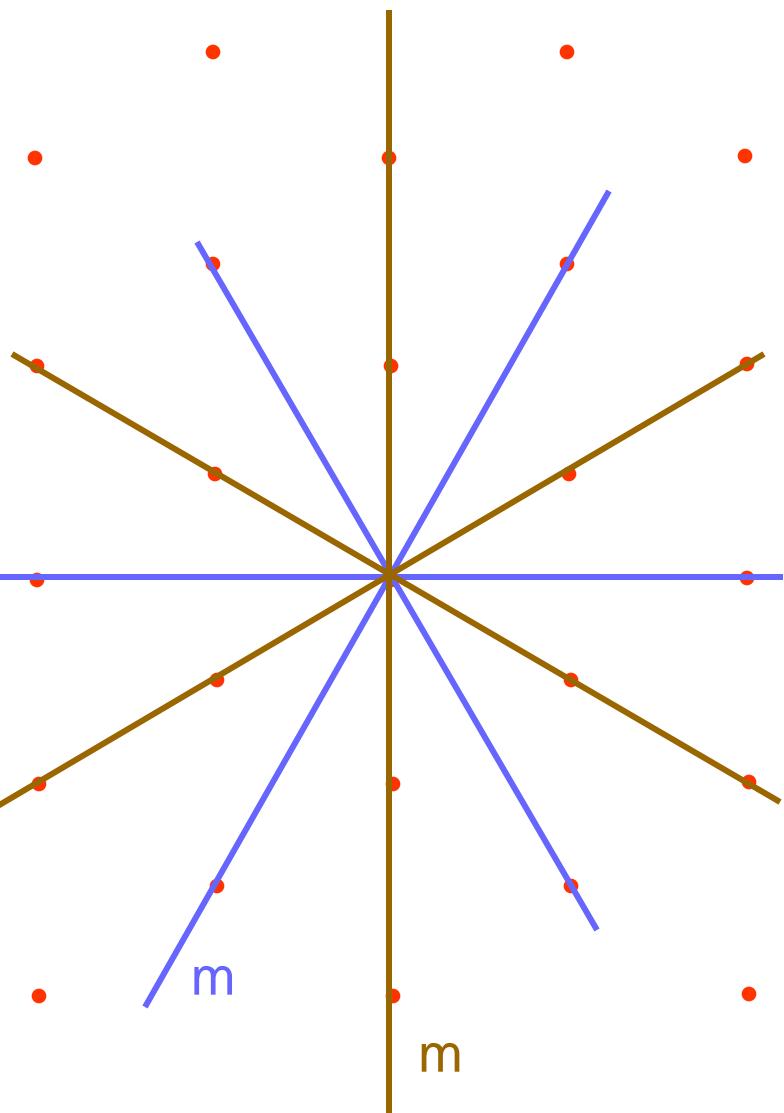
Nur bezüglich der
Metrik quadratisch
 $|a| = |b|$
 $\gamma = 90^\circ$

Symmetrie von Gitter
UND Motiv:

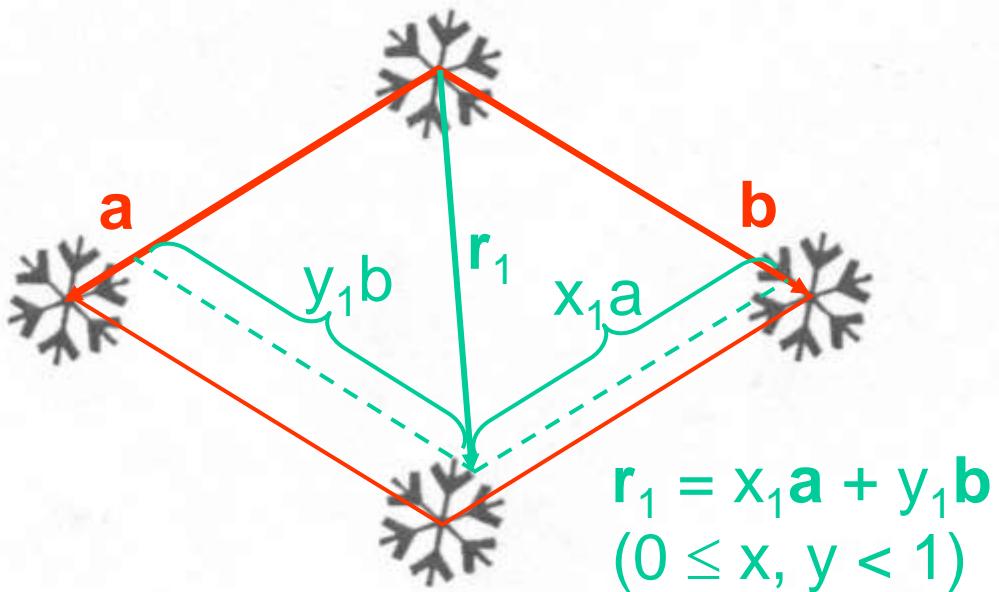
schiefwinkliges
Kristallsystem
(nicht rechtwinklig!)

Ebenengruppe: **p1**
(nicht p4!)

Die Translations-Gitter selbst (ohne Motiv) haben die höchstmögliche Symmetrie (Holoedrie)

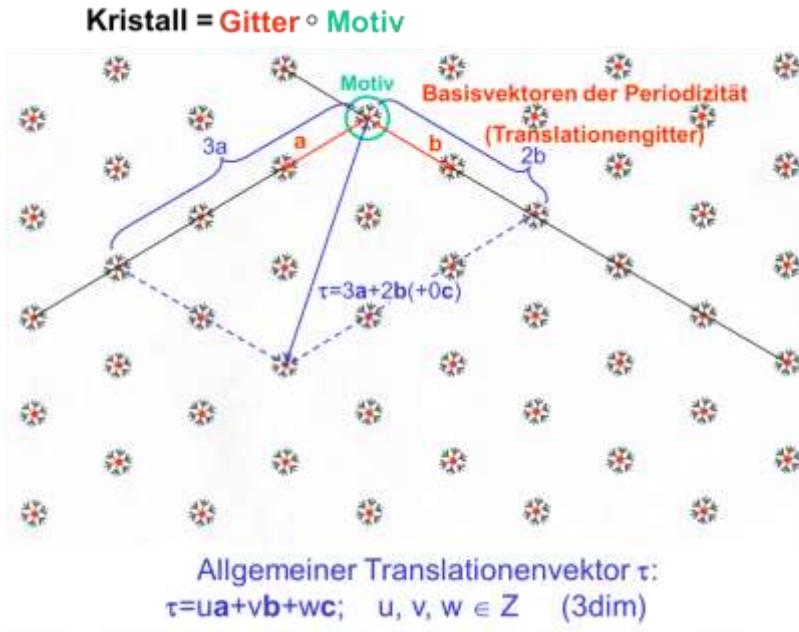


Ortsvektor in der Elementarzelle: Lage der Atome



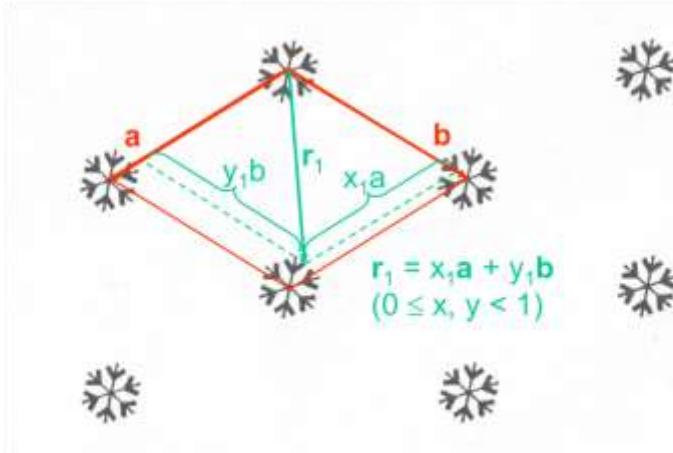
Lage der Atome in der Elementarzelle:
Ortsvektor $\mathbf{r}_j = x_j\mathbf{a} + y_j\mathbf{b} + z_j\mathbf{c}$ $(0 \leq x, y, z < 1)$ (3dim)

Bitte nicht verwechseln:



Der Translationsvektor $\tau = u\mathbf{a} + v\mathbf{b} + w\mathbf{c}$ adressiert den Gitterpunkt u, v, w im Kristallgitter

Ortsvektor in der Elementarzelle: Lage der Atome



Der Ortsvektor $\mathbf{r}_j = x_j\mathbf{a} + y_j\mathbf{b} + z_j\mathbf{c}$ adressiert das Atom j an den Koordinaten x, y, z innerhalb der Elementarzelle

Lage der Atome in der Elementarzelle:
Ortsvektor $\mathbf{r}_j = x_j\mathbf{a} + y_j\mathbf{b} + z_j\mathbf{c} \quad (0 \leq x, y, z < 1) \quad (3\text{dim})$

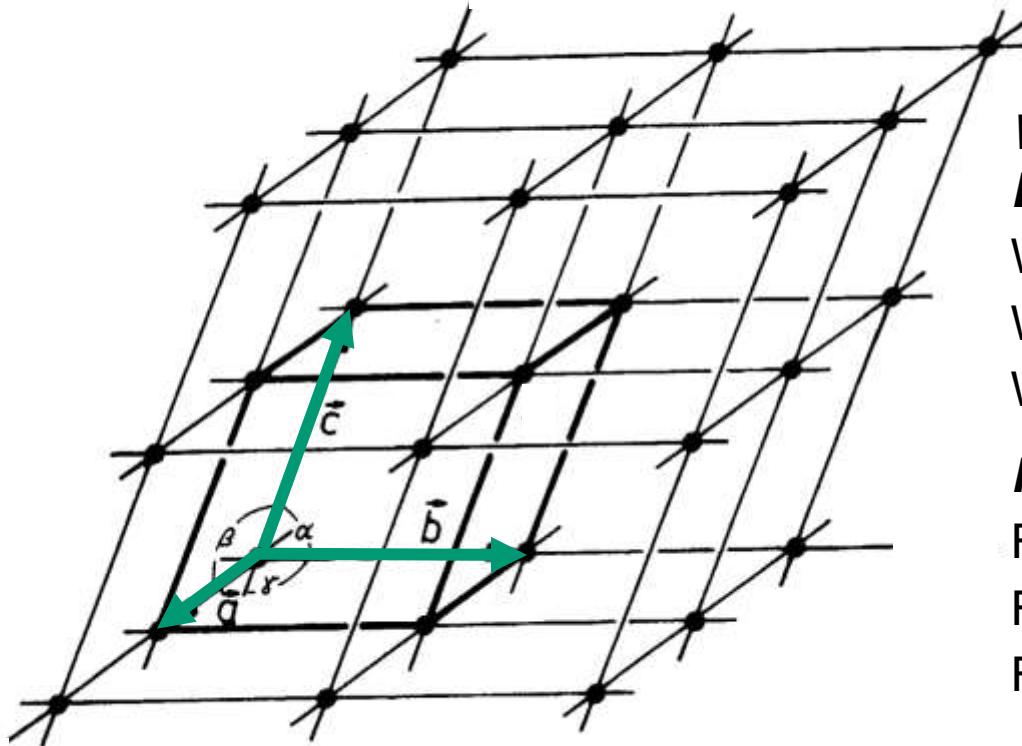
Inhaltsverzeichnis

Symmetrie der Kristalle

- Symmetrie in der Kunst und in Kristallen
- Gitter
- Periodizität und Translation
- Translationen und Gitter in 2 (und 3) Dimensionen
- Basisvektoren, Elementarzellen, Gitterparameter
- Kristallsysteme und Gitter-Typen in 2 Dimensionen
- Die 7 Kristallsysteme und kristallographische Koordinatensysteme in 3 Dimensionen
- Die 14 Bravais-Gitter in 3 Dimensionen, primitive und zentrierte Gitter
- Symbole für Punkte, Richtungen und Flächen
- Miller-Indizes, Laue-Indizes
- Netzebenen und Netzebenenabstände

3 dim. Periodizität eines Kristalls \Leftrightarrow Kristallgitter

3 nicht-coplanare Basisvektoren **a**, **b** und **c** definieren ein Parallelepiped, die **Elementarzelle** des Kristallgitters, und das **kristallographische Koordinatensystem** mit seinem Ursprung



Winkel zwischen Basisvektoren:

$$\text{Winkel } (\mathbf{a}, \mathbf{b}) = \gamma$$

$$\text{Winkel } (\mathbf{b}, \mathbf{c}) = \alpha$$

$$\text{Winkel } (\mathbf{c}, \mathbf{a}) = \beta$$

Flächen der Elementarzelle:

$$\text{Fläche } (\mathbf{a}, \mathbf{b}) = C$$

$$\text{Fläche } (\mathbf{b}, \mathbf{c}) = A$$

$$\text{Fläche } (\mathbf{c}, \mathbf{a}) = B$$

Jeder Gitterpunkt (Punktgitter) ist durch einen Vektor gegeben

$$\tau = u\mathbf{a} + v\mathbf{b} + w\mathbf{c} \quad (u, v, w \in \mathbb{Z})$$

τ wird auch als **Translationsvektor** bezeichnet

Das kennen Sie: Cartesisches Koordinatensystem:

- In der Ebene (2dim. Raum) 2 senkrecht aufeinander stehende Basisvektoren **a** und **b** mit $|a| = |b| = 1$ und Winkel $\gamma = 90^\circ$
- Im 3dim. Raum 3 senkrecht aufeinander stehende Basisvektoren **a**, **b** und **c** mit $|a| = |b| = |c| = 1$ ($\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$)

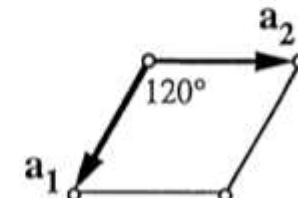
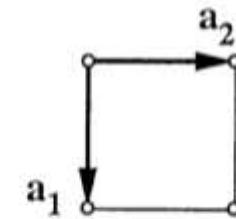
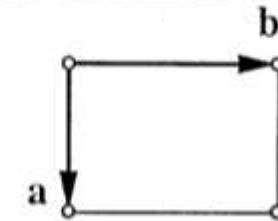
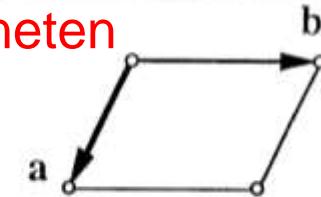
Kristallographische Koordinatensysteme \Leftrightarrow Kristallsysteme

- Im **2dim. Raum** (Ebene): **4** verschiedene Systeme mit 2 Basisvektoren **a** und **b** (und den Bedingungen):
schiefwinklig (keine), **rechtwinklig** ($\gamma = 90^\circ$),
quadratisch ($|a| = |b|$, $\gamma = 90^\circ$), **hexagonal** ($|a| = |b|$, $\gamma = 120^\circ$).
- Im **3dim. Raum**: **7** verschiedene Systeme mit 3 Basisvektoren **a**, **b** und **c** (und den Bedingungen):
triklin (keine), **monoklin** (mit monokliner Achse $\parallel b$: $\alpha = \gamma = 90^\circ$),
orthorhombisch ($\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$), **tetragonal** ($|a| = |b|$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$),
trigonal (in hexagonaler Aufstellung: $|a| = |b|$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$),
hexagonal ($|a|=|b|$, $\alpha=\beta=90^\circ$, $\gamma=120^\circ$), **kubisch** ($|a|=|b|=|c|$, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$).

Schon gesehen: 4 Kristallsysteme im 2 dim. Raum (Ebene)

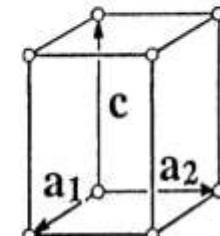
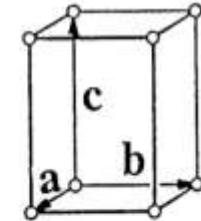
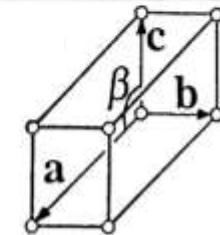
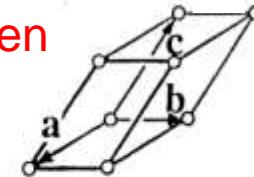
Festlegung der zugehörigen Koordinatensysteme

System	min. Symmetrie	Elementarzelle (-masche)
schiefwinklig	1 oder 2	keine ausgezeichneten Richtungen a, b, γ
rechtwinklig	m (oder g)	a und b \parallel oder \perp m (oder g) a, b, $\gamma = 90^\circ$
quadratisch	4	a = b, $\gamma = 90^\circ$
hexagonal	3 oder 6 ($\equiv 3+2$)	a = b, $\gamma = 120^\circ$



Wie viele **verschiedene** Koordinatensysteme brauchen wir in 3D?

System	min. Symmetrie	Elementarzelle
triklin	1 oder $\bar{1}$	keine ausgezeichneten Richtungen a, b, c, α, β, γ
monoklin	<u>ein</u> 2 oder $\bar{2} \equiv m$ definiert die monokline Achse ($\parallel 2$ oder $\perp m$)	a, b, c, $\alpha=\gamma=90^\circ, \beta>90^\circ$ ($b \perp a, b \perp c$) (alternativ: $\alpha=\beta=90^\circ, \gamma$)
ortho-rhombisch	<u>drei</u> 2 oder $\bar{2} \equiv m$ definieren die Richtungen der drei orthogonalen Achsen ($\parallel 2$ oder $\perp m$)	a, b, c, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
tetragonal	<u>ein</u> 4 oder $\bar{4}$ tetragonale Achse $4\parallel c$	a=b, c, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$

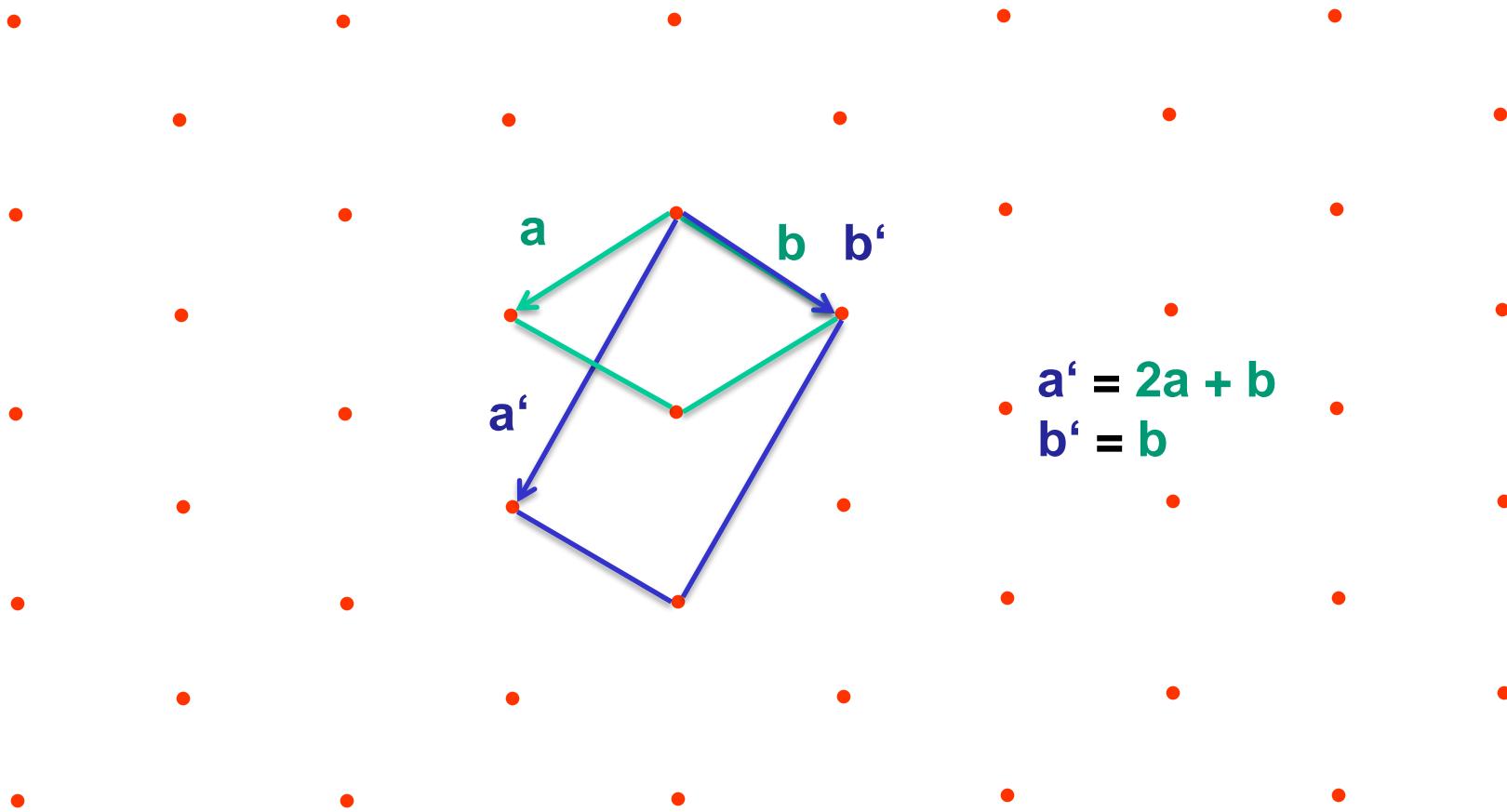


Wie viele **verschiedene** Koordinatensysteme brauchen wir in 3D?

System	min. Symmetrie	Elementarzelle
trigonal (rhomboedrisch)	<u>ein</u> 3 oder $\bar{3}$	<p>rhomboedrische Zelle: $a=b=c, \alpha=\beta=\gamma$</p> <p>hexagonale Zelle: $a=b, c, \alpha=\beta=90^\circ, \gamma=120^\circ$</p> <p>In der hexagonalen Zelle: trigonale Achse $3\parallel c$</p>
hexagonal	6 oder $\bar{6} \equiv \frac{3}{m}$	<p>$a=b, c, \alpha=\beta=90^\circ, \gamma=120^\circ$</p> <p>hexagonale Achse $6\parallel c$</p>
kubisch	<u>vier</u> 3 oder $\bar{3}$	<p>$a=b=c, \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$</p> <p>Basisvektoren \equiv Koordinatenachsen \parallel 4-zähligen Achsen des Gitters</p>

Die restlichen drei von 7 **Kristallsystemen** im 3 dim. Raum

War das alles, was man über Gitter wissen muss? Leider nicht!
Manchmal ist es sinnvoll eine Elementarzelle zu wählen, die mehr
als einen Gitterpunkt enthält => Zentrierte Gitter

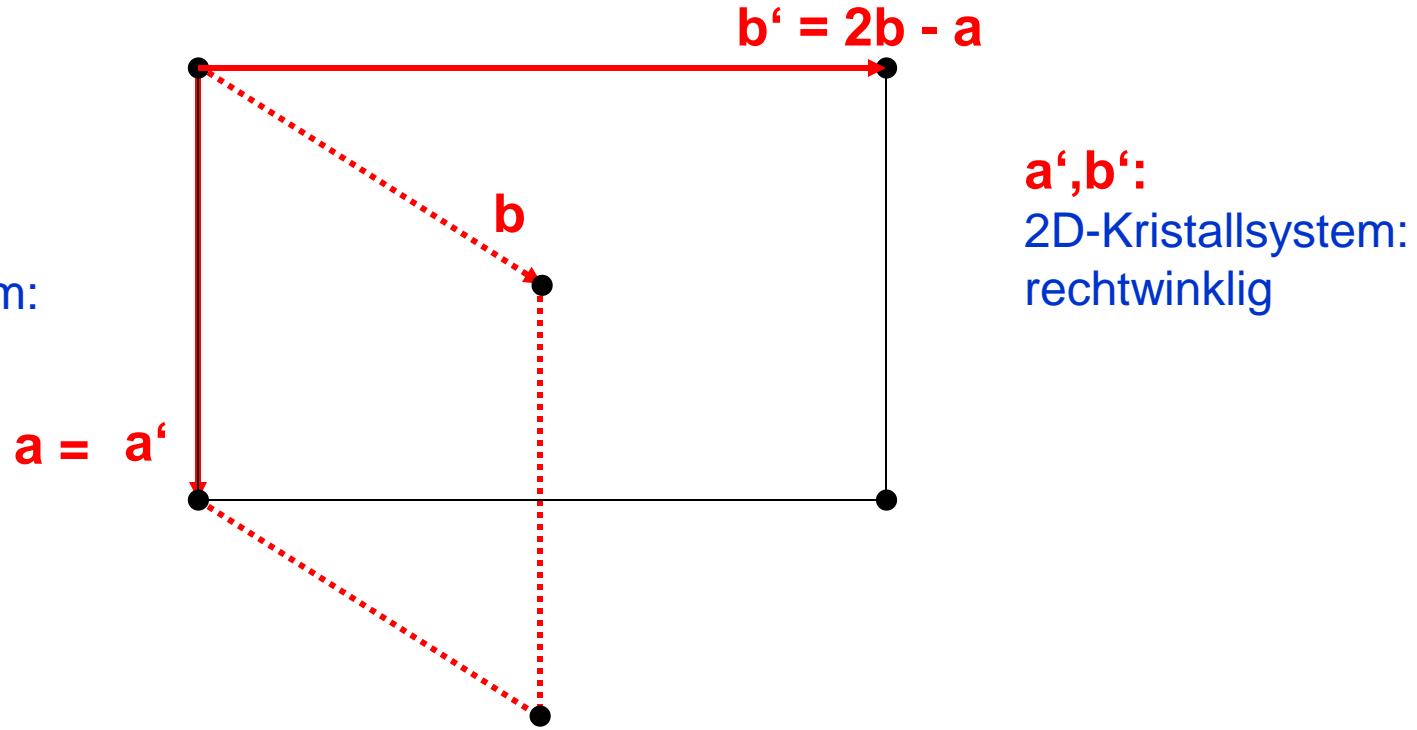


$$a' = 2a + b$$
$$b' = b$$

a, b : Kleinstmögliche EZ, schiefwinklig
 a', b' : Doppelte Fläche der EZ, rechtwinklig

War das alles, was man über Gitter wissen muss? Leider nicht!
Manchmal ist es sinnvoll eine **Elementarzelle** zu wählen, die mehr
als einen Gitterpunkt enthält => **Zentrierte Gitter**

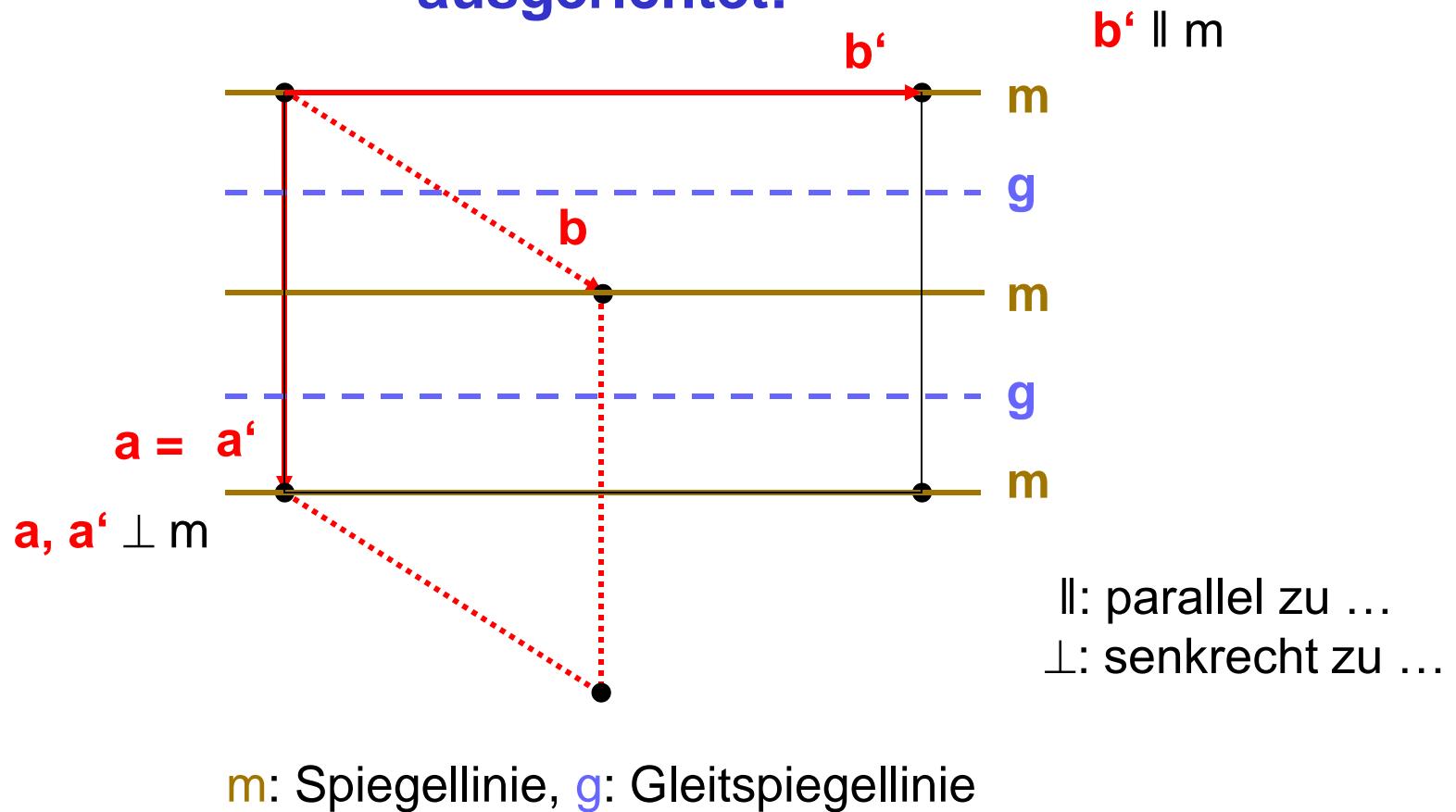
a, b:
2D-Kristallsystem:
schieuwinklig



a', b':
2D-Kristallsystem:
rektwinklig

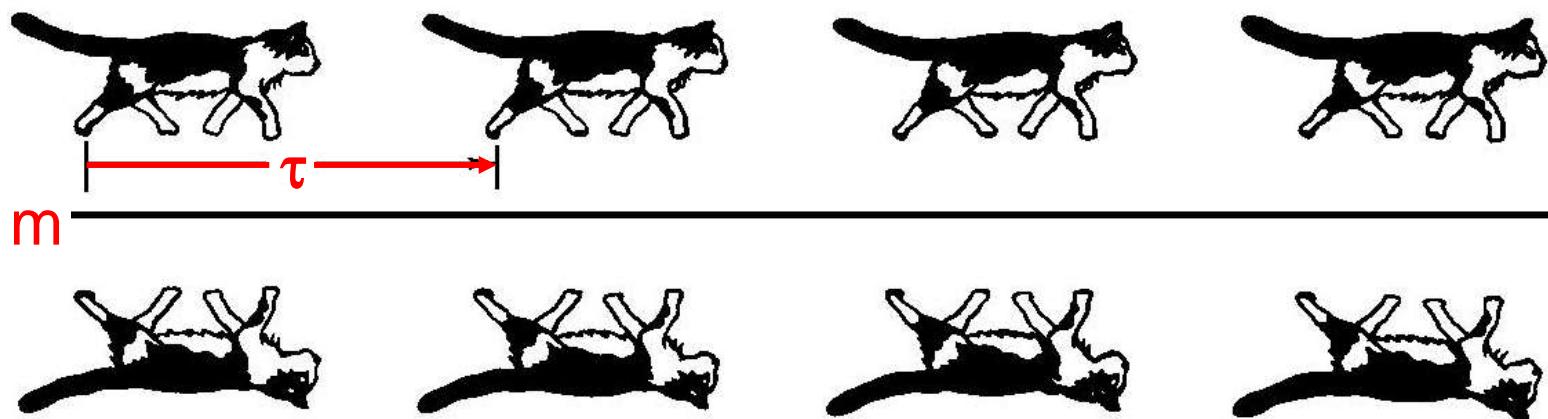
„Symmetriegewinn“ hier: Rektwinklig statt schieuwinklig
Aber: 2 Gitterpunkte statt 1 Gitterpunkt & Zellfläche verdoppelt
=> Rektwinkliges **c-Gitter** in 2D, „c“: Weil die a-b-Fläche zentriert ist.

Weiterer Grund, eine zentrierte Elementarzelle zu wählen:
Symmetrielemente sind längs der neuen Basisvektoren ausgerichtet:

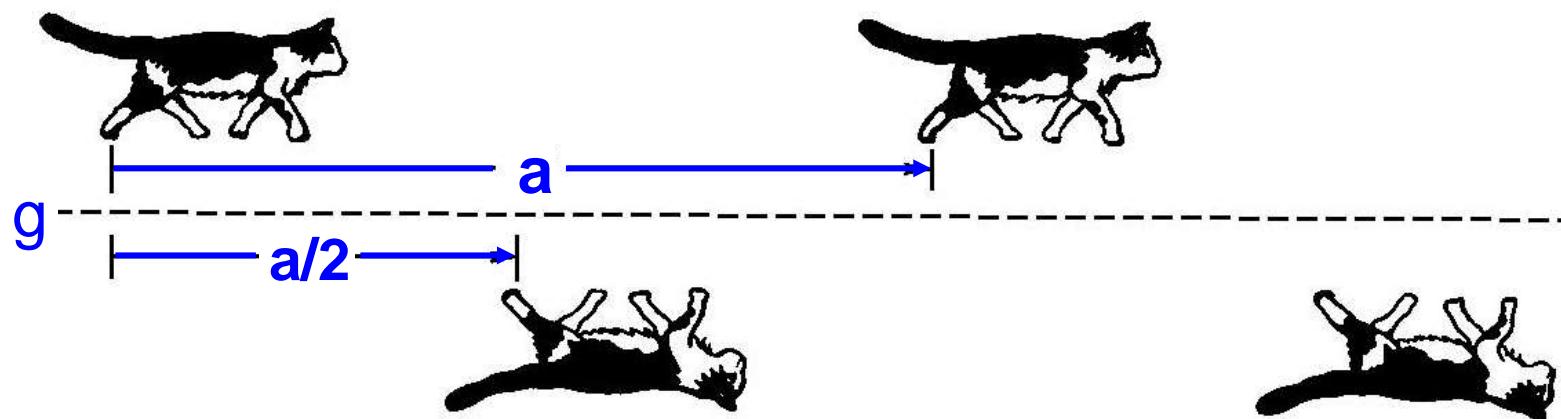


Oberbegriff für zentrierte und nicht zentrierte (=primitive) Gitter:
Bravais-Gitter

Was, bitteschön, ist eine Gleitspiegelung?



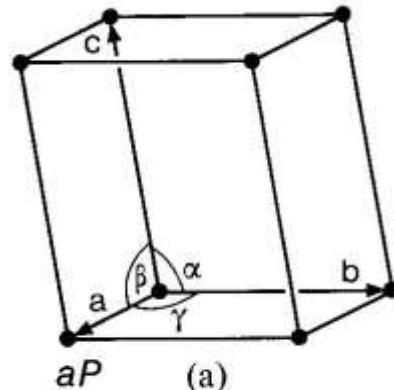
Spiegelung: Spiegelebene $m \perp$ Abbildungsebene



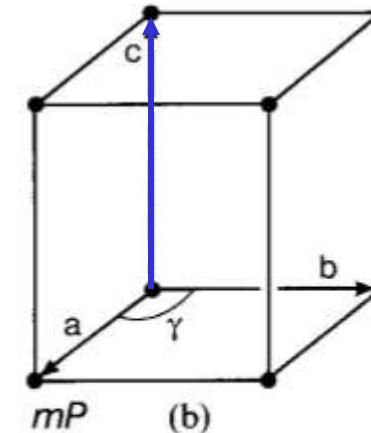
Gleitspiegelung: Gleitebene $g \perp$ mit Gleitvektor $a/2$

Wie viele Bravaisgitter brauchen wir insgesamt in 3D?

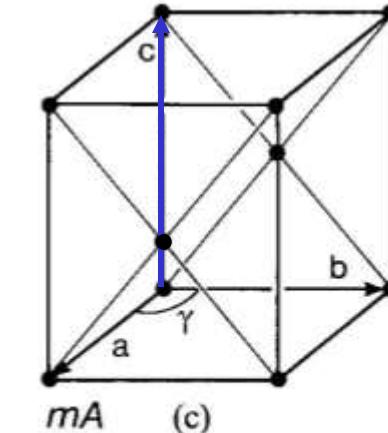
Die 14 Bravais-Gitter im 3dim. Raum



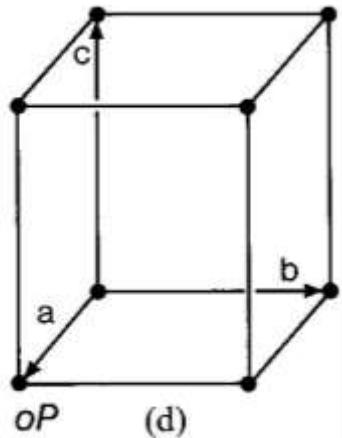
triklin P



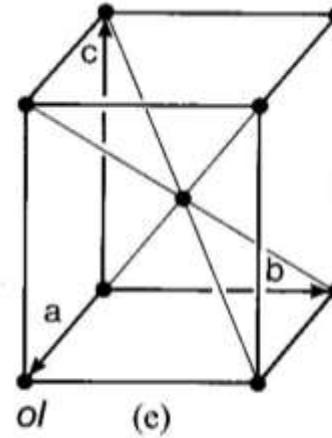
monoklin P
monokline Achse $\parallel c$



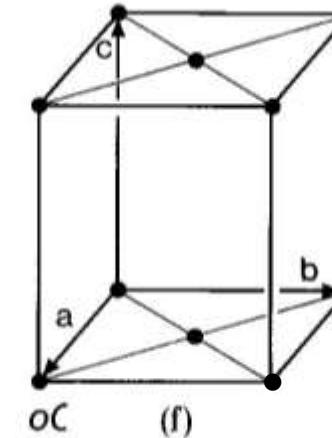
monoklin A
(0,0,0 + 0, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$)



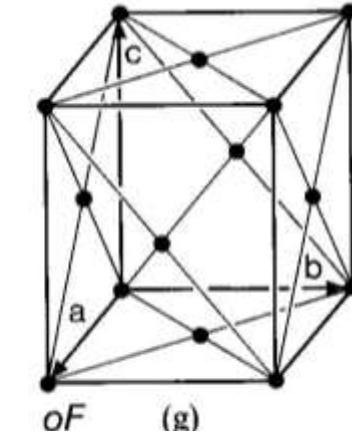
orthorhombisch P



orthorhombisch I
(0,0,0 + $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$)

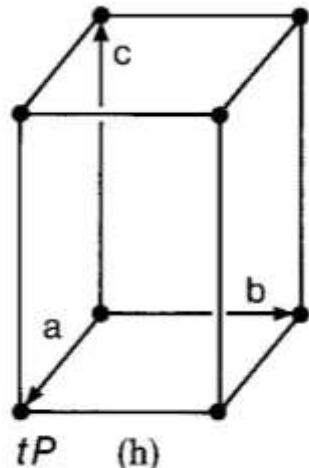


orthorhombisch C
(0,0,0 + $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, 0)

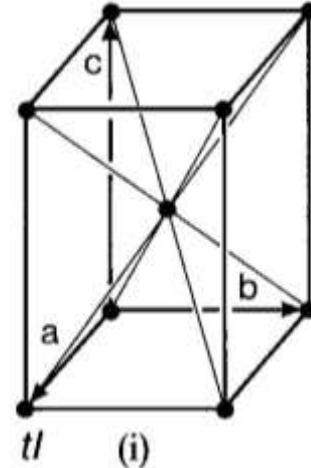


orthorhombisch F
(0,0,0 + $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, 0
 $\frac{1}{2}$, 0, $\frac{1}{2}$ + 0, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$)

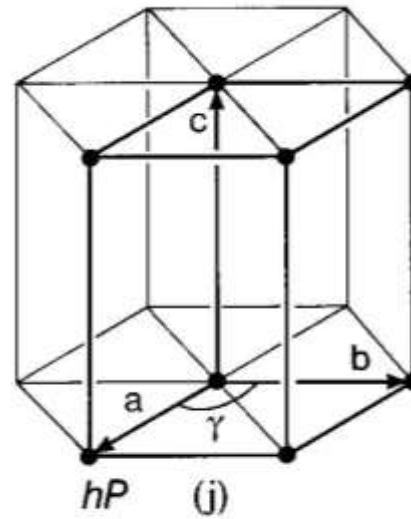
3 dim. Bravais-Gitter (Fortsetzung)



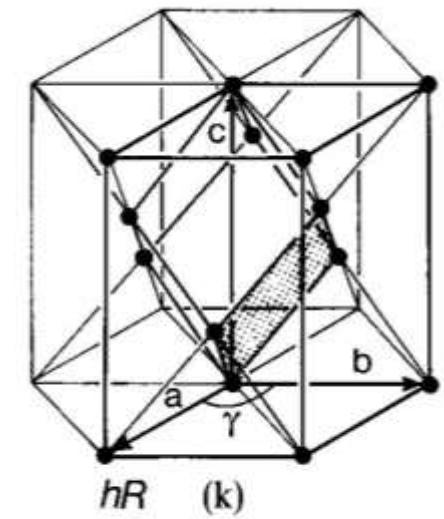
tetragonal P



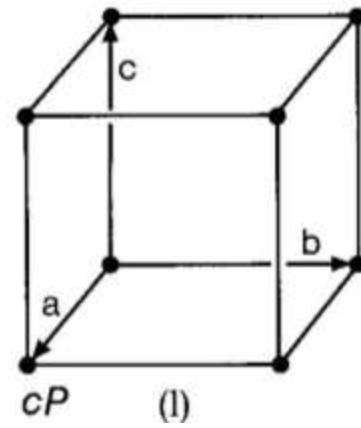
tetragonal I



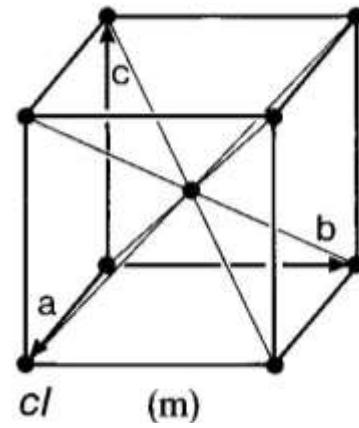
trigonal P
hexagonal P



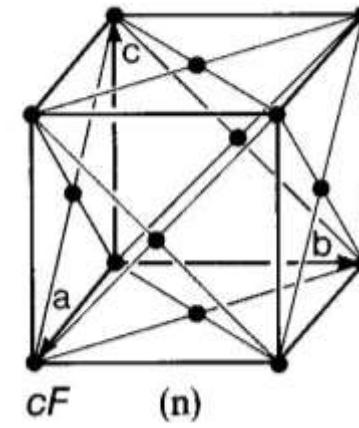
hexagonal/
rhomboedrisch



kubisch P

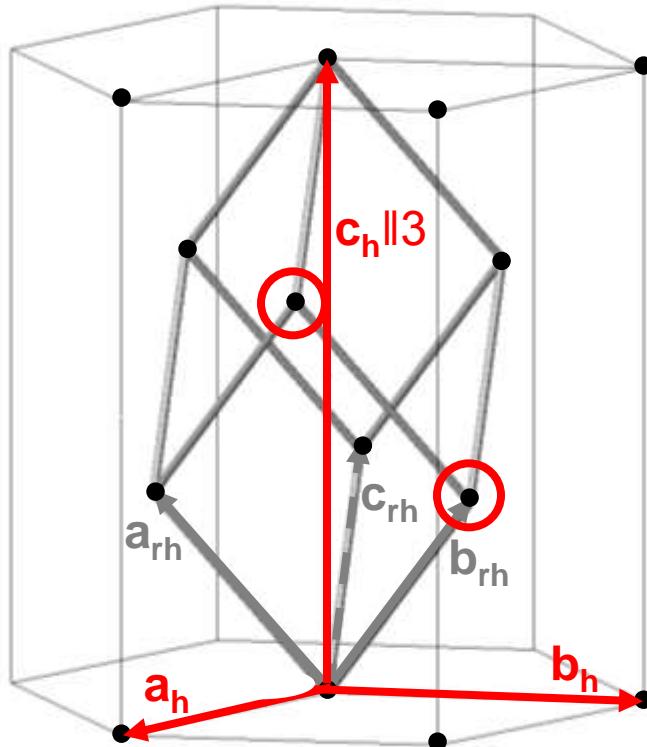


kubisch I



kubisch F

Rhomboedrische Elementarzelle: $a_{rh}=b_{rh}=c_{rh}$; $\alpha_{rh}=\beta_{rh}=\gamma_{rh}$
in hexagonaler Aufstellung: $a_h=b_h$, c_h ; $\alpha_h=\beta_h=90^\circ$, $\gamma_h=120^\circ$



Spezialfall:
Die rhomboedrische Elementarzelle lässt sich auch hexagonal hinschreiben...
...also brauchen wir sie eigentlich nicht!

Zu der hexagonalen Elementarzelle gehören 3 Gitterpunkte:
 $V_h = 3V_{rh}$ (R-Zelle)

Zusammenfassung: Bravais-Gitter

Die Wahl der Basisvektoren der Elementarzellen und damit der Koordinatenachsen hängt von der Symmetrie der Kristallsysteme ab. Grundsätzlich wird unter diesem Symmetrievorbehalt die kleinstmögliche Elementarzelle gewählt.

Zusätzlich zu den **primitiven Gittern** mit genau einem Gitterpunkt pro Elementarzelle ergeben sich **zentrierte Gitter** mit 2, 3 und 4 Gitterpunkten pro Elementarzelle.

5 Bravais-Gitter in der Ebene

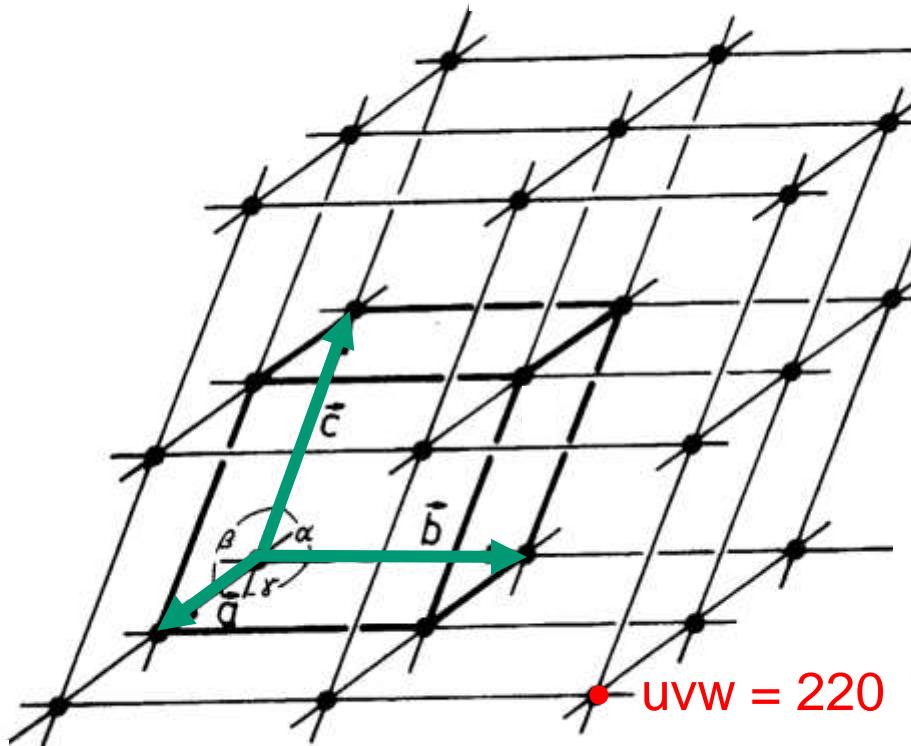
Kristall-system	schiefwinklig	rechtwinklig	quadratisch	hexagonal
Bravais-Gitter	p	p und c	p	p

14 Bravais-Gitter im 3 dim. Raum

Kristall-system	triklin	mono-klin	ortho-rhombisch	tetra-gonal	trigonal (rhomboedrisch)	hexa-gonal	kubisch
Bravais-Gitter	P	P, C	P, C, I, F	P, I	R	P	P, I, F

3 dim. Periodizität eines Kristalls \Leftrightarrow **Kristallgitter**

3 nicht-koplanare Basisvektoren **a**, **b** und **c** definieren ein Parallelepiped, die **Elementarzelle** des Kristallgitters, und das **kristallographische Koordinatensystem** mit seinem Ursprung



Winkel zwischen Basisvektoren:

$$\text{Winkel } (\mathbf{a}, \mathbf{b}) = \gamma$$

$$\text{Winkel } (\mathbf{b}, \mathbf{c}) = \alpha$$

$$\text{Winkel } (\mathbf{c}, \mathbf{a}) = \beta$$

Flächen der Elementarzelle:

$$\text{Fläche } (\mathbf{a}, \mathbf{b}) = C$$

$$\text{Fläche } (\mathbf{b}, \mathbf{c}) = A$$

$$\text{Fläche } (\mathbf{c}, \mathbf{a}) = B$$

Jeder **Gitterpunkt** (Punktgitter) ist durch einen Vektor gegeben

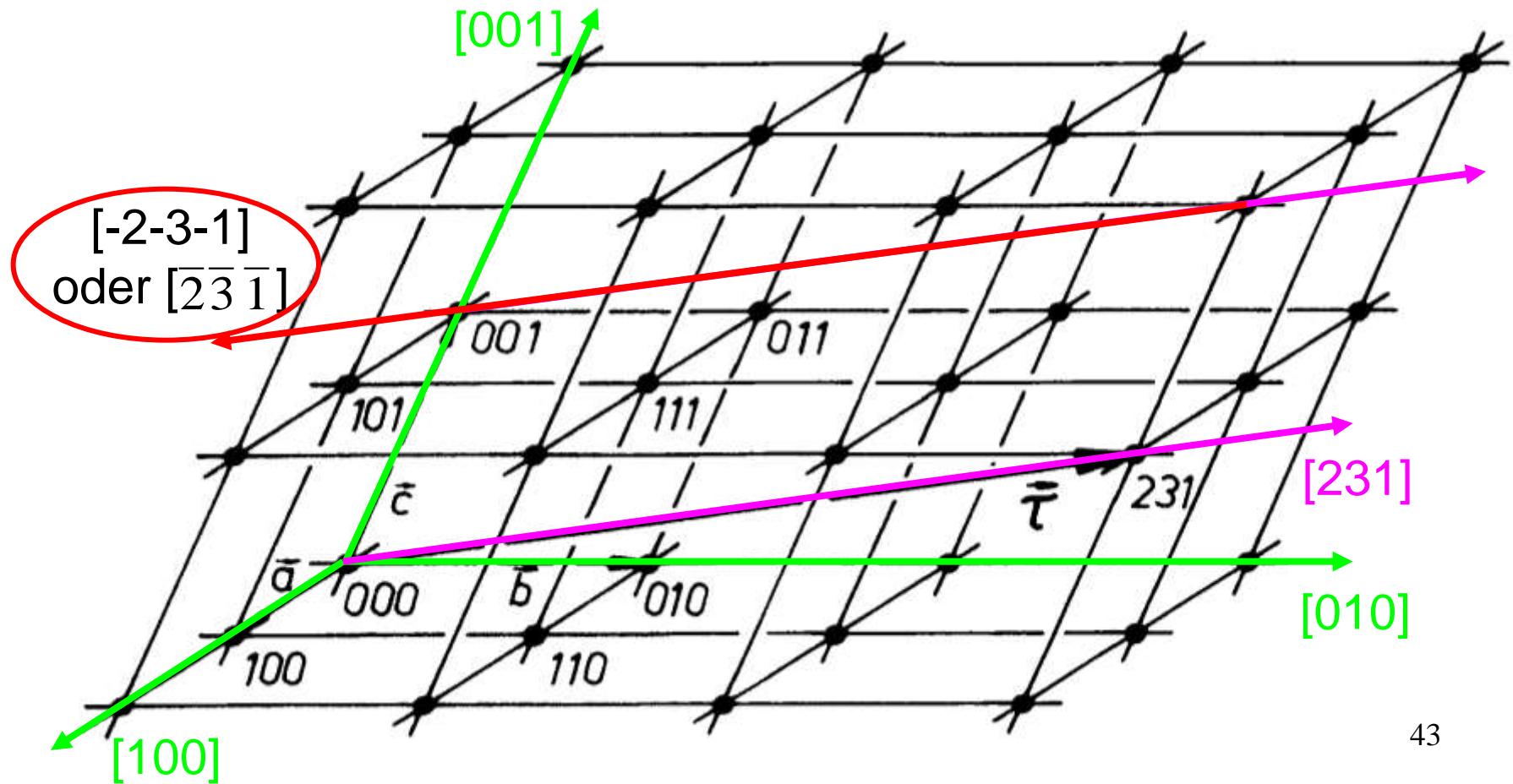
$$\tau = u\mathbf{a} + v\mathbf{b} + w\mathbf{c} \quad (u, v, w \in \mathbb{Z})$$

τ wird auch als **Translationsvektor** bezeichnet

Gitterpunkte und Gitterrichtungen

entsprechend dem Translationsvektor $\tau = u\mathbf{a} + v\mathbf{b} + w\mathbf{c}$ ($u, v, w \in \mathbb{Z}$) werden

- Gitterpunkte durch uvw bezeichnet (nicht notwendigerweise teilerfremd)
- Gitterrichtungen oder Gittergeraden durch $[uvw]$ (teilerfremd!)



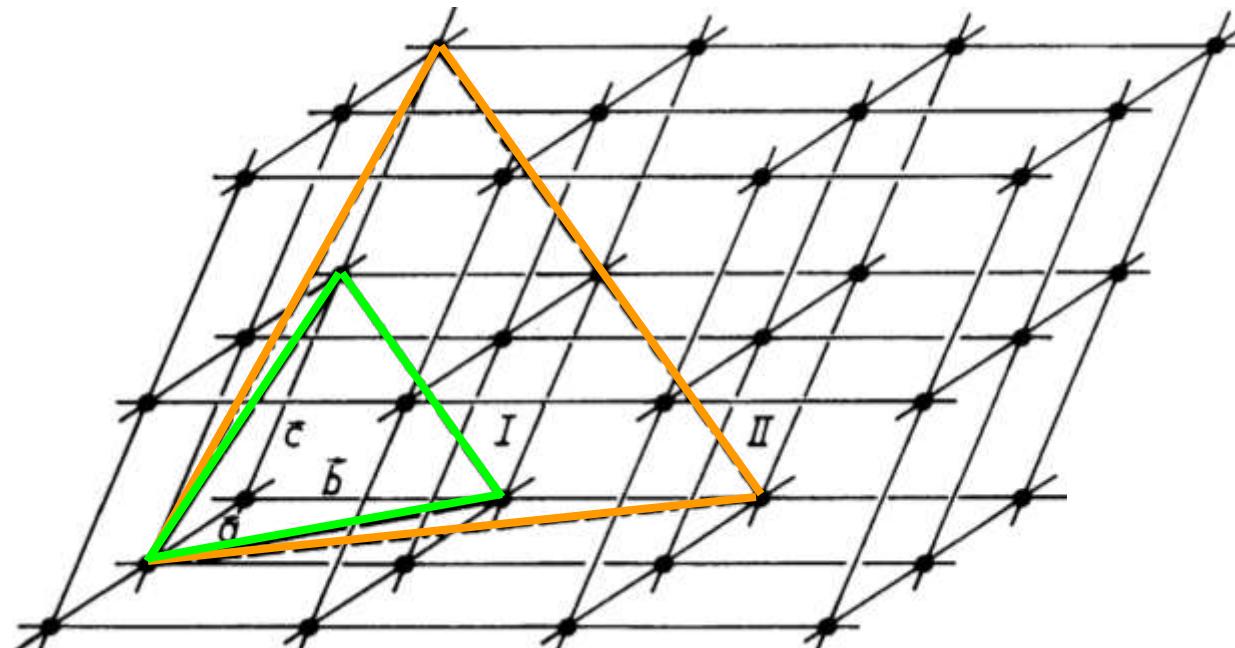
Gitterebenen

(Kristallflächen sind spezielle Gitterebenen)

3 nicht co-lineare Gitterpunkte definieren eine Gitterebene:

- Schnittpunkte der Gitterebene mit den Achsen: $m \cdot a$, $n \cdot b$, $o \cdot c$
- Kehrwerte: $1/m$, $1/n$, $1/o$
- Miller Indizes (ganzzahlig & teilerfremd!): $h = n \cdot o$, $k = m \cdot o$, $l = m \cdot n$
(mit kleinstem gemeinsamen Nenner no/mno , mo/mno , mn/mno)

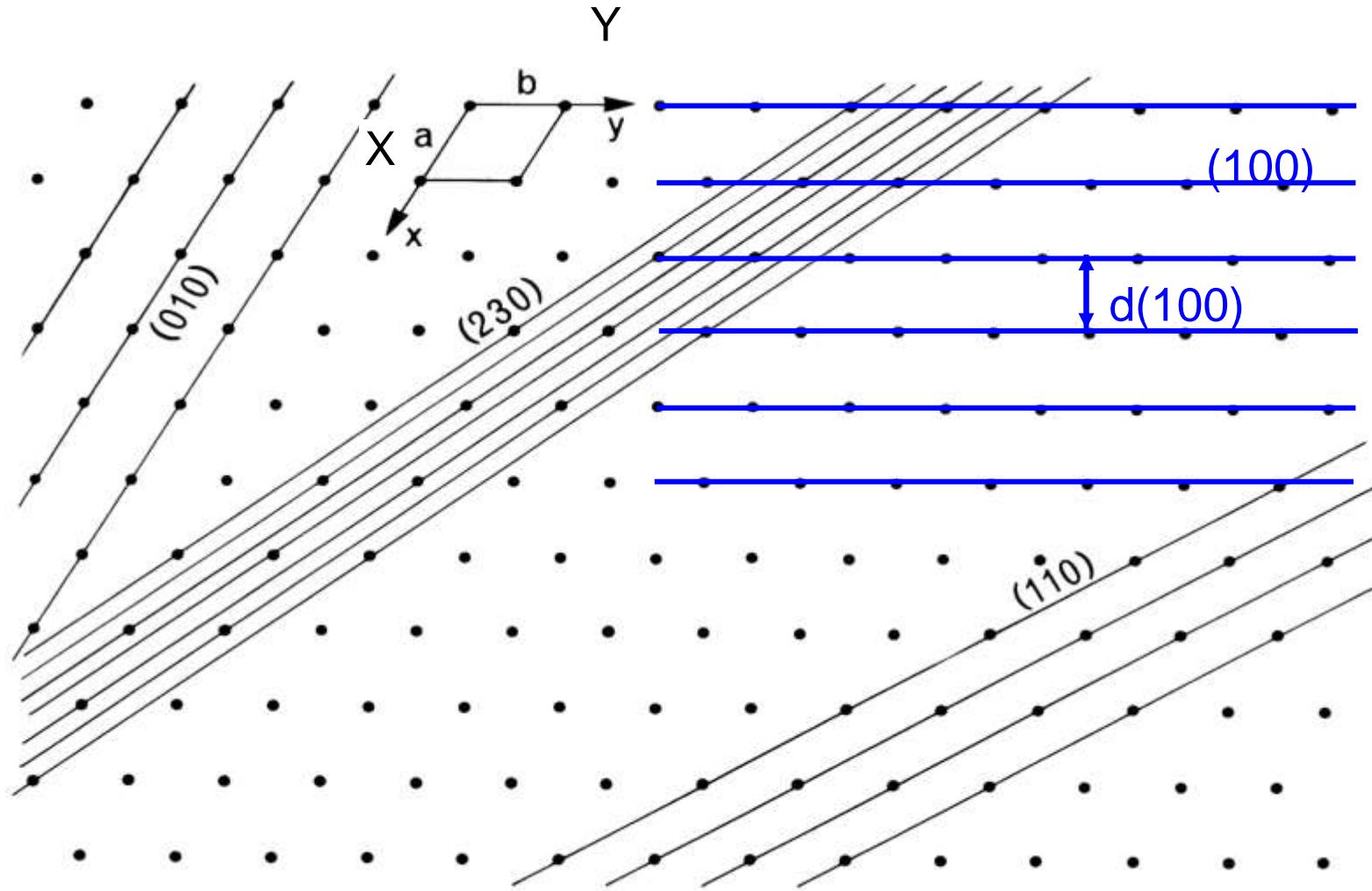
Miller Indizes (hkl) beschreiben einen Satz von parallelen Netzebenen
„Netzebenenschar“ mit charakteristischen Netzebenenabständen $d(hkl)$.



$$\begin{array}{lll} I: & 1 & 1 \\ & 1/1 & 1/1 \\ h=1 & k=1 & l=1 \\ \Rightarrow & (111) \end{array}$$

$$\begin{array}{lll} II: & 1 & 2 \\ & 1/1 & 1/2 \\ h=2 & k=1 & l=1 \\ \Rightarrow & (211) \end{array}$$

Projektion des Kristallgitters von Graphit (hexagonal) parallel zu der Z-Achse auf die XY-Ebene mit ausgewählten **(hk0)-Netzebenen-Scharen**. Die Netzebenenabstände $d(hkl)$ nehmen mit steigenden Indizes h, k, l ab. Netzebenenabstände $d(hkl)$ kann man messen: Siehe **Röntgenbeugung**.



Zusammenfassung: Indizes in der Kristallographie:

(was gemeint ist, erkennt man an den Klammern)

- **Gitterpunkte** $u v w$, Beispiel $2 1 3$ (ohne Klammern)
ganzzahlige Komponenten längs der Achsen **a**, **b**, **c**
- **Gitterrichtungen** $[u v w]$, Beispiel $[2 1 3]$
- **Symmetrie-äquivalente Gitterrichtungen** $\langle u v w \rangle$
z. B. alle Würfelkanten (Richtung und Gegenrichtung) $\langle 1 0 0 \rangle$
entspr. $[1 0 0], [-1 0 0], [0 1 0], [0 -1 0], [0 0 1], [0 0 -1]$
- **Miller Indizes** $(h k l)$, Beispiel $(1 1 1)$
reziproke, ganzzahlig & teilerfremd gemachte Achsenabschnitte auf **a**, **b**, **c**
- **Laue Indizes** (engl.: Bragg-Indices) $h k l$, Beispiel $2 2 2$ (ohne Klammern)
reziproke, ganzzahlige Achsenabschnitte auf **a**, **b**, **c**,
nicht notwendigerweise teilerfremd
- **Symmetrie-äquivalente Miller Indizes (Flächenformen):** $\{h k l\}$,
z. B. alle Flächen eines Oktaeders: $\{1 1 1\}$, entspricht den Flächen:
 $(1 1 1), (-1 -1 -1), (-1 1 1), (1 -1 -1), (1 -1 1), -1 1 -1, (1 1 -1), -1 -1 1$

In alten Lehrbüchern: Hexagonal / trigonal: Vier Indizes statt drei: $(h k i l)$,
Ursache: 3 äquivalente **a**-Achsen, Redundanz: $h + k = -i \Rightarrow$ Heute ungebräuchlich

Inhaltsverzeichnis

Symmetrie der Kristalle

- Morphologie der Kristalle, Gesetz der Winkelkonstanz
Flächenform, Kristallform, Tracht, Habitus
Stereographische Projektion, Wulff'sches Netz, Großkreise
Zone, Zonenachse, Zonenkreis, Zonengesetz
Stereographische Projektion und Kristallsymmetrie
- Punktgruppen und Kristallklassen
Symmetrieelemente und Symmetrieelemente
Symmetrieelemente 1. und 2. Art (Drehungen und Drehinversionen)
Beschränkung der Zähligkeit von Drehungen durch das Kristallgitter
Kongruenz und Enantiomorphie
Kombination von Symmetrieelementen im Raum
- Die 32 räumlichen Kristallklassen
Blickrichtungen, Symbole für Punktgruppen und Kristallklassen
Allgemeine und spezielle Kristallformen bzw. Flächenformen

Morphologie eines Kristalls

Beschreibung der äußeren Form eines Kristalls durch:

- ebene Begrenzungsflächen \parallel Netzebenenschar (hkl)
- Kanten \parallel Schar von Gittergeraden/Gitterrichtungen [uvw]

**Wegen der periodischen Ordnung (Translationsgitter)
sind die Winkel zwischen den Flächen wohl definiert.**

Gesetz der Winkelkonstanz (Nicolaus Steno, 1669):

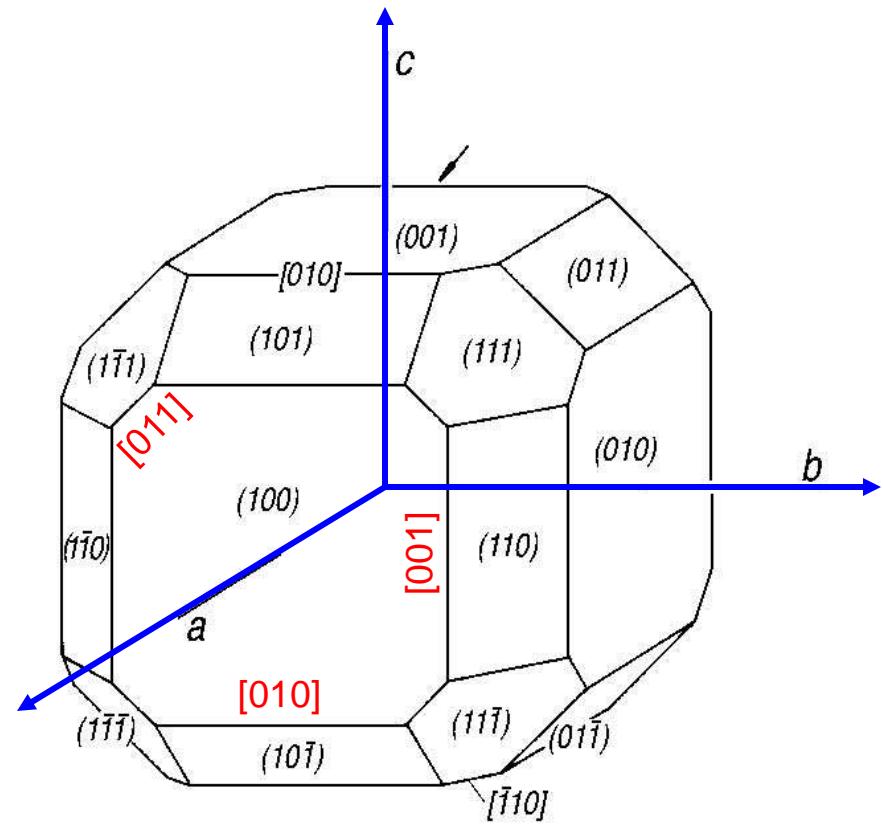
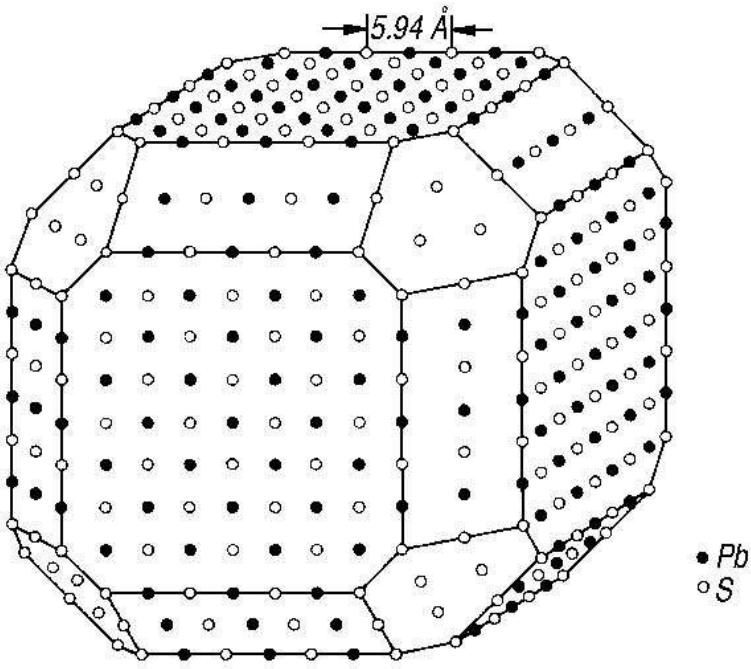
Alle zu derselben Kristallart gehörenden Kristalle schließen zwischen analogen Flächen bei gleichen äußeren Bedingungen (Druck und Temperatur) stets den gleichen Winkel ein.



**Beispiel:
Bergkristall –
Quarz (SiO_2)**

Quarzstufe
aus dem
Gotthard-Massiv





Kristallstruktur (links) und Morphologie (rechts)
von Galenit (PbS),
kubische Struktur vom NaCl-Typ

2 verschiedene Netzebenen ($h_1k_1l_1$) und ($h_2k_2l_2$) schneiden sich grundsätzlich in einer Gittergeraden $[uvw] \Rightarrow [uvw] \parallel (h_1k_1l_1)$ und $(h_2k_2l_2)$.

Alle Netzebenen ($h_nk_nl_n$), die eine gemeinsame Gittergerade $[uvw]$ haben, gehören zu einer **Zone**. $[uvw]$ wird **Zonenachse** genannt.

Es gilt die **Zonengleichung**

$$h_n u + k_n v + l_n w = 0$$

Berechnung der Zonenachse $[uvw]$ von 2 Netzebenen ($h_1k_1l_1$) und ($h_2k_2l_2$):

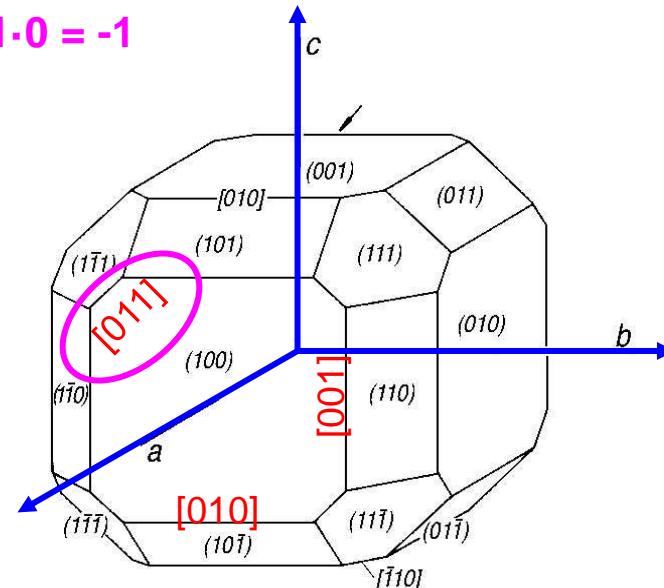
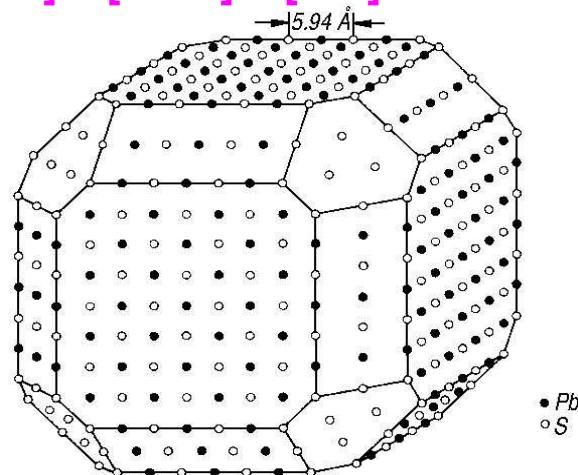
$$\text{aus } h_1u + k_1v + l_1w = 0 \text{ und } h_2u + k_2v + l_2w = 0$$

$$\Rightarrow u = k_1l_2 - k_2l_1, \quad v = l_1h_2 - l_2h_1, \quad w = h_1k_2 - h_2k_1$$

$$(h_1k_1l_1) = (100), (h_2k_2l_2) = (1-11)$$

$$u = 0 \cdot 1 - (-1) \cdot 0 = 0, \quad v = 0 \cdot 1 - 1 \cdot 1 = -1, \quad w = 1 \cdot (-1) - 1 \cdot 0 = -1$$

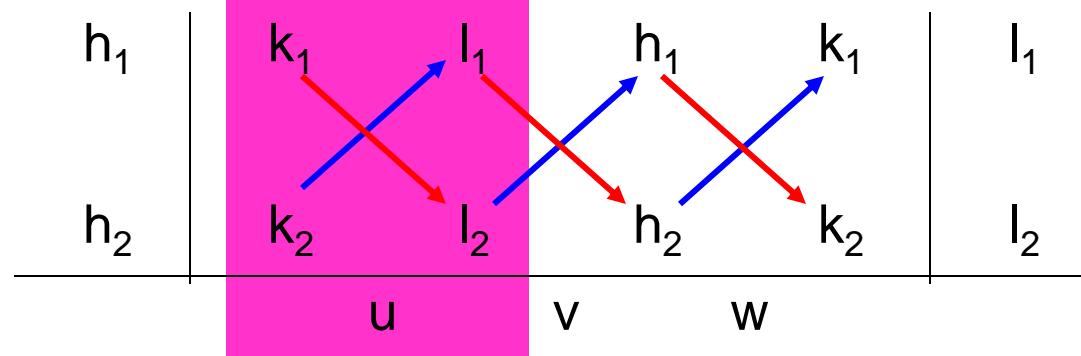
$$\text{Zonenachse } [uvw] = [0-1-1] = [011]$$



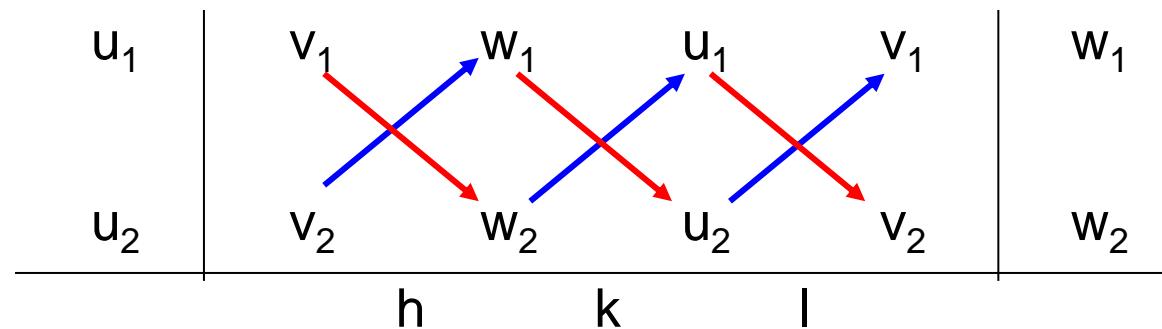
Schema zur Berechnung von [uvw] aus (hkl)'s und umgekehrt

$$h_1 u + k_1 v + l_1 w = 0$$

$$h_2 u + k_2 v + l_2 w = 0 \Rightarrow u = (+k_1 l_2 - k_2 l_1), v = (+l_1 h_2 - l_2 h_1), w = (+h_1 k_2 - h_2 k_1)$$



analog für 2 Gitterrichtungen $[u_1v_1w_1]$ und $[u_2v_2w_2]$,
die eine Gitterebene (hkl) aufspannen:



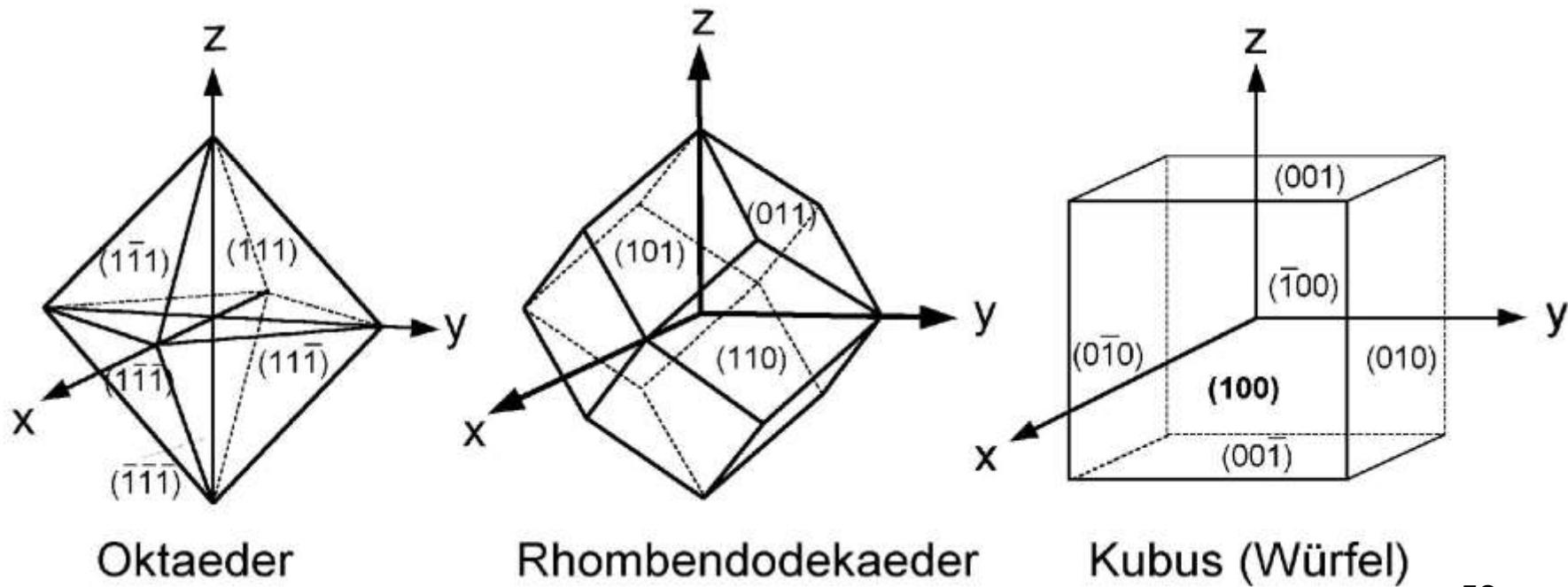
Alle Ebenen zur gleichen Zone sind tautozonal:

alle (hkl)-Gitterebenen, die sich in einer $[uvw]$ -Gitterrichtung (Zonenachse)
schneiden

Alle symmetrisch äquivalenten Flächen bilden eine Flächenform {hkl}

Im kubischen Kristallsystem

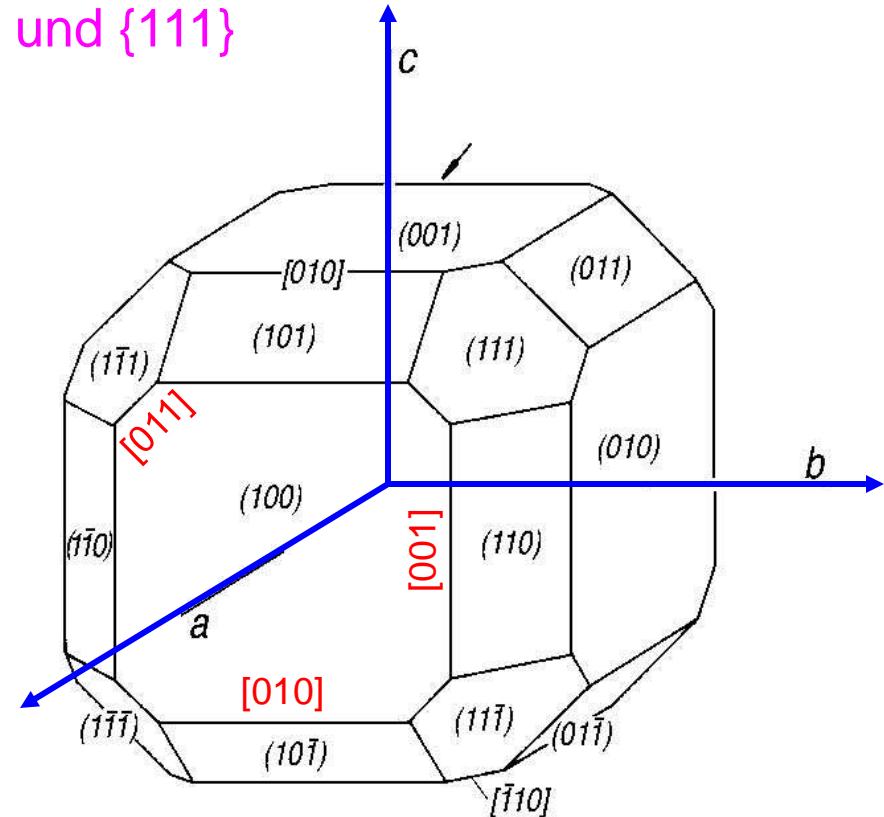
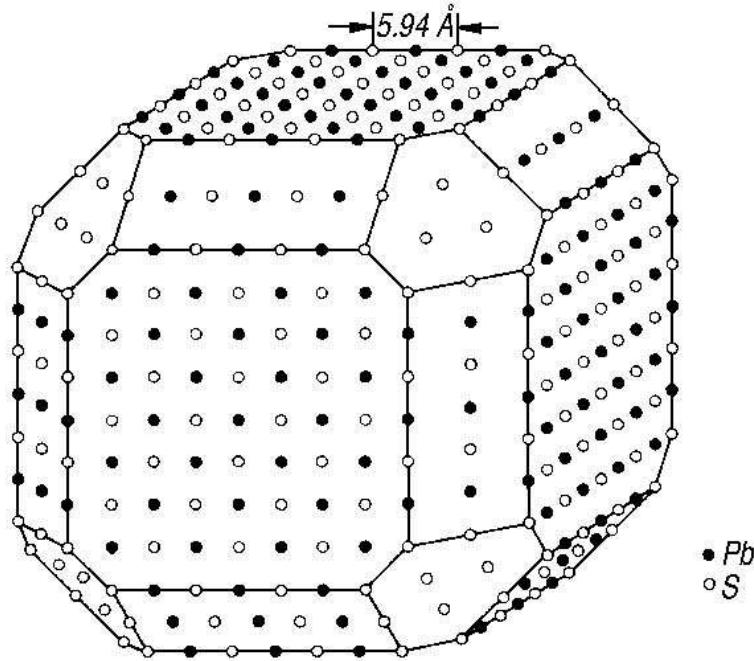
- **Oktaeder: {111}** \Leftrightarrow (111), (-111), (1-11), (11-1), (-1-11), (-11-1), (1-1-1), (-1-1-1)
- **Rhombendodekaeder: {110}** \Leftrightarrow
(110), (101), (011), (-110), (-101), (0-11), (1-10), (10-1), (01-1), (-1-10), (-10-1), (0-1-1)
- **Kubus: {100}** \Leftrightarrow (100), (010), (001), (-100), (0-10), (00-1)



Tracht eines Kristalls:

Menge aller an einem Kristall auftretenden Flächenformen

Beispiel: Galenit mit $\{100\}$, $\{110\}$ und $\{111\}$



Kristallstruktur und Morphologie von Galenit (PbS)
kubische Struktur vom NaCl-Typ

Habitus eines Kristalls oder Kristallhabitus:

Der Habitus beschreibt das Erscheinungsbild eines Kristalls (relatives Größenverhältnis der auftretenden Flächenformen).

Kristalle mit gleicher Tracht können unterschiedlichen Habitus aufweisen.



oktaedrisch

Diamant 10 Karat

Kantenlänge 1 cm

→ Südafrika

*Geschenk an Museum
in Wien, 1880*



würfelig

Pyrit (FeS_2), verwachsen

→ La Riocha, Spanien



prismatisch bis nadelig

Gips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)

→ Eisleben

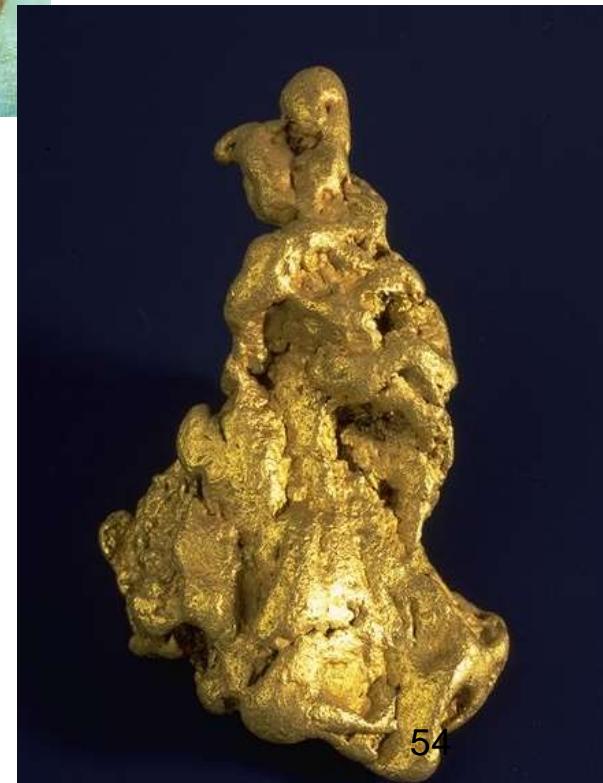


Kristalle ohne Flächen

Gold-Nugget 548 gr

→ Ural, Russland

Zar Nikolaus I. an Kaiser Ferdinand I., 1836

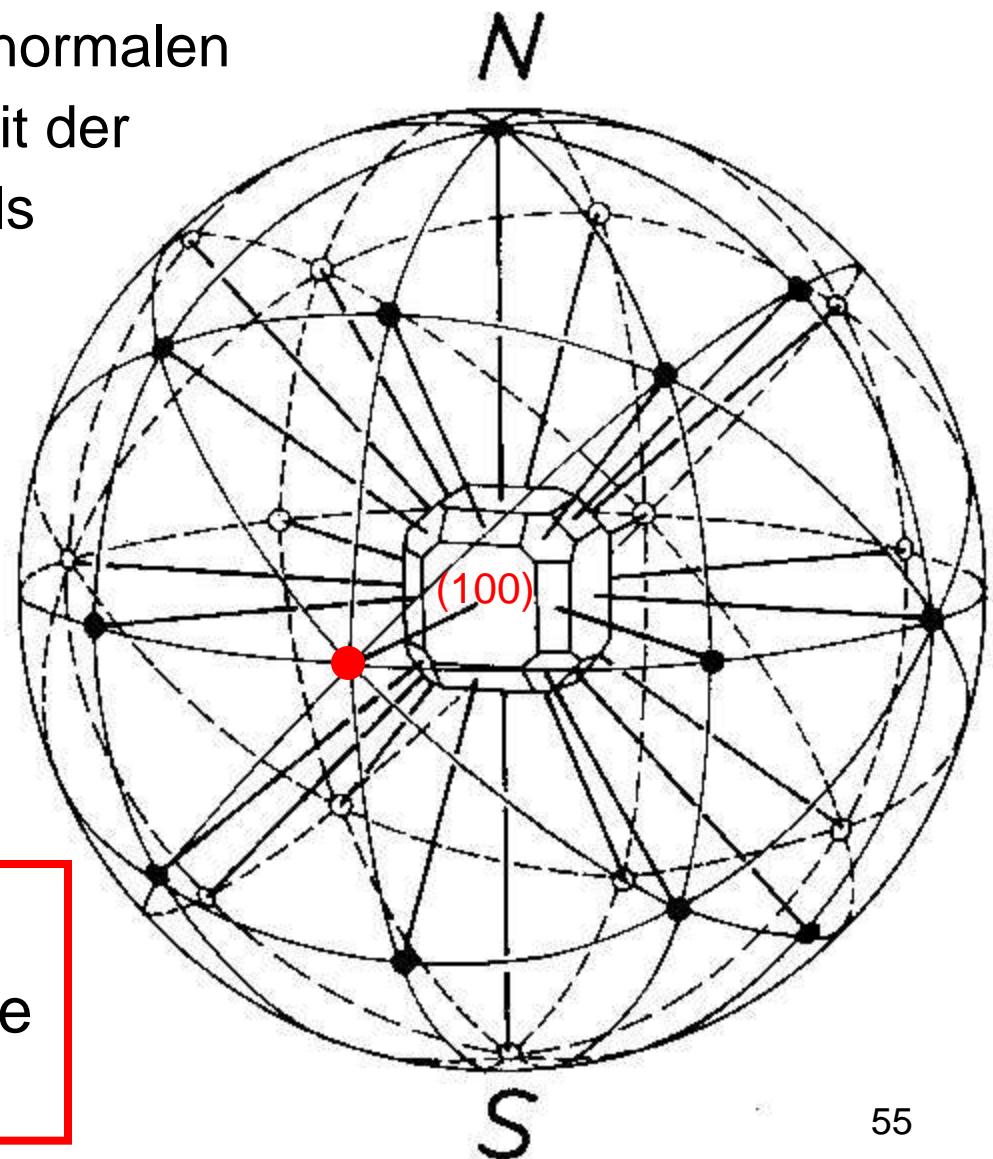


Stereographische Projektion \Leftrightarrow 2 dim. Darstellung von 3 dim. Kristallen und Symmetrien

1. Schnittpunkte der Flächennormalen des Kristalls im Zentrum mit der Projektionskugel werden als **Flächenpole** bezeichnet

Großkreise durch verschiedene Flächenpole werden **Zonenkreise** genannt

Beispiel:
Flächenpol der (100) Ebene
des Galenit Kristalls

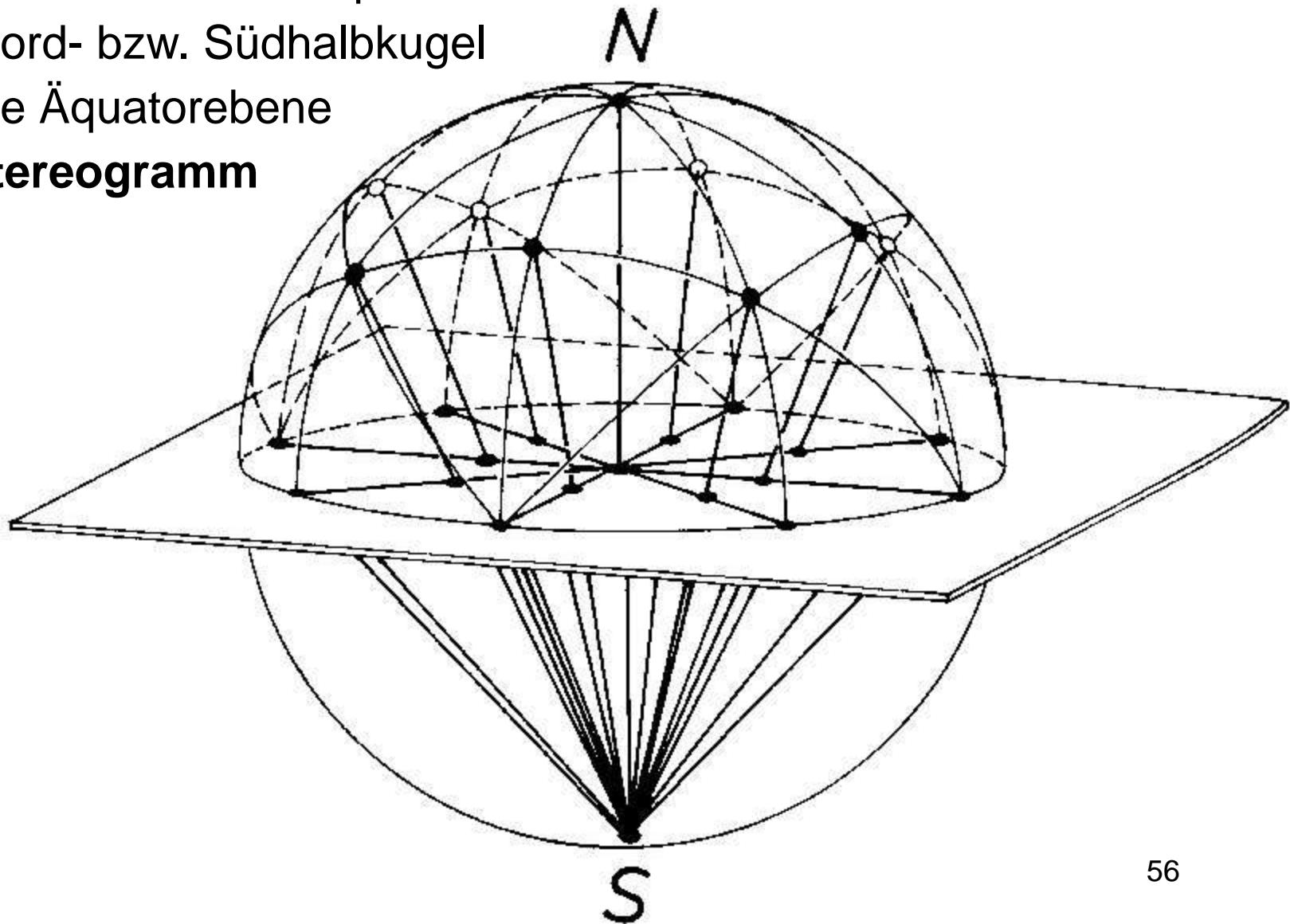


Stereographische Projektion:

2. Projektion der Flächenpole auf
der Nord- bzw. Südhalkugel

auf die Äquatorebene

⇒ **Stereogramm**



Stereographische Projektion \Rightarrow 3 dim. Winkelbeziehungen

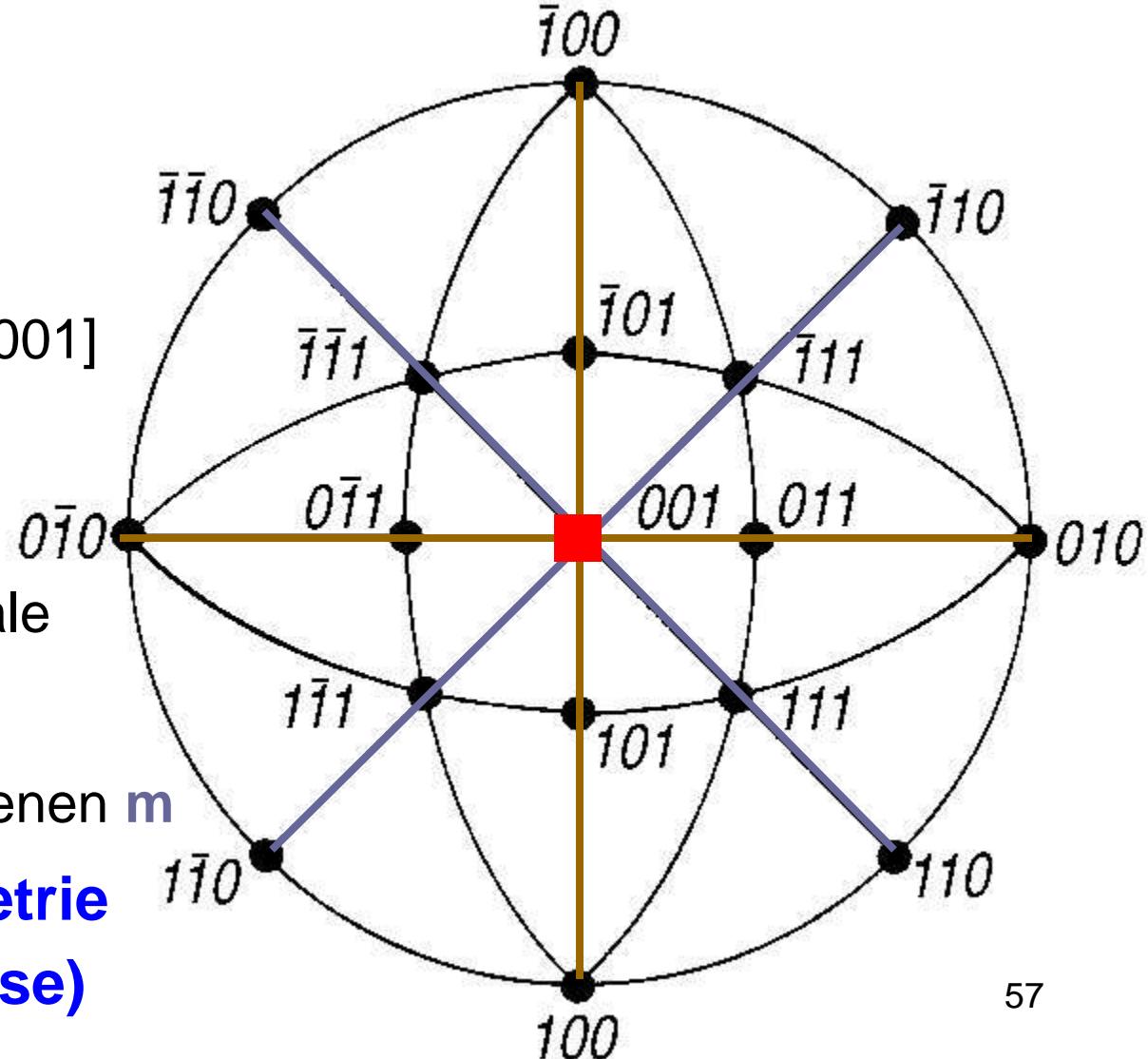
Stereogramm des Galenit Kristalls (nur der Nordhalbkugel)
mit indizierten Flächenpolen hkl und Zonenkreisen

4-zählige Drehachse $\parallel [001]$

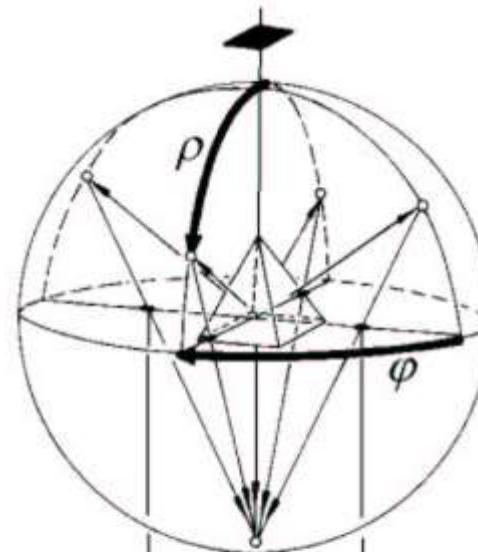
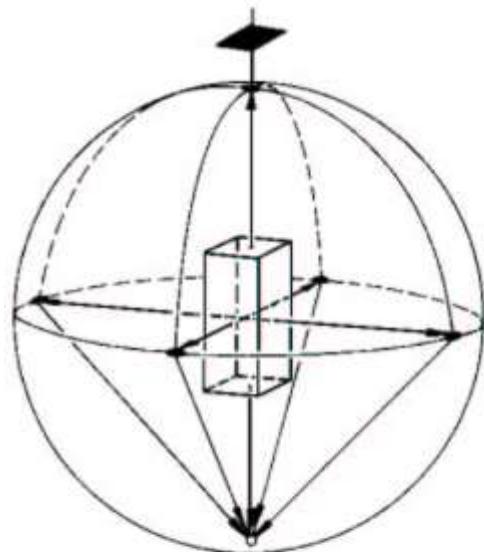
vertikale und horizontale
Spiegelebenen **m**

diagonale Spiegelebenen **m**

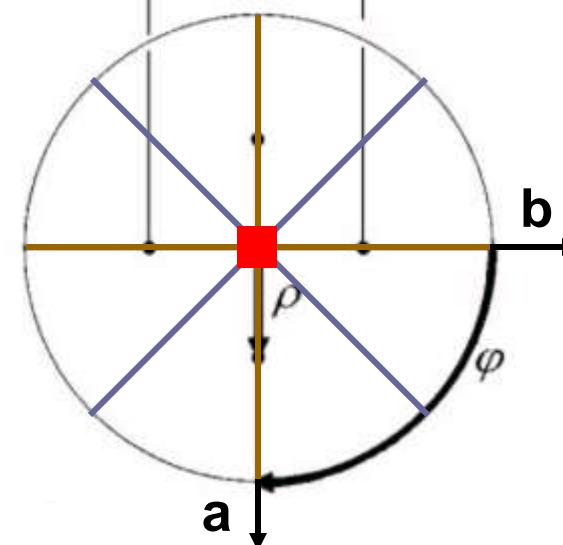
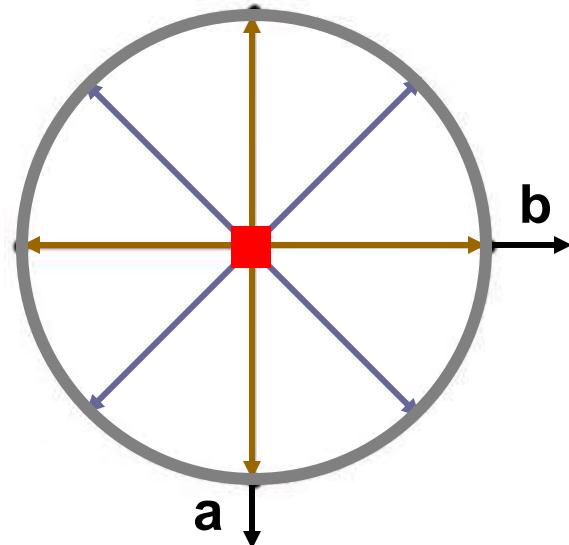
\Rightarrow **4mm Symmetrie**
(Kristallklasse)



Konstruktion der stereographischen Projektionen tetragonales Prisma tetragonale Pyramide

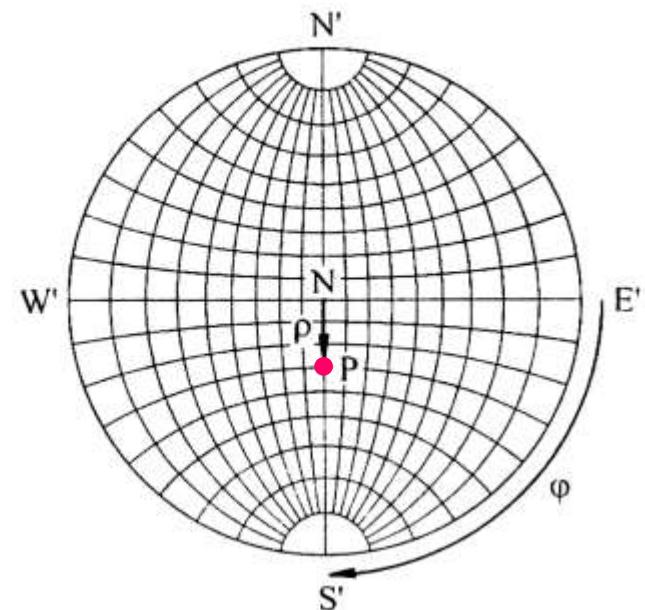
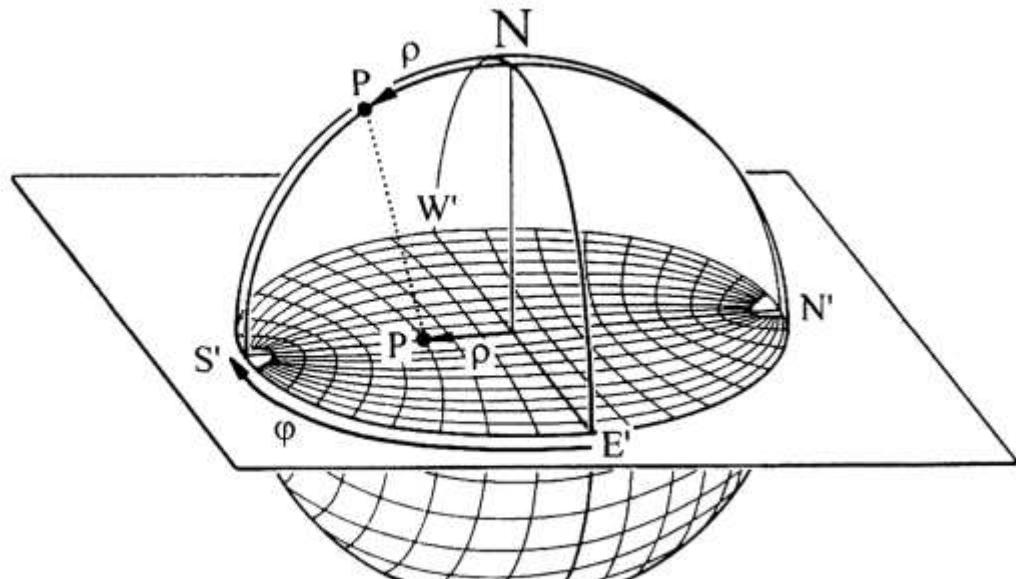


4/m 2/m 2/m \Leftarrow Kristallklasse \Rightarrow **4mm**



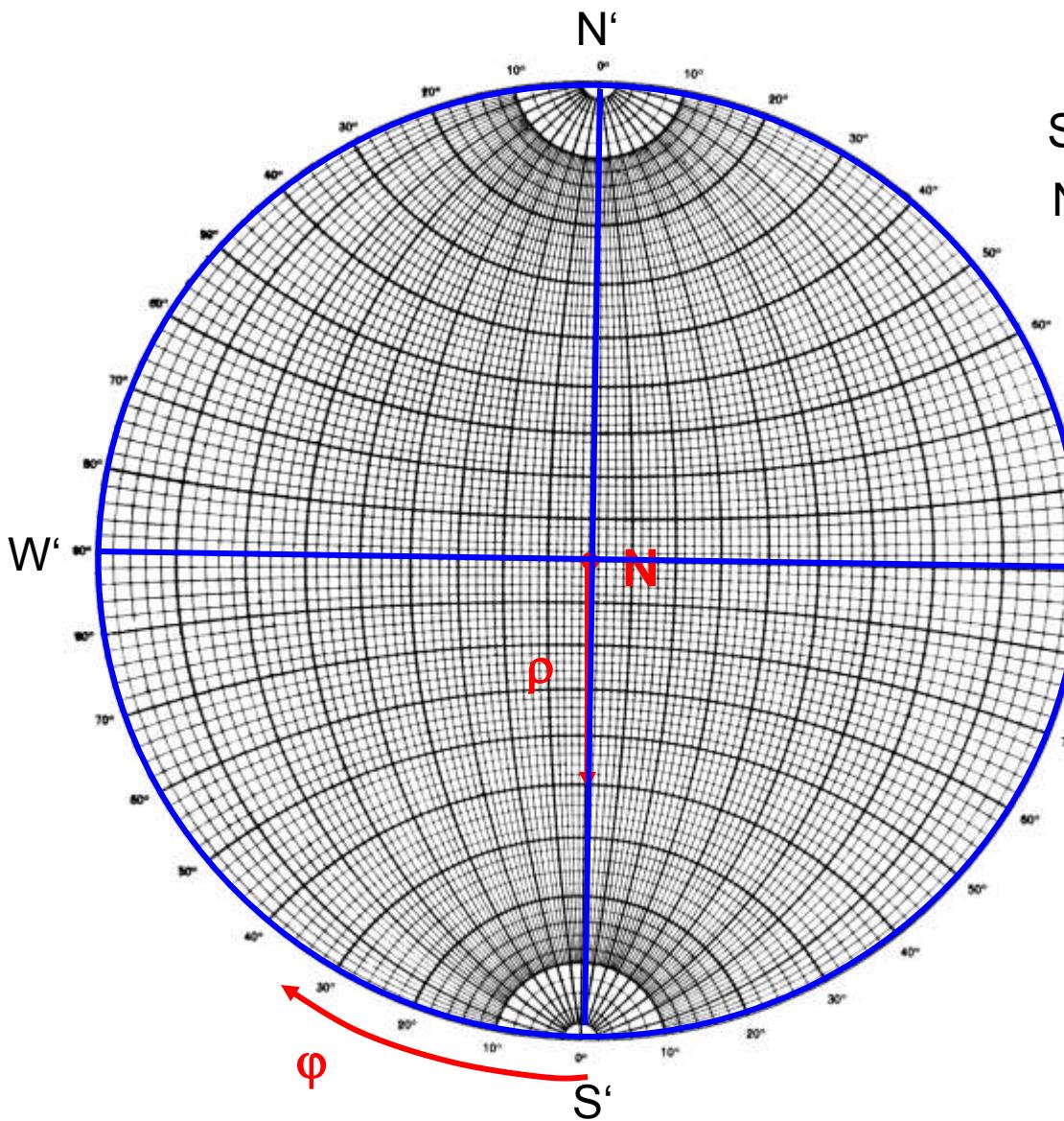
Wulffsches Netz:

Stereographische Projektion des Gradnetzes eines Globus mit $N'-S' \perp N-S$



Der Flächenpol P hat die Winkelkoordinaten
 φ (**Azimut**) = 90° und ρ (**Poldistanz**) = 30° .

Stereographische Projektion des Gradnetzes eines Globus



Orientierung des Globus
mit $N'-S' \perp N-S$ der
Stereographischen Projektion
Netzeinteilung in 2° -Schritten

ρ (Poldistanz):
Kippwinkel für eine
Richtung (Flächenpol)
gegenüber N-S

φ (Azimut):
Drehwinkel um die
N-S Achse

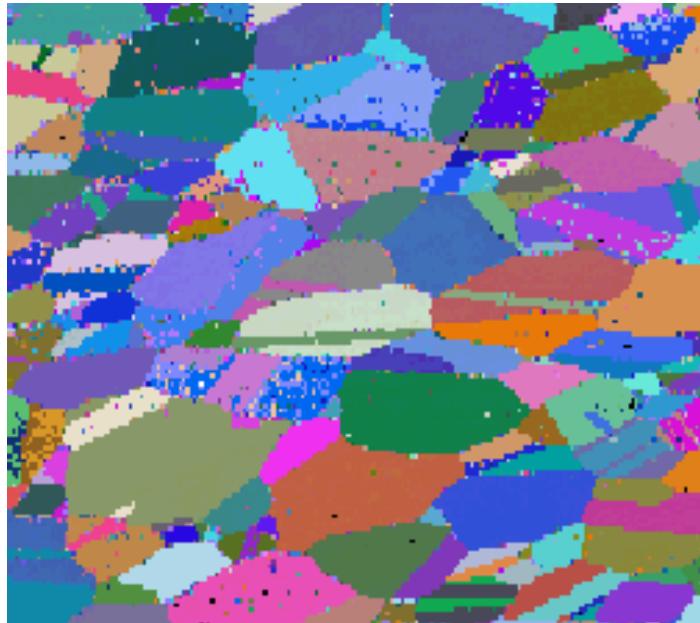
Großkreise sind Kreise
auf der Kugeloberfläche
deren Schnittflächen den
Kugelmittelpunkt enthalten:
alle Längenkreise + Äquator
sind Großkreise.

Die Flächen (hkl), deren Pole auf einem Großkreis liegen, gehören zu einer Zone.

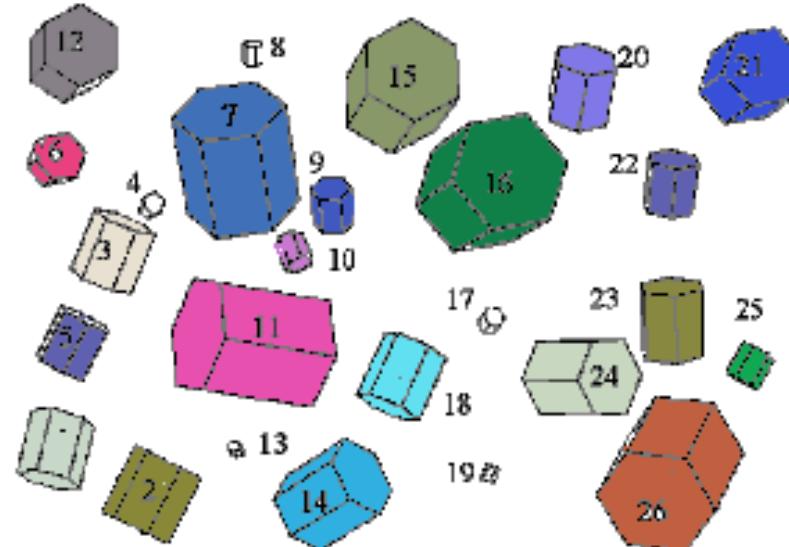
Anwendung der Stereographischen Projektion:

Allgemein: Darstellung von 3D-Richtungs-Informationen in 2D

z. B.: Textur (bevorzugte Orientierung) einer kristallinen Phase



Mikroskopie eines Anschliffs
Falschfarben: Kornorientierung



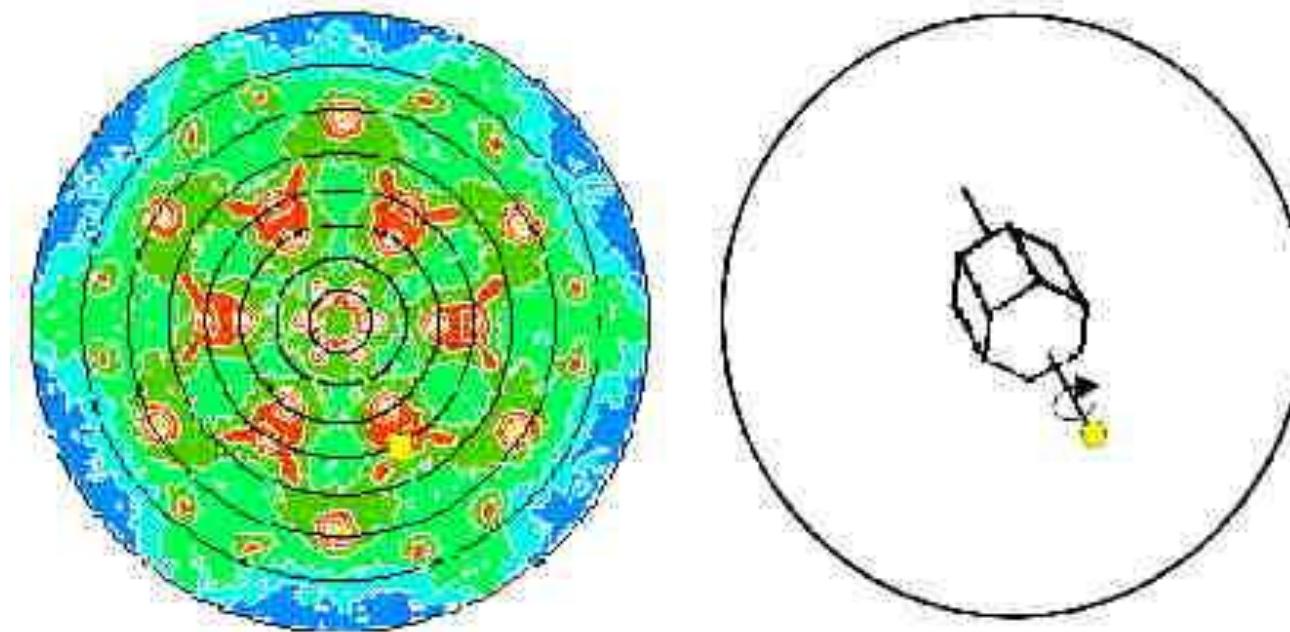
Zuordnung Farbe \Leftrightarrow Orientierung
Volumen des Kristallite \Rightarrow Häufigkeit der Orientierung

Werkstoff-Ingenieure: Walztextur in Aluminium-Blechen

Geowissenschaften: Richtungsverteilung von Schichtung & Schieferung

Materialwissenschaften: Kristall-Orientierungsverteilung in dünnen Schichten

Darstellung der Häufigkeitsverteilung einer bestimmten Kristallrichtung (Orientierungs-Verteilungs-Funktion, ODF) im 3D-Raum:



Polfiguren sind stereographische Projektionen der 3D ODF (Textur)

Links: Vollständige, experimentelle (112) Polfigur einer hexagonalen GaN-Schicht.

Kleine Häufigkeitswerte: Blau, große Werte: Rot eingefärbt.

In der Polfigur ist ein relatives Maximum mit der Probenrichtung y_p sichtbar, welches durch einen gelben Punkt markiert ist.

Rechts: Abbildung eines Kristalliten dessen Kristallrichtung zu dem Maximum der ODF (gelber Punkt) führt.

Link zu einer Seite zu: Kristallographische Textur:

<http://core.materials.ac.uk/search/detail.php?id=2561>

Inhaltsverzeichnis

Symmetrie der Kristalle

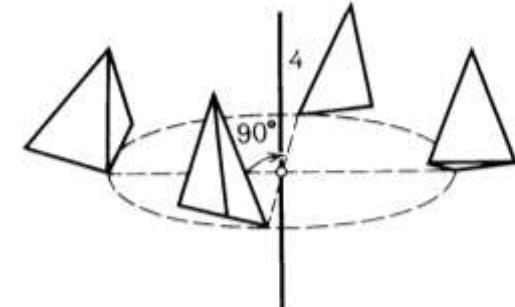
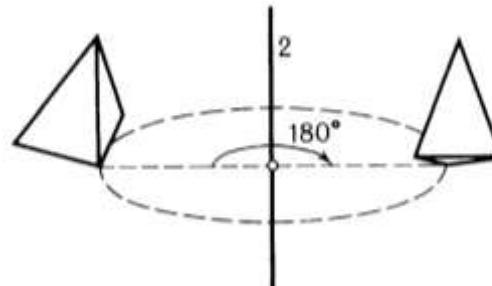
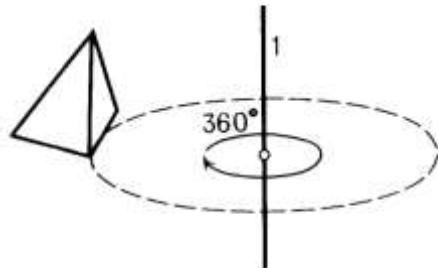
- Morphologie der Kristalle, Gesetz der Winkelkonstanz
 - Flächenform, Kristallform, Tracht, Habitus
 - Stereographische Projektion, Wulff'sches Netz, Großkreise
 - Zone, Zonenachse, Zonenkreis, Zonengesetz
 - Stereographische Projektion und Kristallsymmetrie
- Punktgruppen und Kristallklassen
 - Symmetrieelemente
 - Symmetrieelemente 1. und 2. Art (Drehungen und Drehinversionen)
 - Beschränkung der Zähligkeit von Drehungen durch das Kristallgitter
 - Kongruenz und Enantiomorphie
 - Kombination von Symmetrieelementen im Raum
- Die 32 räumlichen Kristallklassen
 - Blickrichtungen, Symbole für Punktgruppen und Kristallklassen
 - Allgemeine und spezielle Kristallformen bzw. Flächenformen

Nochmal: **Definition der Symmetrie:**

Eine Symmetrieeoperation ist eine isometrische Transformation (oder Bewegung), die eine Anordnung von Punkten (Motiven) auf sich selbst abbildet.

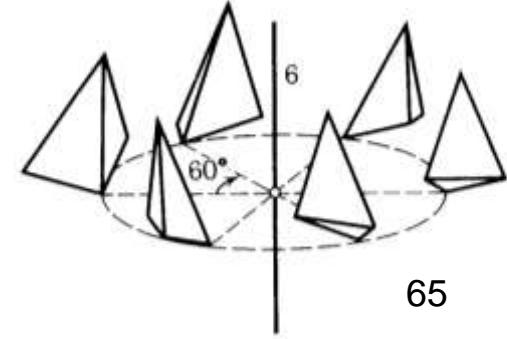
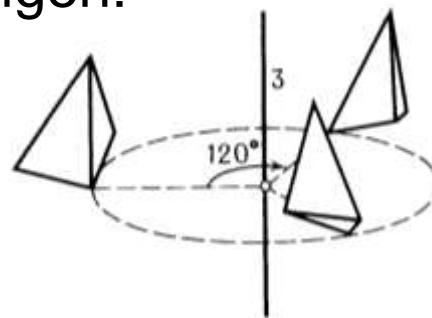
Alle Abstände zwischen den Punkten (und die zugehörigen Winkel) eines Objektes und des transformierten bleiben dabei erhalten.

Ein Objekt und sein transformiertes Objekt sind deckungsgleich.



kristallographische Drehungen:

1-zählig (Identität),
2-, 3-, 4- und 6-zählige
Drehungen



Kristallographische Symmetrioperationen

sind isometrische Bewegungen in Kristallen:

1. Translationen $\tau = ua + vb + wc$ ($u, v, w \in \mathbb{Z}$)

Eigenschaften: kein invarianter Punkt; Verschiebung des gesamten Gitters

2. Drehungen: 1 (Identität), 2 (Drehwinkel 180°), 3 (120°), 4 (90°), 6 (60°)

Eigenschaften: Linie von invarianten Punkten \equiv Drehachsen

3. Drehinversionen (Kombination von n-zähligen Drehungen und Inversion):

$\bar{1}$ (**Inversion**), $\bar{2} = m$ (**Spiegelung**), $\bar{3}, \bar{4}, \bar{6}$

Eigenschaften: genau ein invarianter Punkt

4. Schraubungen n_m

(Kombination von n-zähl. Drehungen mit $m/n \cdot \tau$ Translationen \parallel Drehachse)

Eigenschaften: kein invarianter Punkt

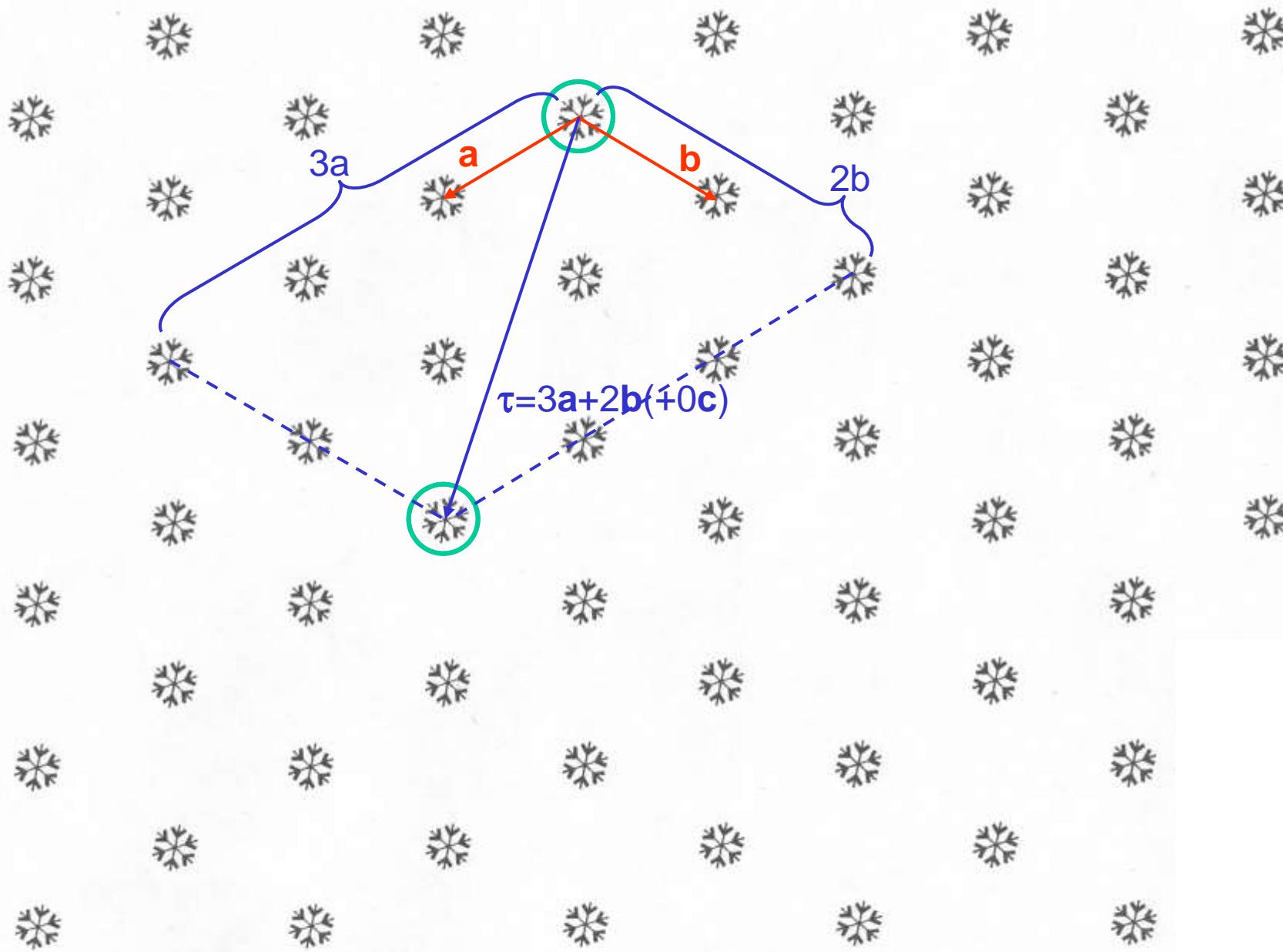
5. Gleitspiegelung a, b, c, n, d

(Kombination von Spiegelung an einer Ebene und Translation mit einem Gleitvektor $a/2, b/2, c/2, (a+b)/2, \dots, (a \pm b \pm c)/4 \parallel$ zu dieser Ebene)

Eigenschaften: kein invarianter Punkt

Drehungen und Drehinversionen werden als **Punktsymmetrioperationen** bezeichnet, weil zumindest ein Punkt invariant bleibt.

Translation als Symmetrieeoperation



Kristallographische Symmetrioperationen

sind isometrische Bewegungen in Kristallen:

1. Translationen $\tau = u\mathbf{a} + v\mathbf{b} + w\mathbf{c}$ ($u, v, w \in \mathbb{Z}$)

Eigenschaften: kein invarianter Punkt; Verschiebung des gesamten Gitters

2. Drehungen: 1 (Identität), 2 (Drehwinkel 180°), 3 (120°), 4 (90°), 6 (60°)

Eigenschaften: Linie von invarianten Punkten \equiv Drehachsen

3. Drehinversionen (Kombination von n-zähligen Drehungen und Inversion):

$\bar{1}$ (**Inversion**), $\bar{2} = m$ (**Spiegelung**), $\bar{3}, \bar{4}, \bar{6}$

Eigenschaften: genau ein invarianter Punkt

4. Schraubungen n_m

(Kombination von n-zähl. Drehungen mit $m/n \cdot \tau$ Translationen \parallel Drehachse)

Eigenschaften: kein invarianter Punkt

5. Gleitspiegelung a, b, c, n, d

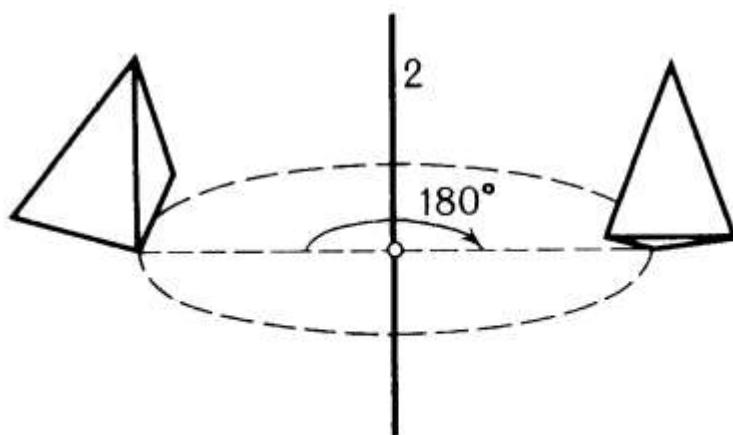
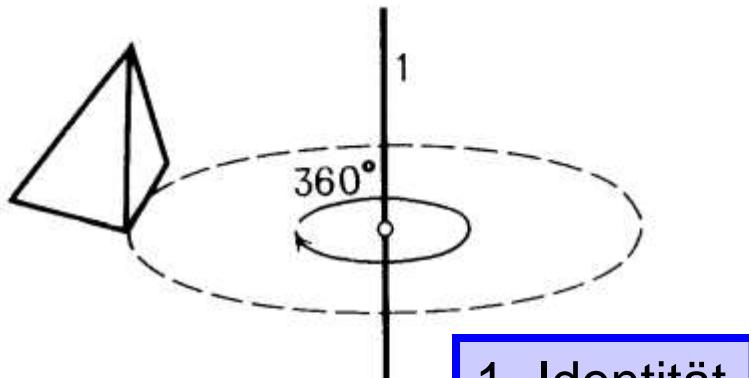
(Kombination von Spiegelung an einer Ebene und Translation mit einem Gleitvektor $\mathbf{a}/2, \mathbf{b}/2, \mathbf{c}/2, (\mathbf{a} + \mathbf{b})/2, \dots, (\mathbf{a} \pm \mathbf{b} \pm \mathbf{c})/4 \parallel$ zu dieser Ebene)

Eigenschaften: kein invarianter Punkt

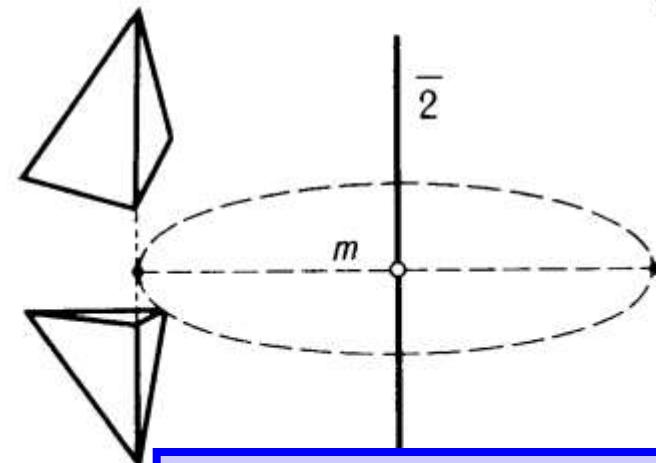
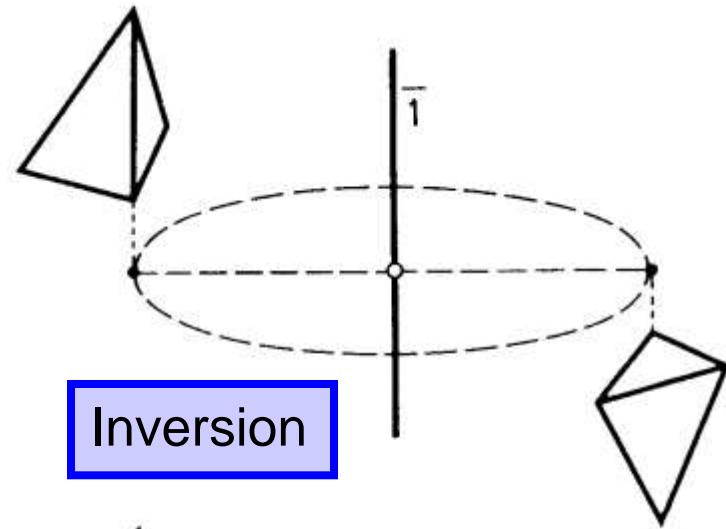
Drehungen und Drehinversionen werden als **Punktsymmetrioperationen** bezeichnet, weil zumindest ein Punkt invariant bleibt.

Punktsymmetrieoperationen

Drehungen

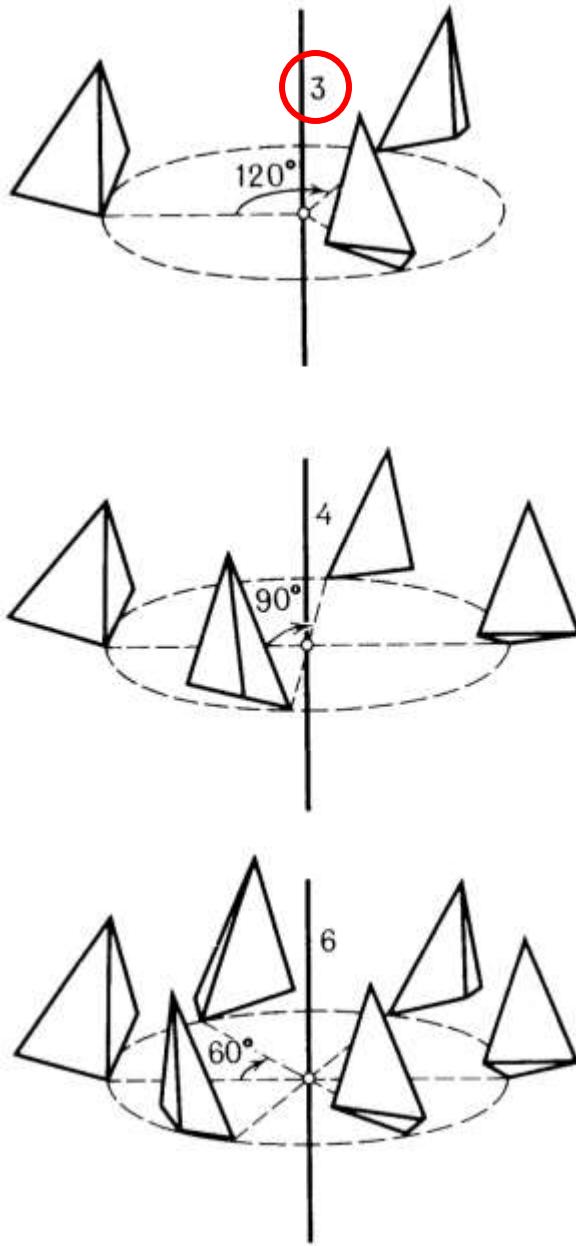


Drehinversionen

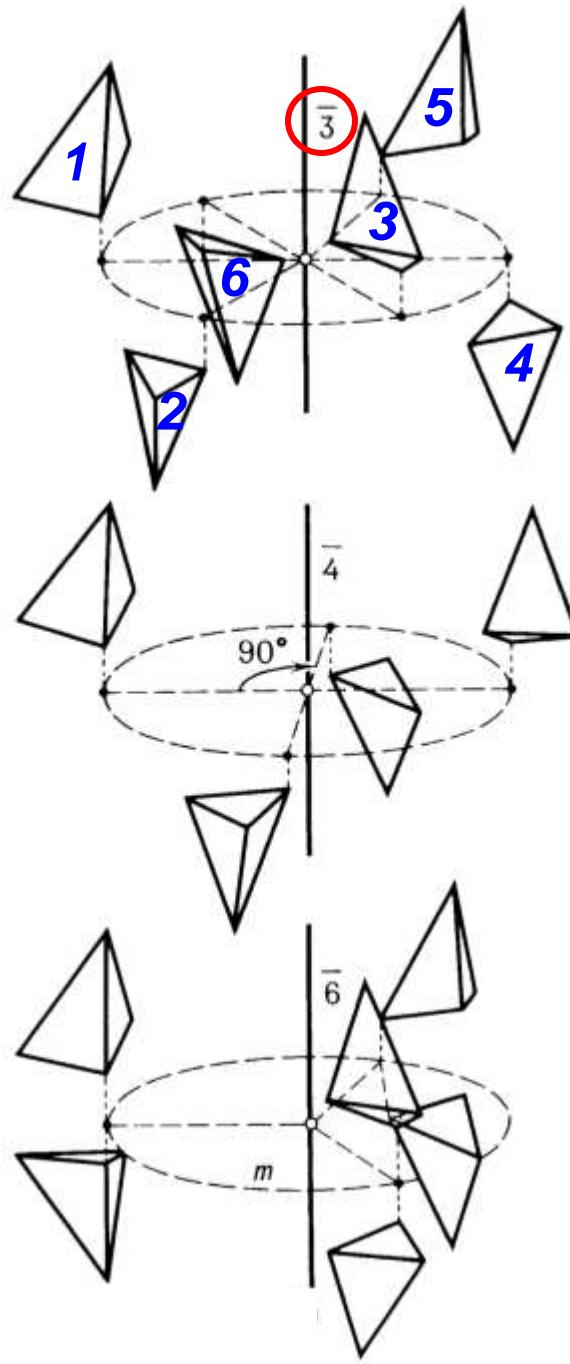


69
mit Inversion = Spiegelung

Drehungen



Drehinversionen



Punktsymmetrioperationen

(Symmetrioperationen ohne Translation)

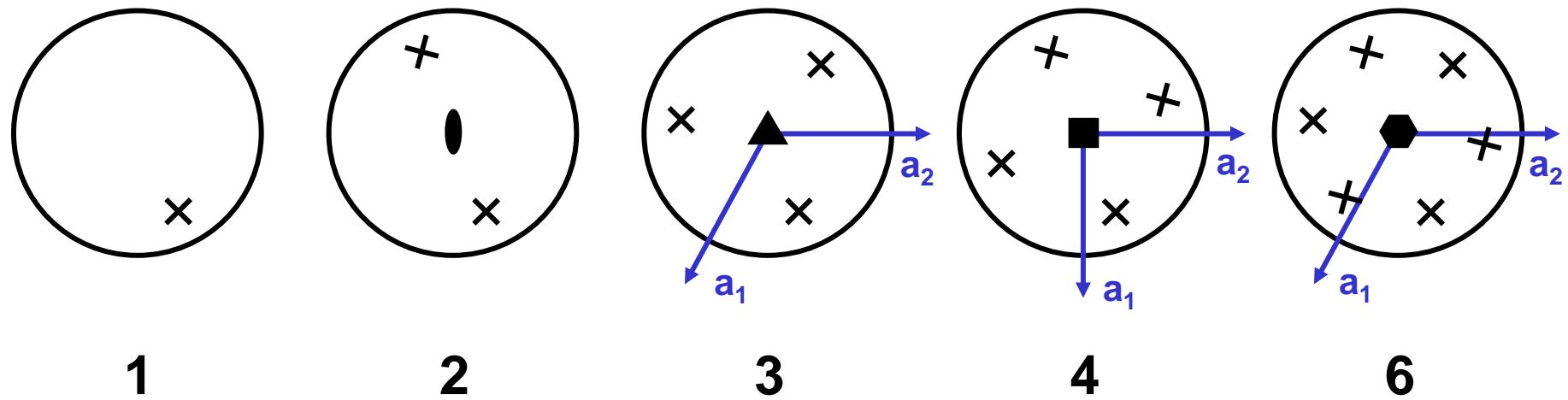
Punktsymmetrioperationen 1. Art: **Drehungen der Zähligkeit n**

Durch eine Drehung um eine Drehachse (als Symmetrieelement) mit dem Winkel $2\pi/n = 360^\circ/n$ wird Deckung erreicht.

Mögliche Drehungen sind:

n	Drehwinkel	Drehungen	Bezeichnung nach Hermann-Mauguin	Symbole
1	360°	Identität	1	
2	180°	2-zähl. Achse	2	◐
3	120°	3-zähl. Achse	3	▲
4	90°	4-zähl. Achse	4	■
6	60°	6-zähl. Achse	6	◆

Darstellung der **Drehungen** mit Hilfe der stereographischen Projektion:



Drehachsen immer \parallel N-S, d. h. \perp auf den Projektionsebenen

Anm.: Bitte nicht auf die Orientierung der Kreuze achten!

Das Kreuz soll einen Punkt auf der Nordhalbkugel symbolisieren - mehr nicht.
In der Orientierung soll keine Information stecken!

Punktsymmetrieoperationen

(Symmetrioperationen ohne Translation)

Punktsymmetrieoperationen 2. Art:

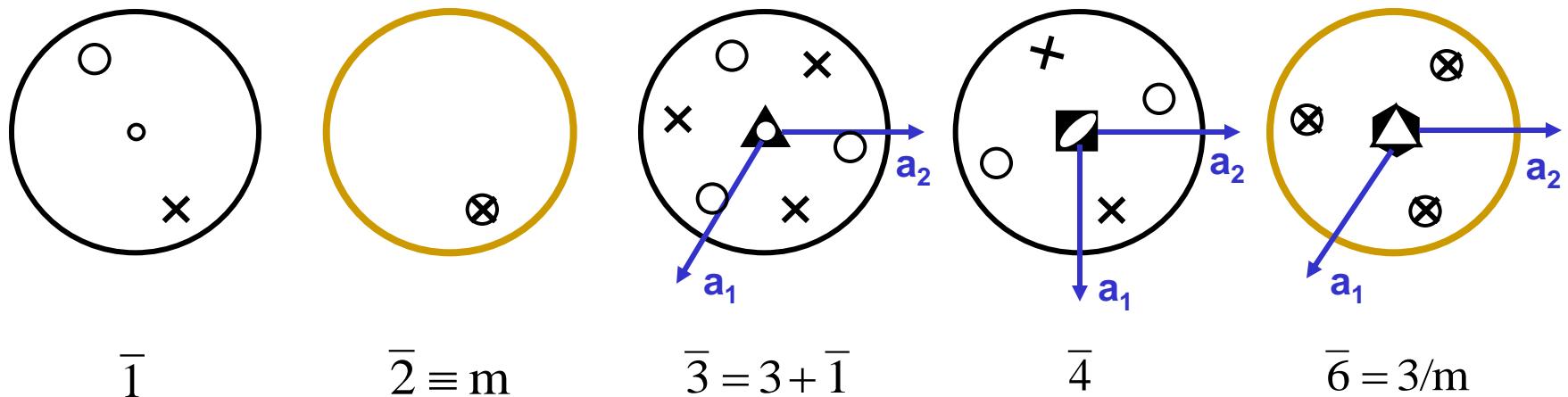
Drehinversionen der Zähligkeit n

Durch eine Kombination von Drehung um $2\pi/n = 360^\circ/n$ und Inversion (Inversionszentrum $\bar{1}$ befindet sich auf den Drehachsen) wird Deckung erreicht.

Mögliche Drehinversionen sind:

n	Drehinversionen	Bezeichnung nach Hermann-Mauguin	Symbole
1	Inversion	$\bar{1}$	○
2	Spiegelebene	$\bar{2} = m (m \perp \bar{2})$	—
3	3-zähl. Drehinversionsachse	$\bar{3} = 3 + \bar{1}$	▲
4	4-zähl. Drehinversionsachse	$\bar{4}$	◆
6	6-zähl. Drehinversionsachse	$\bar{6} = 3/m$	◆▲

Darstellung der **Drehinversionen** mit Hilfe der stereographischen Projektion:

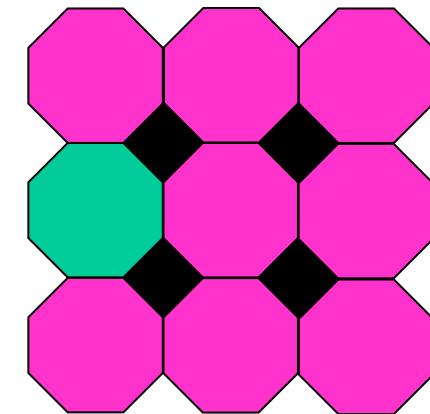
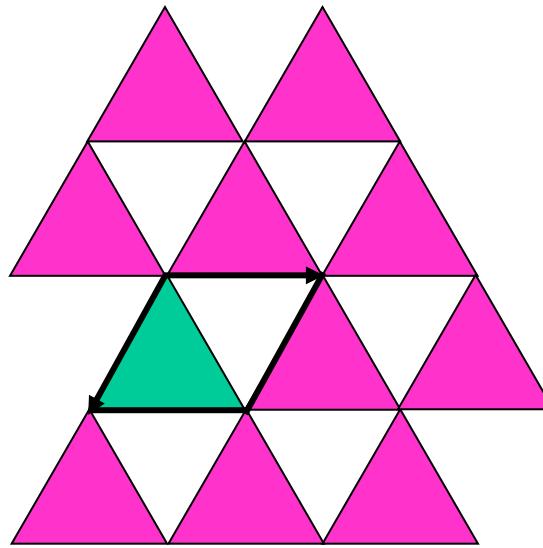
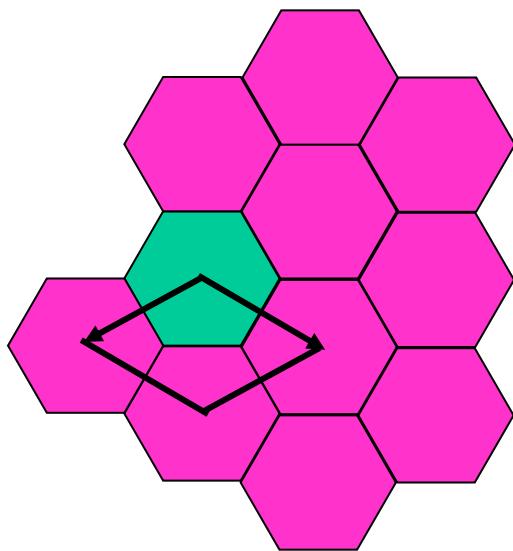


Drehachsen immer \parallel N-S, d. h. \perp auf den Projektionsebenen

Anm.: Bitte nicht auf die Orientierung der Kreuze achten!

Kreuz: Punkt auf der Nordhalbkugel, Kreis: Punkt auf der Südhalbkugel

Wieso sind im Kristall nur 1-, 2-, 3-, 4- und 6-zählige Drehungen möglich?



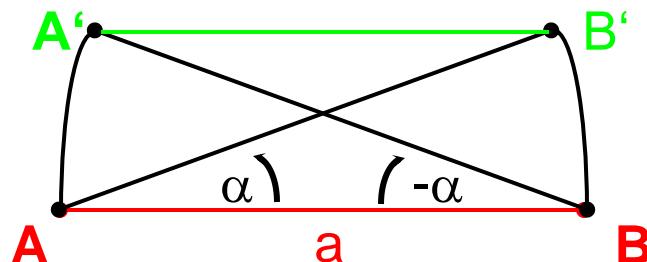
Nur bei 1-, 2-, 3-, 4- und 6-zähligen Drehungen kann der 2- und 3-dim. Raum lückenlos überdeckt werden:
eine Kombination von Translationen und Drehungen ist nur für 1, 2, 3, 4 und 6 möglich!

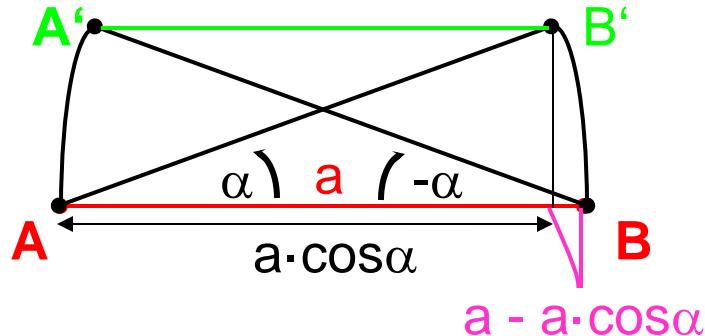
Im Kristall sind nur 1-, 2-, 3-, 4- und 6-zählige Drehungen möglich \Rightarrow nur bei Drehungen um 360° , 180° , 120° , 90° und 60° kann der Raum lückenlos ausgefüllt werden.

Drehungen anderer Zähligkeit (z. B. 5, 7, 8, ...) sind nicht mit der Translationssymmetrie verträglich und damit **nicht möglich**.

Beweis:

Gegeben seien zwei benachbarte Gitterpunkte **A** und **B** eines Translationsgitters (im Abstand $|a| = a$, des kürzesten Translationsvektors **a**). Durch eine Drehung um **A** mit dem Winkel α wird **B** nach **B'** überführt; entsprechend wird durch Drehung um **B** mit $-\alpha$ (gegenläufiger Drehsinn) **A** nach **A'** gebracht. Parallel zu der Gittergeraden, die durch **A** und **B** geht, muss auch eine Gittergerade durch **A'B'** führen, wenn **A'** und **B'** Gitterpunkte sind.





$$|A'B'| = a - 2(a - a \cdot \cos \alpha) \\ = a(2 \cdot \cos \alpha - 1)$$

Dementsprechend muss der Abstand $|A'B'| = a \cdot (2 \cdot \cos \alpha - 1) = n \cdot a$ ein ganzzahliges Vielfaches von a sein: $n = -3, -2, -1, 0, 1$

⇒ **Bedingung für den Drehwinkel α :** $2 \cos \alpha = n+1$

$$2 \cos \alpha = n+1$$

$2 \cos \alpha$	-2	-1	0	1	2
α	$\frac{2\pi}{2} = 180^\circ$	$\frac{2\pi}{3} = 120^\circ$	$\frac{2\pi}{4} = 90^\circ$	$\frac{2\pi}{6} = 60^\circ$	$\frac{2\pi}{1} = 360^\circ$
Zähligkeit der Drehung	2	3	4	6	1

Inhaltsverzeichnis

Symmetrie der Kristalle

- Morphologie der Kristalle, Gesetz der Winkelkonstanz
 - Flächenform, Kristallform, Tracht, Habitus
 - Stereographische Projektion, Wulff'sches Netz, Großkreise
 - Zone, Zonenachse, Zonenkreis, Zonengesetz
 - Stereographische Projektion und Kristallsymmetrie
- Punktgruppen und Kristallklassen
 - Symmetrieelemente
 - Symmetrieelemente 1. und 2. Art (Drehungen und Drehinversionen)
 - Beschränkung der Zähligkeit von Drehungen durch das Kristallgitter
 - Kongruenz und Enantiomorphie
 - Kombination von Symmetrieelementen im Raum
- Die 32 räumlichen Kristallklassen
 - Blickrichtungen, Symbole für Punktgruppen und Kristallklassen
 - Allgemeine und spezielle Kristallformen bzw. Flächenformen

Alle möglichen Kombinationen von Punktsymmetrioperationen

(hintereinander Ausführen oder Multiplikation der zugehörigen Matrizen)

2 dim. \Rightarrow **10 kristallographische Punktgruppen (Kristallklassen)**

3 dim. \Rightarrow **32 kristallographische Punktgruppen (Kristallklassen)**

**Die Punktgruppensymmetrien bestimmen die anisotropen
(makroskopischen) physikalischen Kristalleigenschaften:**

- mechanisch, elektrisch, optisch, thermisch, ...

...s. Kapitel Kristallphysik

Blickrichtungen (Symmetrierichtungen) in den 7 Kristallsystemen

Basisvektoren werden parallel zu Hauptsymmetrierichtungen des Kristallsystems gewählt (Konvention), z. B. sind für das kubische Kristallsystem **a**, **b** und **c** parallel zu den 4-zähligen Drehachsen.

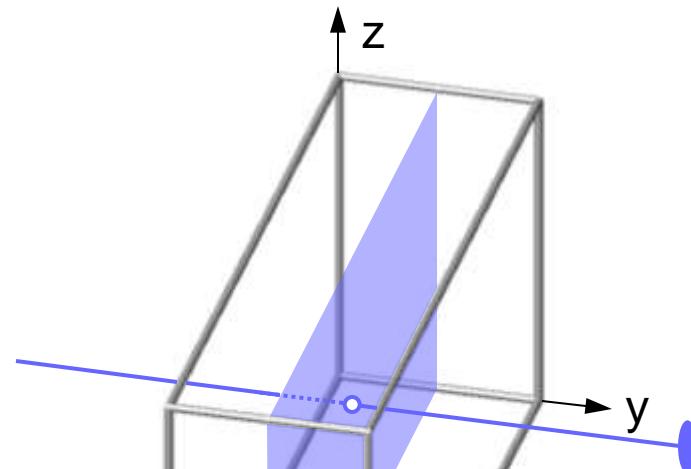
Maximal 3 unabhängige Hauptsymmetrierichtungen reichen aus, um die komplette Symmetrie eines Kristalls zu beschreiben. Diese **Blickrichtungen** sind für die 7 Kristallsysteme speziell definiert: **Hermann-Mauguin Symbole**.

Achtung! Bitte unbedingt beachten, dass die Blickrichtungen je nach Kristallsystem variieren!

Symmetrierichtungen “Blickrichtungen“ im monoklinen Gitter

$$a \neq b \neq c;$$

$$\alpha = \gamma = 90^\circ; \beta \geq 90^\circ$$



[010]

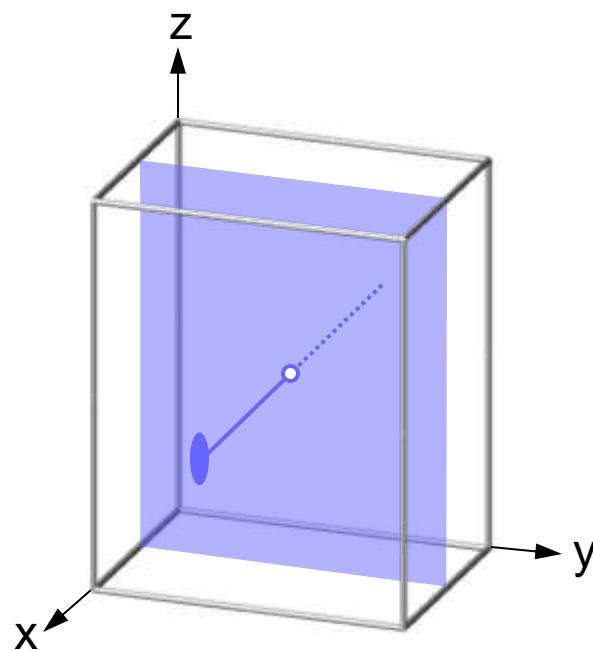
$\frac{2}{m}$

Zur Verdeutlichung:
monokline Achse $\parallel [010]$
 \Rightarrow
Bezeichnung der Kristallklasse
1 2/m 1

Symmetrierichtungen im orthorhombsischen Gitter

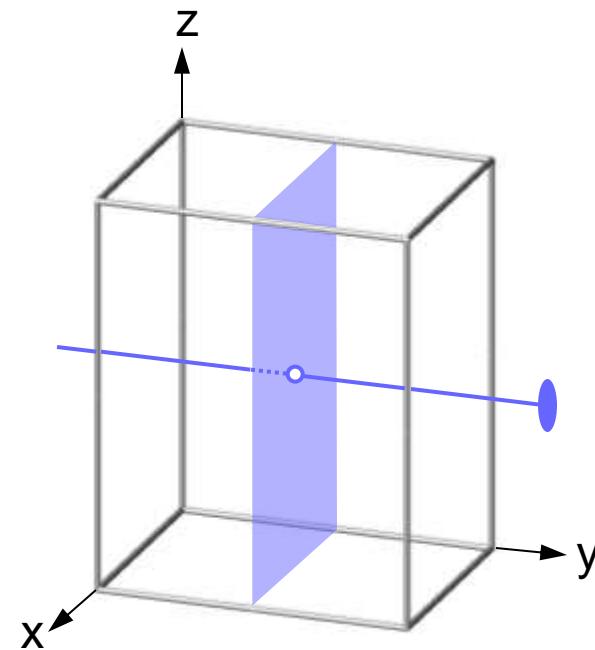
$a \neq b \neq c;$

$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$



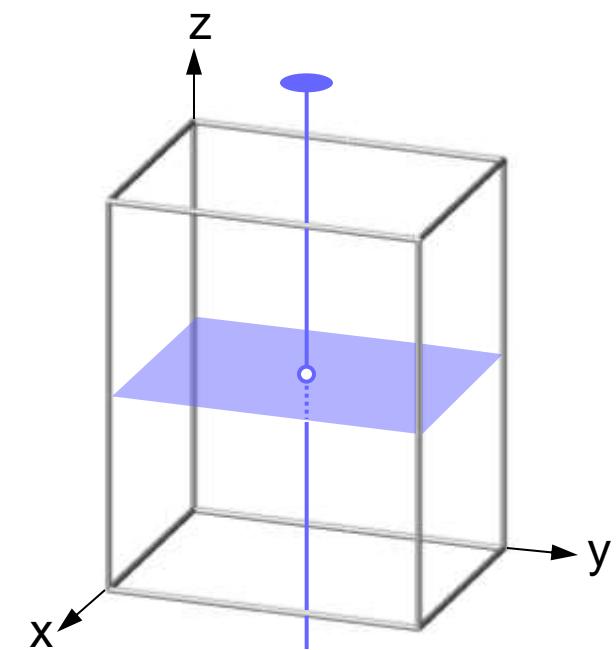
[100]

$$\frac{2}{m}$$



[010]

$$\frac{2}{m}$$



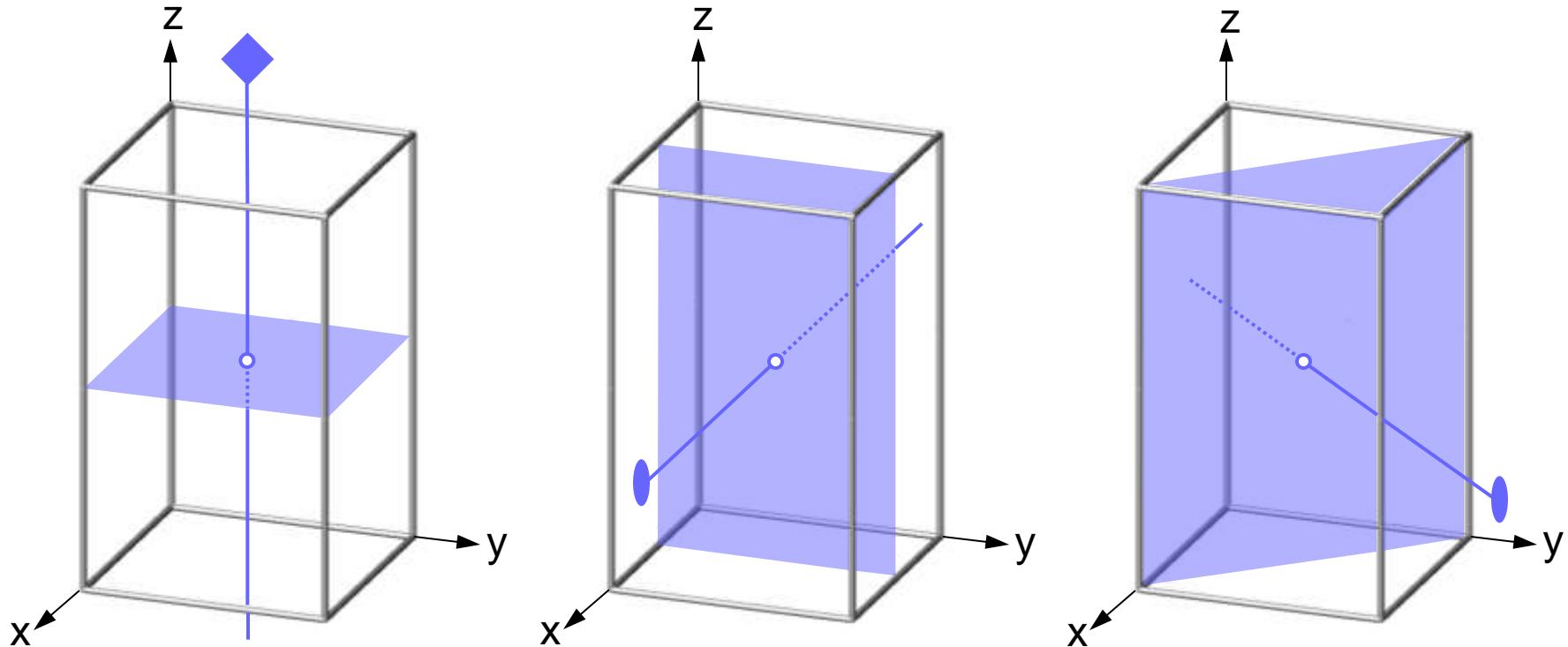
[001]

$$\frac{2}{m}$$

Symmetrierichtungen im tetragonalen Gitter

$$a = b \neq c;$$

$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$



[001]

$$\frac{4}{m}$$

[100]

$$\frac{2}{m}$$

<100>
[100],
[010]

[110]

$$\frac{2}{m}$$

<110>
[110],
[1-10]

Symmetrierichtungen im rhomboedrischen Gitter

$$a = b = c;$$

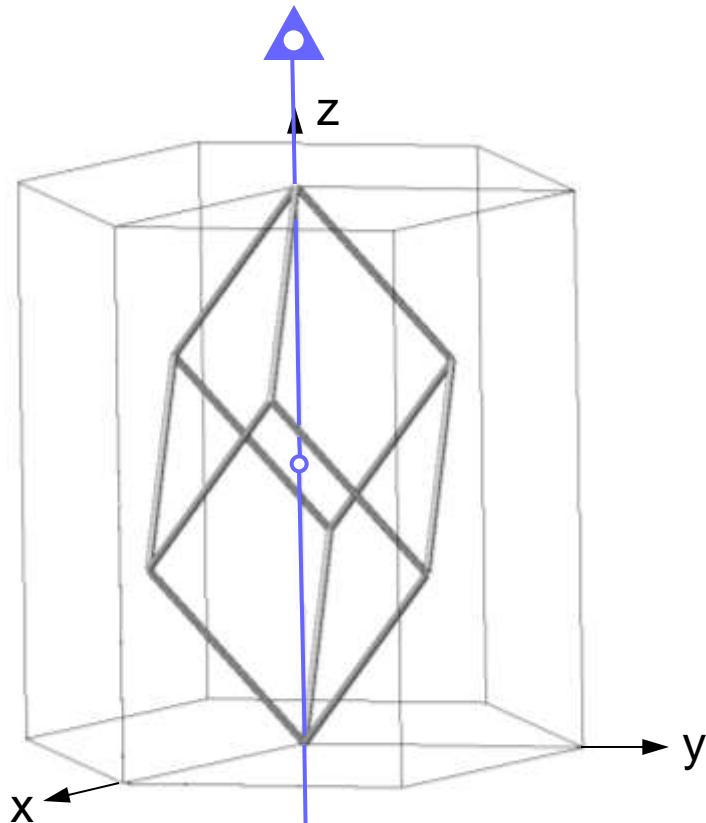
$$\alpha = \beta = \gamma$$

(rhomboedrische Achsen)

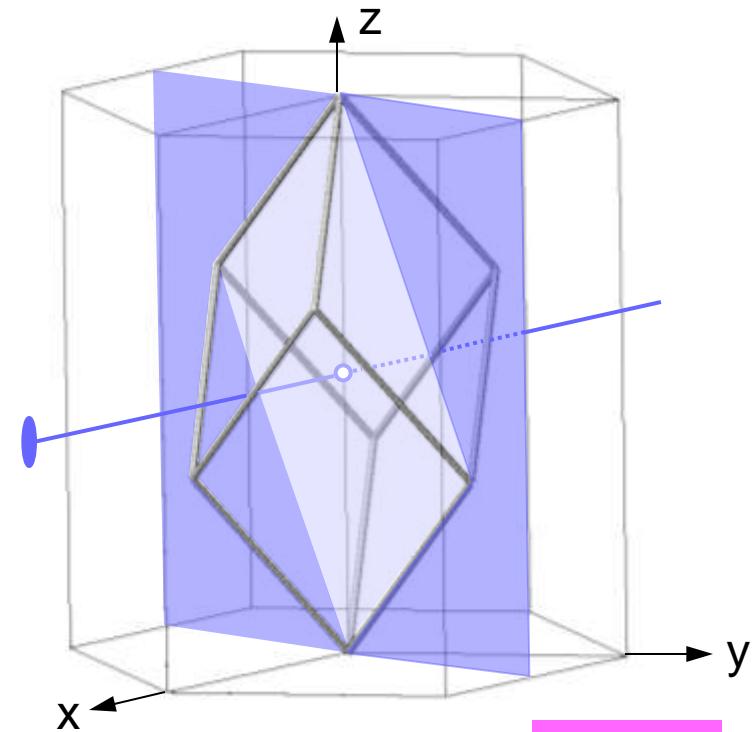
$$a = b \neq c;$$

$$\alpha = \beta = 90^\circ; \gamma = 120^\circ$$

(hexagonale Achsen)



$$\begin{matrix} [001]_{\text{hex}} \\ \hline 3 \end{matrix}$$



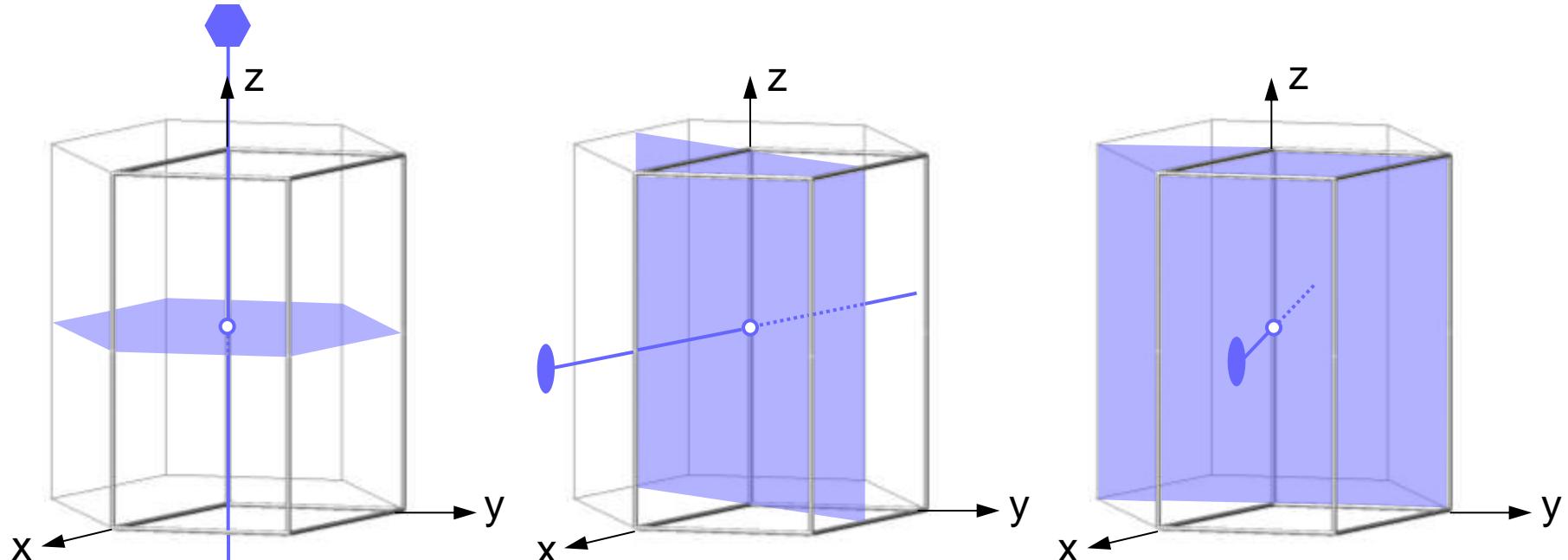
$$\begin{matrix} [100]_{\text{hex}} \\ \hline 2 \\ m \end{matrix}$$

$\langle 100 \rangle$
[100],
[110],
[010]

Symmetrierichtungen im hexagonalen Gitter

$$a = b \neq c;$$

$$\alpha = \beta = 90^\circ; \gamma = 120^\circ$$



[001]

$$\frac{6}{m}$$

[100]

$$\frac{2}{m}$$

$\langle 100 \rangle$
[100],
[110],
[010]

[210]

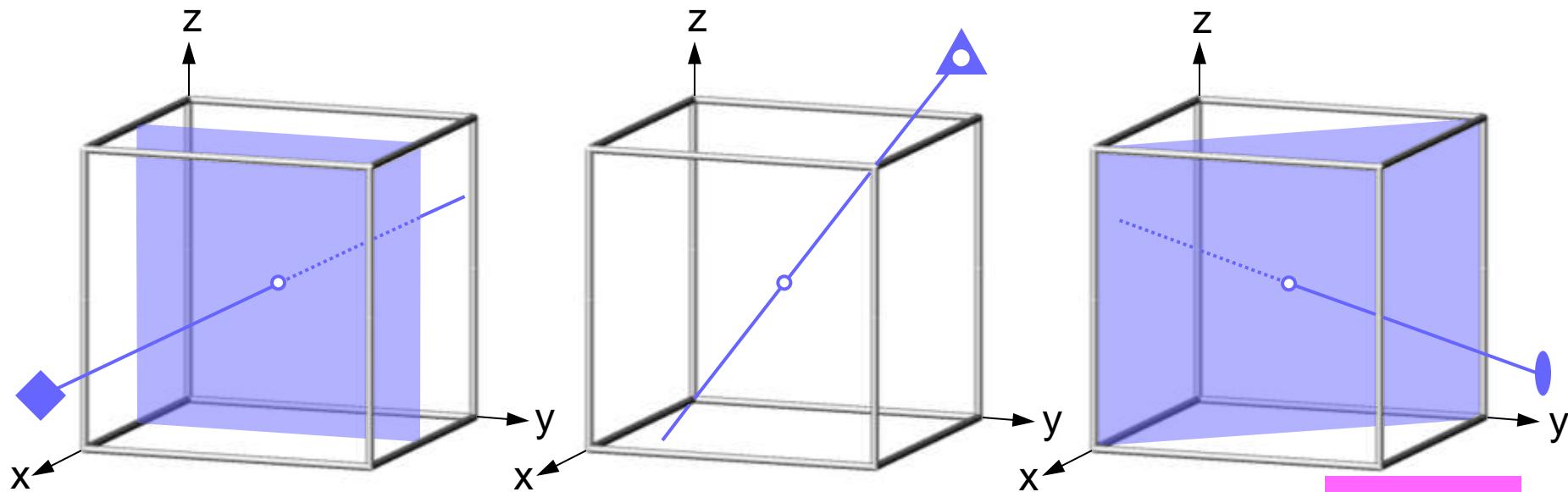
$$\frac{2}{m}$$

$\langle 210 \rangle$
[210],
[120],
[-110]

Symmetrierichtungen “Blickrichtungen“ im kubischen Gitter

$$a = b = c;$$

$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$



[100]

$\frac{4}{m}$

$\langle 100 \rangle$
[100],
[010],
[001]

[111]

$\bar{3}$

$\langle 111 \rangle$
[111],
[-111],
[1-11],
[11-1]

[110]

$\frac{2}{m}$

$\langle 110 \rangle$
[110],
[1-10],
[101],
[10-1],
[011],
[01-1]

Die **Punktgruppen der Kristallgitter** ohne Motiv (Atome) der 7 Kristallsysteme im Dreidimensionalen besitzen jeweils höchstmögliche Symmetrie (Holoedrien):

triklin -1	monoklin 1 2/m 1
orthorhombisch 2/m 2/m 2/m	tetragonal 4/m 2/m 2/m
trigonal -3 2/m 1	hexagonal 6/m 2/m 2/m
kubisch 4/m -3 2/m	

Alle sinnvollen (wesentlich verschiedenen)
Kombinationen von Punktsymmetrioperationen im Raum
(hintereinander Ausführen oder Multiplikation der zugehörigen Matrizen)

2 dim. \Rightarrow **10 kristallographische Punktgruppen (Kristallklassen)**
3 dim. \Rightarrow **32 kristallographische Punktgruppen (Kristallklassen)**

**Die Punktgruppensymmetrien bestimmen die anisotropen
(makroskopischen) physikalischen Kristalleigenschaften:
mechanisch, elektrisch, optisch, thermisch, ...**

Alle möglichen Kombinationen von Punktsymmetrioperationen in 3 D ergeben die **32 kristallographischen Punktgruppen (Kristallklassen)**

Triclinic	Monoclinic / Orthorhombic	Trigonal	Tetragonal	Hexagonal	Cubic
C_1 1	C_2 2	C_3 3	C_4 4	C_6 6	T 23
C_1 1	C_s m	C_{3i} 3	S_4 4	C_{3h} 6	Nur \uparrow Drehachsen ← Nur Drehinver- sionsachsen
Drehachse \rightarrow senkrecht Spiegelebene $X \perp m$	C_{2h} 2/m	Jeweils: Links: Schoenflies- Symbol (Spektroskopie) Mitte: Hermann- Mauguin-Symbol (Kristallographie)	C_{4h} 4/m	C_{6h} 6/m	T_h m3 89

Animierte gifs:

Die 32 3-dim. Kristallklassen (Punktgruppen)

(siehe pg_gifs.zip im Lernraum)

Punktgruppen und daraus resultierende Flächenformen

Beispiel: 4/mmm

Flächenform: $\{hkl\}$

Gesamtheit der Symmetrie-äquivalenten Flächen zu einem Indextripel (hkl)

Allgemeine Flächenform:

Flächenpol liegt in allgemeiner Lage d.h. nicht auf einem Symmetrieelement (Punktsymmetrie 1) hier: Abb 9.7a
Fläche kann um 2 Winkel gekippt werden, ohne dass sich die Flächenform qualitativ ändert: 2 Freiheitsgrade

Spezielle Flächenform:

Flächenpol liegt auf einem Symmetrieelement hier: Abb. 9.7b-g

Aus: Borchardt-Ott
Kristallographie

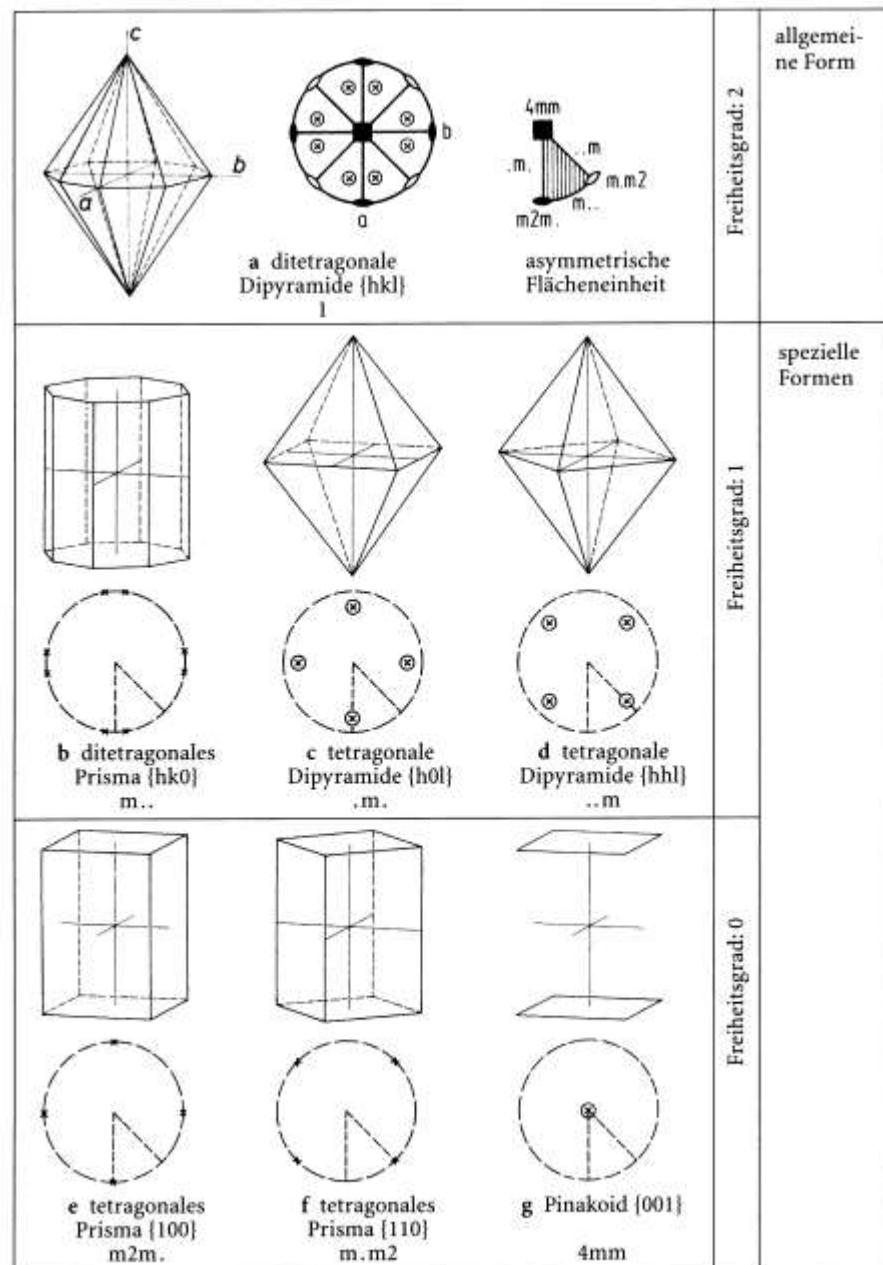


Abb. 9.7 a-g. Die Kristallformen der Punktgruppe 4/mmm mit ihren Flächensymmetrien. Stereogramm der Symmetrieelemente mit asymmetrischer Flächeneinheit und Lage der Flächenpole der einzelnen Formen

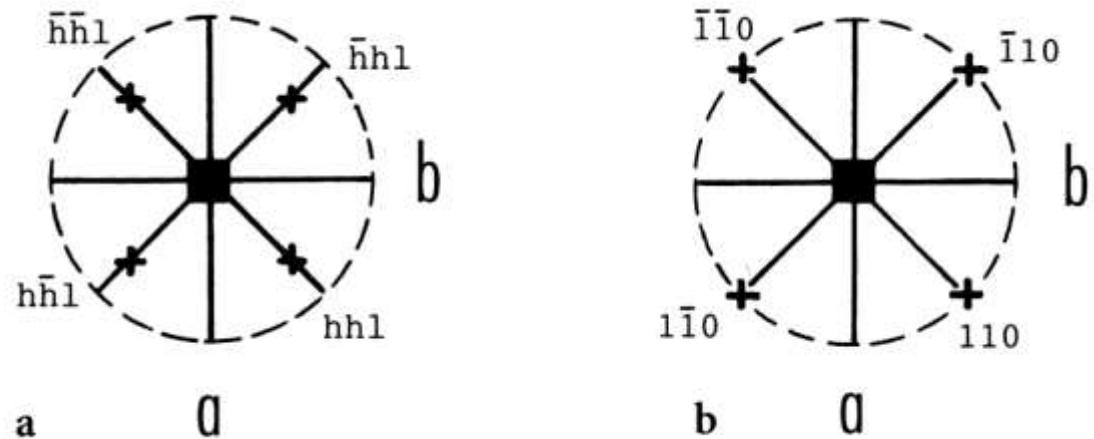
Punktgruppen und daraus resultierende Flächenformen

Grenzform:

Spezialfall einer allgemeinen oder speziellen Flächenform, die die gleiche Flächenzahl und Symmetrie besitzt wie die allg./spez. Form aus der sie hervorgegangen ist, die aber eine andere Flächenanordnung aufweist:

Abb. 9.6 a, b.

Stereogramme der Punktgruppe 4mm. Spezielle Form tetragonale Pyramide {hh_l} (a); Grenzform tetragonales Prisma {110} der speziellen Form tetragonale Pyramide {hh_l} (b)



Punktgruppe 4mm, allgemeine Flächenform {hkl}: Di-tetragonale Pyramide

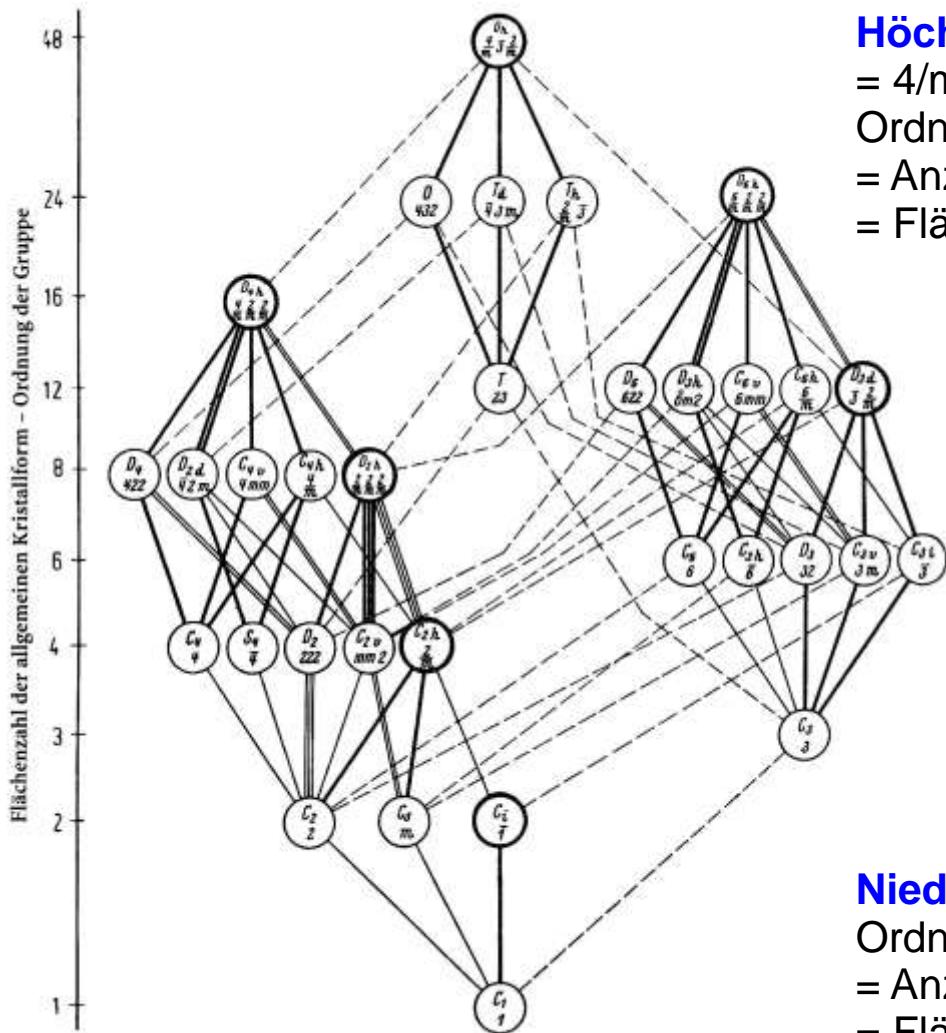
a) Spezielle Flächenform {hh_l} (auf der Diagonal-Spiegelebene): Tetragonale Pyramide

b) Grenzform: {110}: Tetragonales Prisma

...Flächenpol ist auf der Diagonal-Spiegelebene bis zum Äquator „gewandert“...

Punktgruppen und deren Beziehungen untereinander kann man auch durch einen “**Symmetrie-Stammbaum**” darstellen:

Die 32 Punktgruppen und ihre Untergruppen:



Höchste Punktsymmetrie: $m\text{-}3\text{ }m$
 $= 4/m\text{-}3\text{ }2/m$
 Ordnung der Gruppe: 48
 = Anzahl der Symmetrieeoperationen:
 = Flächenzahl der allgemeinen Flächenform

Zum Begriff der
 mathematischen
 Gruppe: Siehe unten

Niedrigste Punktsymmetrie: 1
 Ordnung der Gruppe: 1
 = Anzahl der Symmetrieeoperationen:
 = Flächenzahl der allgemeinen
 Flächenform

Welche Eigenschaften sind per Symmetrie erlaubt/verboten?

Die kristallographischen Punktgruppen (Kristallklassen) bestimmen, welche makroskopischen Eigenschaften ein Kristall haben kann:

Nicht zentrosymmetrische Kristallklassen (insges. 20)
⇒ Piezoelektrizität erlaubt

Chirale Kristallklassen 1, 2, 3, 4, 6, 222, 32, 422, 622, 23, 432
⇒ Optische Aktivität erlaubt
(Drehung der Polarisationsrichtung des Lichtes)

Polare Kristallklassen 1, 2, m, mm2, 4, 4mm, 3, 3m, 6, 6mm
⇒ Pyro-/Ferroelektrizität erlaubt

erfordert, dass polare Richtungen (Richtung und Gegenrichtung sind ungleichwertig) vorhanden sind

(s. Kristallphysik-Kapitel)

Kongruenz und Enantiomorphie

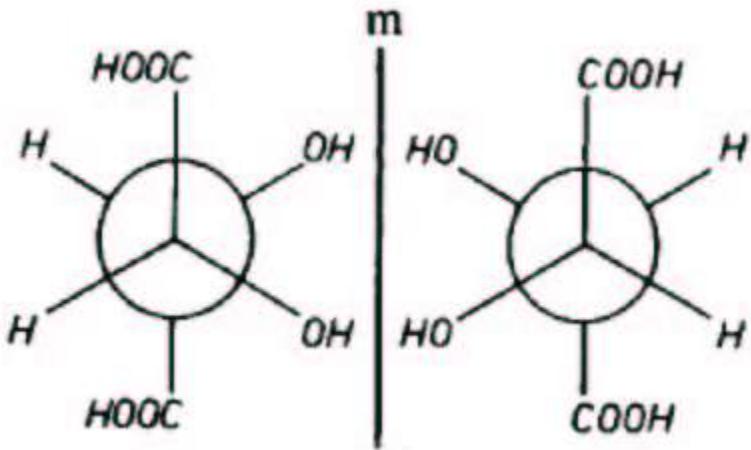
- Kongruente Strukturen/Moleküle/Kristallformen lassen sich durch Drehungen ineinander überführen.
- Strukturen/Moleküle/Kristallformen, die sich spiegelbildlich zueinander verhalten (z. B. wie rechte und linke Hand) sind **enantiomorph** (vom griechischen: entgegengesetzt). Sie lassen sich **nicht** durch Drehungen ineinander überführen.

Enantiomorphe Moleküle \Leftrightarrow Enantiomere

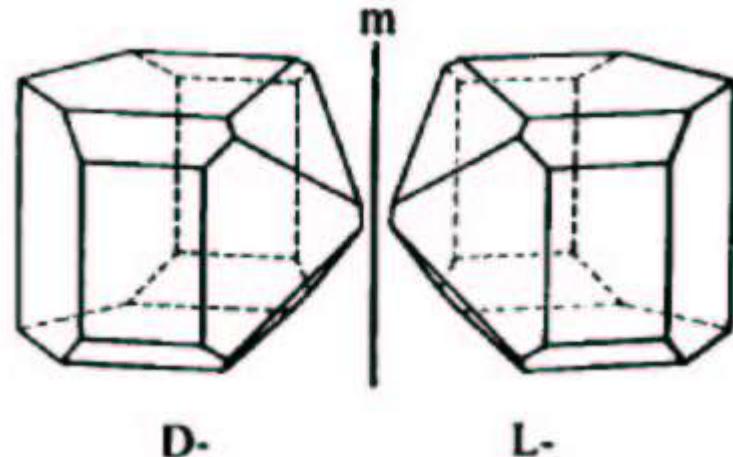
Enantiomorphie kann nur in chiralen (dissymmetrischen) Kristallklassen auftreten, in denen als SymOps ausschließlich Drehungen vorkommen:
1, 2, 3, 4, 6, 222, 32, 422, 622, 23, 432

Rechte und linke Hand mit enantiomorphen (chiralen) Molekülen





Enantiomorphe Moleküle
der Weinsäure ($C_4H_6O_6$)



Enantiomorphe Kristalle
der Weinsäure (Kristallklasse 2)

Kristalle mit **enantiomorpher Symmetrie** drehen die Schwingungsebene des Lichts. Das Drehvermögen ist abhängig von der Dicke des Kristalls und der Wellenlänge (Farbe) des Lichts:

Optische Aktivität

Die Drehung für die Links- und die Rechtsform hat unterschiedlichen Drehsinn aber gleichen Drehbetrag.

Optische Aktivität ist erlaubt in den 11 enantiomorphen Kristallklassen sowie in m, mm₂, -4 und -42m

Punktsymmetrie & makroskopische Eigenschaften:

Tabelle 9.10. Kristallsysteme, Punktgruppen, Symmetrierichtungen, Symmetriehängigkeit physikalischer Eigenschaften

Kristallsysteme	Punktgruppen				Symmetrieelemente und Symmetrierichtungen ^d	Enantiomorphie	optische Aktivität	Piezoelektrizität	Pyroelektrizität	Laue-Gruppen			
	Nr.	Sch ^a	H.-M. ^b	Symmetrieelemente ^c									
Triklin $a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$	1	C ₁	1			-	-	-	+	+	+	+	$\bar{1}$
	2	C _i	$\bar{1}$		$\bar{1}$	-	-	-					
Monoklin $a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ$ $\beta > 90^\circ$	3	C ₂	2	\bullet_p		-	2	-	+	+	+	2/m	
	4	C _s	m	m		-	m	-		(+)	+		
	5	C _{2h}	2/m	$\bullet \perp m$	$\bar{1}$	-	2/m	-					
Orthorhombisch $a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	6	D ₂	222	$\bullet + \bullet + \bullet$		2	2	2	+	+	+	mmm	
	7	C _{2v}	mm2	$m + m + \bullet_p$		m	m	2		(+)	+		
	8	D _{2h}	mmm (2/m 2/m 2/m)	$(\bullet \perp m) + (\bullet \perp m) + (\bullet \perp m)$	$\bar{1}$	2/m	2/m	2/m					

Aus: Borchardt-Ott
Kristallographie

p als Subskript an Drehachsen:
Polare Drehachse

Punktsymmetrie & makroskopische Eigenschaften:

					c	$\langle a \rangle$	$\langle 110 \rangle$							
Tetragonal $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	9	C_4	4	\blacksquare_p	4	-	-	+	+	+	+		4/m	
	10	S_4	$\bar{4}$	\square	$\bar{4}$	-	-		(+)	+				
	11	C_{4h}	$4/m$	$\blacksquare \perp m$	$\bar{1}$	$4/m$	-	-						
	12	D_4	422	$\blacksquare + 2\bullet + 2\bullet$	4	2	2	+	+	+			4/mm	
	13	C_{4v}	4mm	$\blacksquare_p + 2m + 2m$	4	m	m				+	+		
	14	D_{2d}	$\bar{4}2m$	$\square + 2\bullet + 2m$	$\bar{4}$	2	m		(+)	+				
	15	D_{4h}	$4/mmm$ $(4/m2/m2/m)$	$(\blacksquare \perp m) + 2(\bullet \perp m) + 2(\bullet \perp m)$	$\bar{1}$	$4/m$	2/m	2/m						
Trigonal $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$					c	$\langle a \rangle$	-							
	16	C_3	3	\blacktriangle_p	3	-	-	+	+	+	+		$\bar{3}$	
	17	C_{3i}	$\bar{3}$	\blacktriangle	$\bar{1}$	$\bar{3}$	-	-						
	18	D_3	32	$\blacktriangle + 3\bullet_p$	3	2	-	+	+	+			$\bar{3}m$	
	19	C_{3v}	3m	$\blacktriangle_p + 3m$	3	m	-				+	+		
	20	D_{3d}	$\bar{3}m$ $(\bar{3}2/m)$	$\blacktriangle + 3(\bullet \perp m)$	$\bar{1}$	$\bar{3}$	2/m	-						

^a Schönflies-Symbole.

^b Hermann-Mauguin-Symbole (Internationale Symbole).

^c Die Ziffern geben nur die Anzahl der gleichwertigen Symmetrieelemente an, p bedeutet polar.

^d Parallel zu den Symmetrierichtungen und ihren Äquivalenten sind die Drehachsen, Drehinversionsachsen und Normalen von m angeordnet.

Punktsymmetrie & makroskopische Eigenschaften:

Tabelle 9.10 (Fortsetzung)

Kristallsysteme	Punktgruppen				Symmetrieelemente und Symmetrierichtungen ^d			Enantiomorphie	optische Aktivität	Piezoelektrizität	Pyroelektrizität	Laue-Gruppen	
	Nr.	Sch ^a	H.-M. ^b	Symmetrieelemente ^c									
Hexagonal $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$	21	C_6	6	\bullet_p		6	-	-	+	+	+	+	6/m
	22	C_{3h}	$\bar{6}$	$\bullet = (\Delta \perp m)$		$\bar{6}$	-	-			+		
	23	C_{6h}	$6/m$	$\bullet \perp m$	$\bar{1}$	$6/m$	-	-					6/mmm
	24	D_6	622	$\bullet + 3\bullet + 3\bullet$		6	2	2	+	+	+		
	25	C_{6v}	6mm	$\bullet_p + 3m + 3m$		6	m	m			+	+	
	26	D_{3h}	$\bar{6}m2$	$\bullet + 3m + 3\bullet_p \bullet = (\Delta \perp m)$		$\bar{6}$	m	2			+		
	27	D_{6h}	$6/mmm$ ($6/m$ $2/m$ $2/m$)	$(\bullet \perp m) + 3(\bullet \perp m) + 3(\bullet \perp m)$	$\bar{1}$	$6/m$	2/m	2/m					
Kubisch $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$						$\langle a \rangle$	$\langle 111 \rangle$	$\langle 110 \rangle$					
	28	T	23	$3\bullet + 4\Delta_p$		2	3	-	+	+	+		$m\bar{3}$
	29	T_h	$m\bar{3}$ ($2/m\bar{3}$)	$3(\bullet \perp m) + 4\Delta$	$\bar{1}$	$2/m$	$\bar{3}$	-					
	30	O	432	$3\blacksquare + 4\Delta + 6\bullet$		4	3	2	+	+			$m\bar{3}m$
	31	T_d	$\bar{4}3m$	$3\blacksquare + 4\Delta_p + 6m$		$\bar{4}$	3	m			+		
	32	O_h	$m\bar{3}m$ ($4/m\bar{3}$ $2/m$)	$3(\blacksquare \perp m) + 4\Delta + 6(\bullet \perp m)$	$\bar{1}$	$4/m$	$\bar{3}$	$2/m$					

Daniel Shechtman Kristallforscher erhält Chemie-Nobelpreis 2011

Mittwoch, 5. Oktober 2011 13:27
(Berliner Morgenpost)

1901

2011

2011

Sort and list Nobel Prizes and Nobel Laureates ▾

Prize category: Chemistry



The Nobel Prize in Chemistry 2011
Dan Shechtman

■ The Nobel Prize in Chemistry 2011

Dan Shechtman

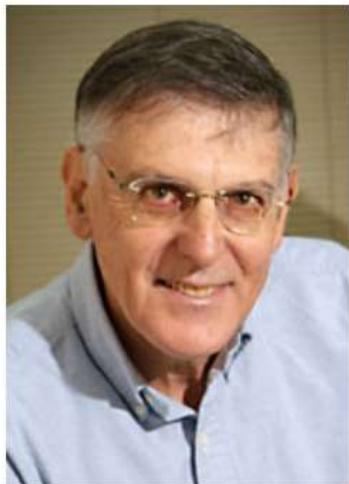
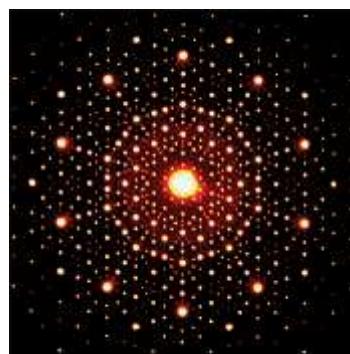
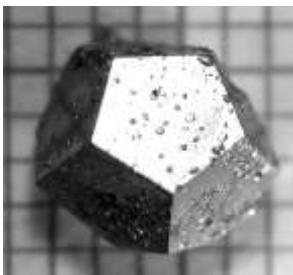


Photo: Technion – Israel Institute of Technology

Dan Shechtman

The Nobel Prize in Chemistry 2011 was awarded to Dan Shechtman "for the discovery of quasicrystals".



Aus der Begründung:

On the morning of 8 April 1982, **an image counter to the laws of nature** appeared in Dan Shechtman's electron microscope. In all solid matter, **atoms were believed to be packed inside crystals in symmetrical patterns that were repeated periodically over and over again**. For scientists, this repetition was required in order to obtain a crystal.

Shechtman's image, however, showed that the **atoms in his crystal were packed in a pattern that could not be repeated**. Such a pattern was **considered just as impossible** as creating a football using only six-cornered polygons, when a sphere needs both five- and six-cornered polygons.

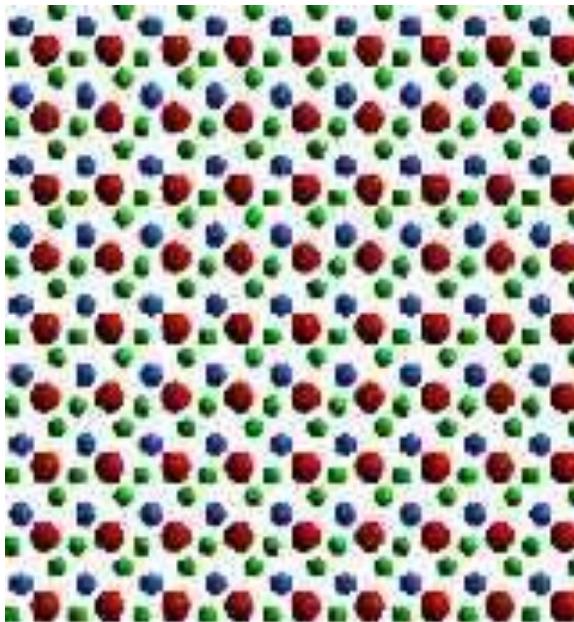
His discovery was extremely controversial. In the course of defending his findings, **he was asked to leave his research group**.

However, his battle eventually **forced scientists to reconsider their conception of the very nature of matter**.

Quasikristalle: Ein neuer geordneter Grundzustand der festen Materie:

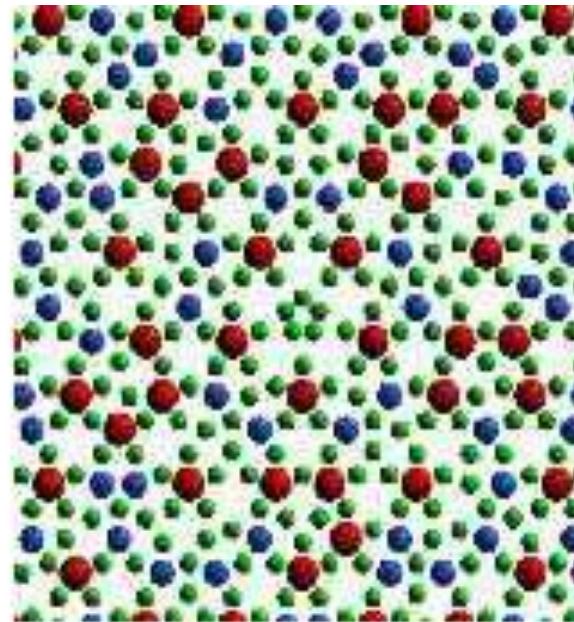
2D-Analogon:

Kristall:

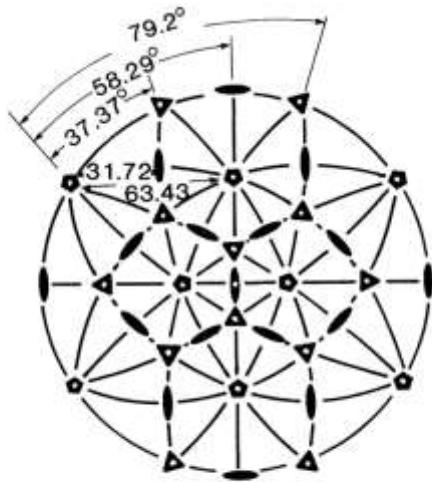


Fernordnung der Atome
(3D) periodisch,
Elementarzelle
Translations-Symmetrie

Quasikristall:



Fernordnung der Atome
aperiodisch,
Keine Elementarzelle
Keine Translations-Symmetrie



Stereographische Projektion
Punktgruppe m -3 -5

D. Shechtman et al:
Phys. Rev. B. 53 (1984) 1951

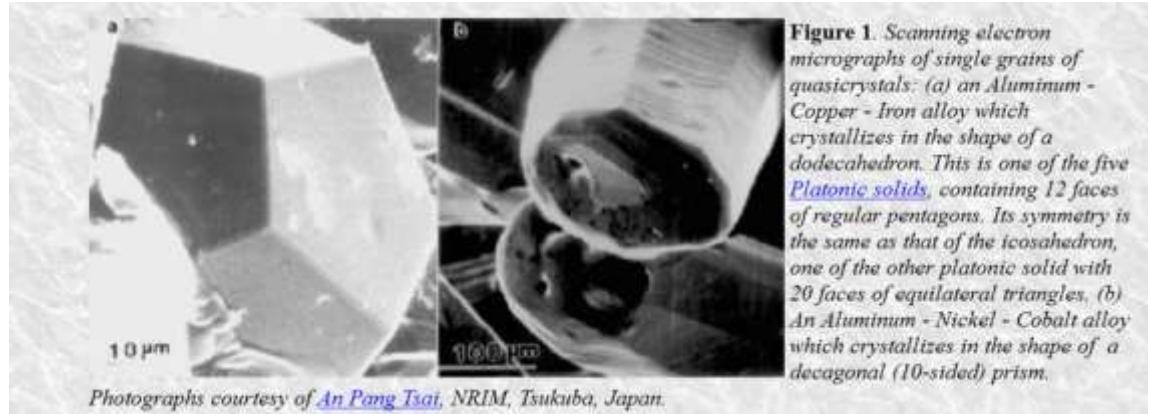
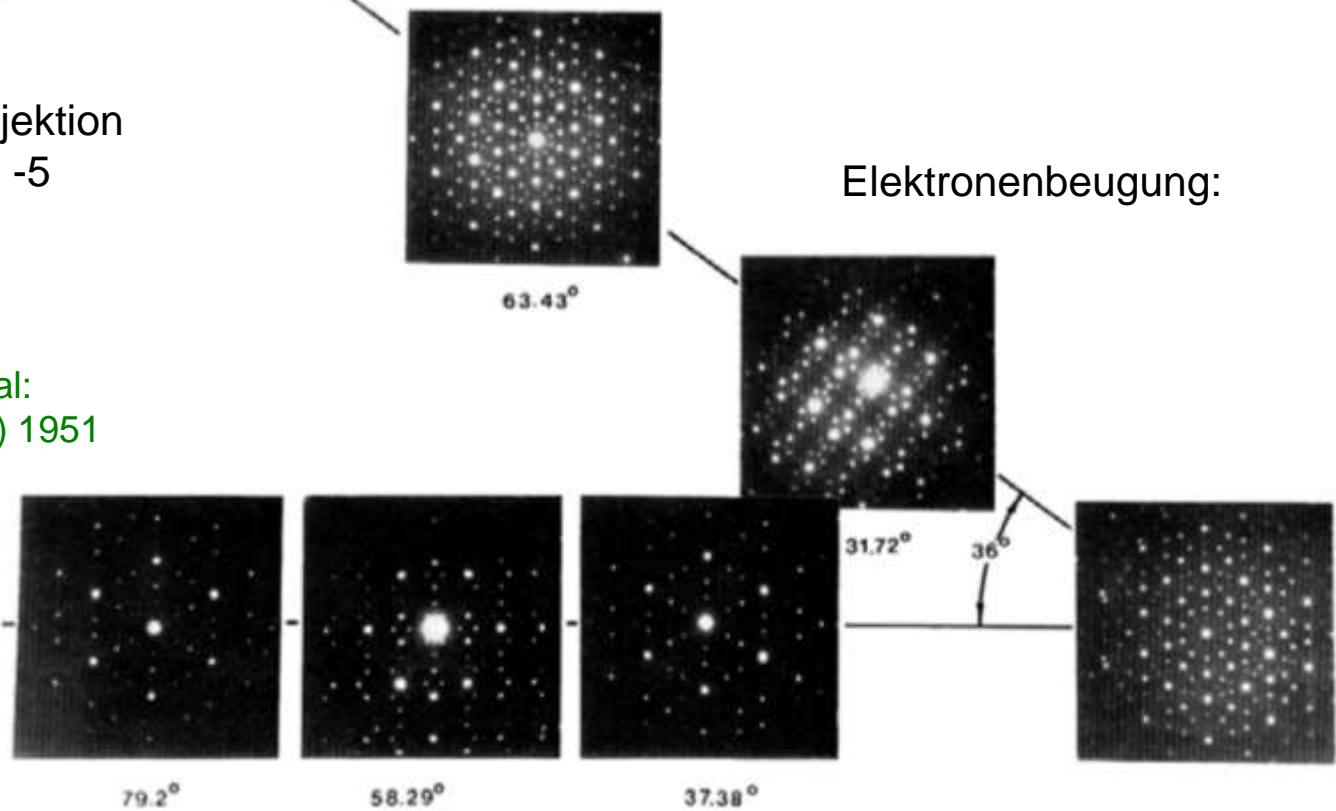


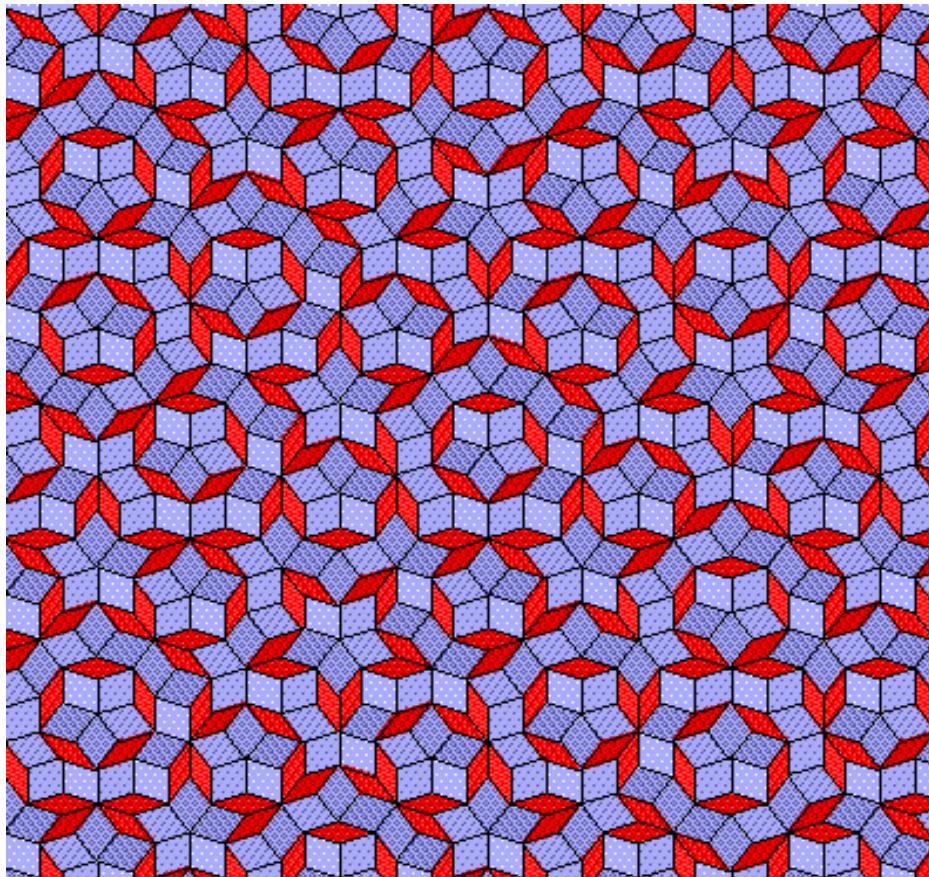
Figure 1. Scanning electron micrographs of single grains of quasicrystals: (a) an Aluminum - Copper - Iron alloy which crystallizes in the shape of a dodecahedron. This is one of the five *Platonic solids*, containing 12 faces of regular pentagons. Its symmetry is the same as that of the icosahedron, one of the other platonic solid with 20 faces of equilateral triangles. (b) An Aluminum - Nickel - Cobalt alloy which crystallizes in the shape of a decagonal (10-sided) prism.

Al-Cu-Fe- Quasikristalle Raster-Elektronenmikroskopie

Elektronenbeugung:



Nahe verwandtes Problem in 2D: Penrose-tiling

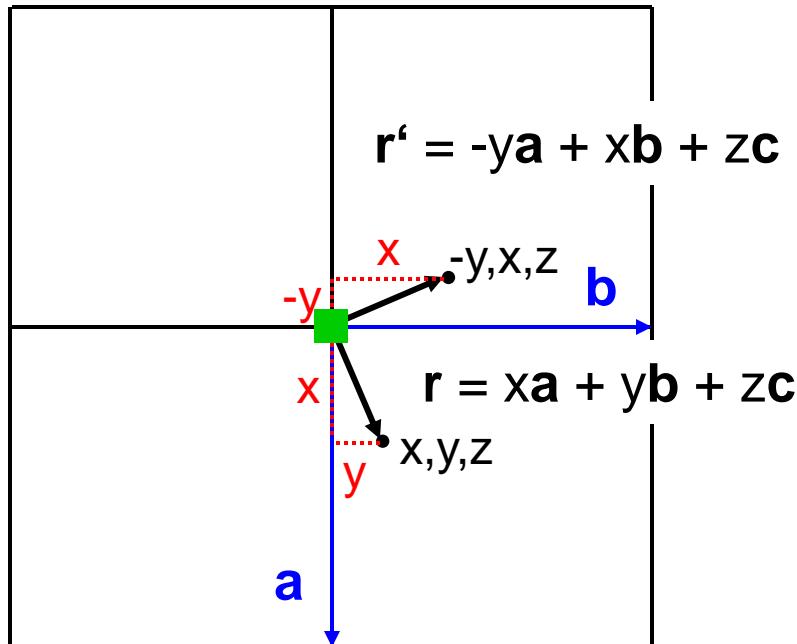


Belegung der Ebene ohne Lücken und Überlappungen
Nach festen “Anlegeregeln”, hier mit zwei Rhomben
=> Ferngeordnet aber aperiodisch

- Morphologie der Kristalle, Gesetz der Winkelkonstanz
 - Flächenform, Kristallform, Tracht, Habitus
 - Stereographische Projektion, Wulff'sches Netz, Großkreise
 - Zone, Zonenachse, Zonenkreis, Zonengesetz
 - Stereographische Projektion und Kristallsymmetrie
- Punktgruppen und Kristallklassen
 - Symmetrieelemente und Symmetrieelemente
 - Symmetrieelementen 1. und 2. Art (Drehungen und Drehinversionen)
 - Beschränkung der Zähligkeit von Drehungen durch das Kristallgitter
 - Kongruenz und Enantiomorphie
 - Kombination von Symmetrieelementen im Raum
- Die 32 räumlichen Kristallklassen
 - Blickrichtungen, Symbole für Punktgruppen und Kristallklassen
 - Allgemeine und spezielle Kristallformen bzw. Flächenformen
- Mathematische Darstellung von Symmetrieelementen, Matrizen
- Gruppeneigenschaft von Symmetrieelementen, zyklische Gruppen

Matrizendarstellung von Symmetrieeoperationen

Beispiel: 4-zählige Drehung (4||c)



Der Ortsvektor

$$r = xa + yb + zc = (\mathbf{a} \ \mathbf{b} \ \mathbf{c}) \cdot \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}$$

Das lineare Gleichungssystem

$$\begin{aligned} x' &= m_{11}x + m_{12}y + m_{13}z \\ y' &= m_{21}x + m_{22}y + m_{23}z \\ z' &= m_{31}x + m_{32}y + m_{33}z \end{aligned}$$

in Matrizendarstellung

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} m_{11} & m_{12} & m_{13} \\ m_{21} & m_{22} & m_{23} \\ m_{31} & m_{32} & m_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}$$

Für die 4-zählige Drehung (4||c):

$$\begin{pmatrix} -y \\ x \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}$$

Determinante $\text{Det}(4) = +1$
Spur $\text{Sp}(4) = +1$

...Determinante einer Matrix...?

$$Det \begin{pmatrix} m_{11} & m_{12} & m_{13} \\ m_{21} & m_{22} & m_{23} \\ m_{31} & m_{32} & m_{33} \end{pmatrix} =$$
$$\underline{\underline{m_{11}m_{22}m_{33} + m_{12}m_{23}m_{31} + m_{13}m_{21}m_{32} - m_{13}m_{22}m_{31} - m_{12}m_{21}m_{33} - m_{11}m_{23}m_{32}}}$$

Die Determinante $\text{Det}(\mathbf{M}) = +1$
für die Punktsymmetrioperationen 1. Art (Drehungen).

Die Determinante $\text{Det}(\mathbf{M}) = -1$
für Punktsymmetrioperationen 2. Art (Drehinversionen).

...Spur einer Matrix...?

$$Sp \begin{pmatrix} m_{11} & m_{12} & m_{13} \\ m_{21} & m_{22} & m_{23} \\ m_{31} & m_{32} & m_{33} \end{pmatrix} = m_{11} + m_{22} + m_{33}$$

Die Spur $\text{Sp}(\mathbf{M})$ für Punktsymmetrioperationen kann nur
die Werte -3, -2, -1, 0, 1, 2, 3 annehmen.

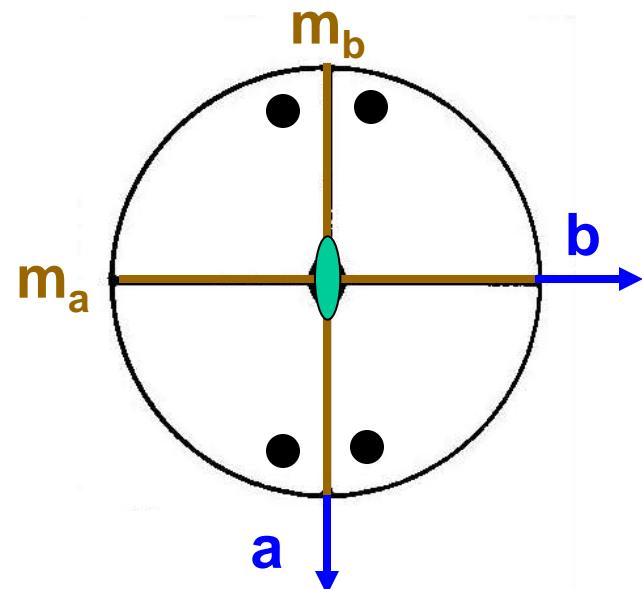
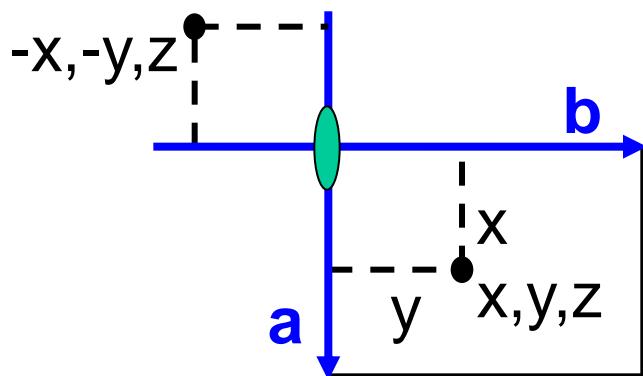
Orthorhombisches Kristallsystem

kristallographische Punktgruppe: **mm2**

$2(\text{)})\parallel[001]$:

Symmetrieeoperation
dargestellt durch
eine Rotationsmatrix

$$\begin{pmatrix} -x \\ -y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}$$



$m_a \perp a$:

$$\begin{pmatrix} -x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}$$

$m_b \perp b$:

$$\begin{pmatrix} x \\ -y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}$$

Wie bestimmt man die Punktsymmetrioperation, wenn die zugehörige 3×3 Matrix gegeben ist?

1. Die Matrix wird mit sich selbst solange multipliziert bis die Einheitsmatrix gefunden wird.
⇒ Die Anzahl, wie oft die Symmetrioperation wiederholt werden muss (+1), ergibt ihre **Zähligkeit**.
2. Aus der Determinante
⇒ **Drehung** ($\text{Det}(M) = +1$) **oder Drehinversion** ($\text{Det}(M) = -1$)
3. Um das **Symmetrieelement** (Drehachse, Spiegelebene etc.) der Symmetrioperation zu finden, sucht man die Ortsvektoren

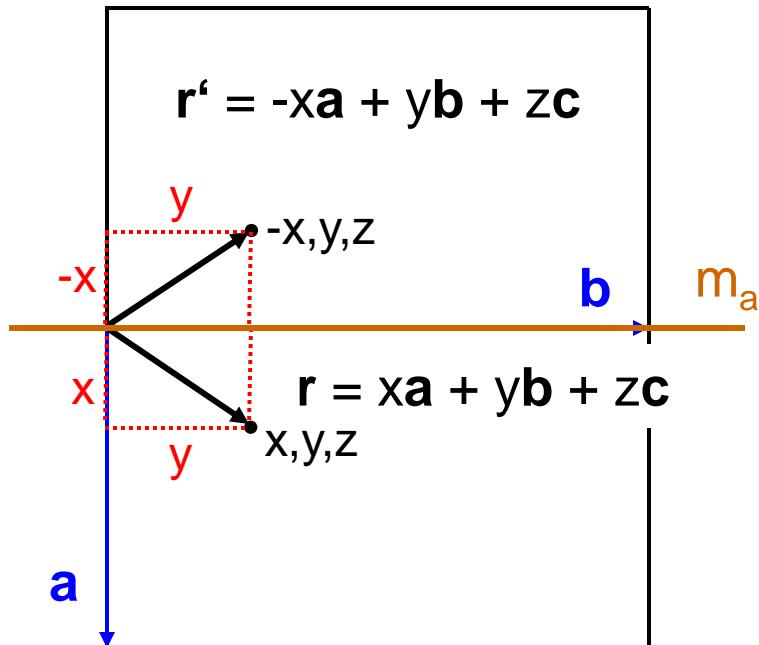
$$\mathbf{r} = x\mathbf{a} + y\mathbf{b} + z\mathbf{c} = (\mathbf{a} \ \mathbf{b} \ \mathbf{c}) \cdot \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}$$

die bei der Matrizenmultiplikation invariant bleiben:

$$\begin{pmatrix} x' = x \\ y' = y \\ z' = z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} m_{11} & m_{12} & m_{13} \\ m_{21} & m_{22} & m_{23} \\ m_{31} & m_{32} & m_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}$$

Matrizendarstellung von Symmetrieeoperationen

Beispiel: Spiegelung m_a ($m \perp a$)



Für die Spiegelung m_a ($m \perp a$):

$$\begin{pmatrix} -x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}$$

Determinante $\text{Det}(m_a) = -1$
Spur $\text{Sp}(m_a) = +1$

Die kristallographischen Punktsymmetrieeoperationen sind eindeutig über Determinante und Spur der zugehörigen 3×3 Matrix festgelegt:

Symmetrieeoperation	1	2	3	4	6	-1	m	-3	-4	-6
$\text{Det}(M)$	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1
$\text{Sp}(M)$	3	-1	0	1	2	-3	1	0	-1	-2

Achsentransformation

Basisvektoren $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c} \rightarrow \mathbf{a}', \mathbf{b}', \mathbf{c}'$

Transformationsmatrix $(S) = (s_{ij})$ (der linearen Abbildung):

$$\begin{pmatrix} \vec{a}' & \vec{b}' & \vec{c}' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \vec{a} & \vec{b} & \vec{c} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} s_{11} & s_{12} & s_{13} \\ s_{21} & s_{22} & s_{23} \\ s_{31} & s_{32} & s_{33} \end{pmatrix}$$

Mit dem Volumen der Elementarzelle

$$V' = \text{Det}(S) \cdot V$$

Der Ortsvektor

$$\mathbf{r} = x\mathbf{a} + y\mathbf{b} + z\mathbf{c} = (\mathbf{a} \ \mathbf{b} \ \mathbf{c}) \cdot (S) \cdot \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = x'\mathbf{a}' + y'\mathbf{b}' + z'\mathbf{c}' = (\mathbf{a}' \ \mathbf{b}' \ \mathbf{c}') \begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix}$$

mit $(\mathbf{a} \ \mathbf{b} \ \mathbf{c}) \cdot (S) = (\mathbf{a}' \ \mathbf{b}' \ \mathbf{c}')$

und $(S^{-1}) \cdot \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix}$

Die inverse Matrix (S^{-1}) ist definiert gemäß $(S) \cdot (S^{-1}) = (S^{-1}) \cdot (S) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$

Achsentransformation

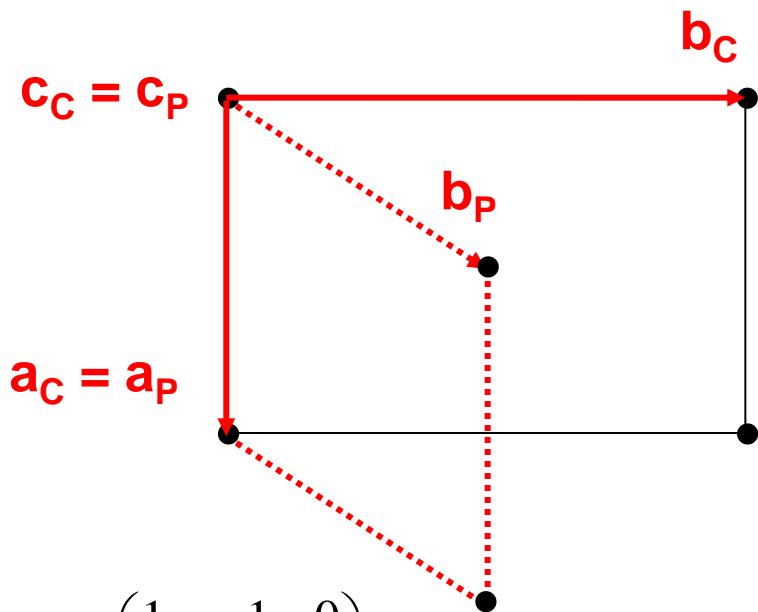
Beispiel: P → C

Basisvektoren

$$\mathbf{a}_C = 1\mathbf{a}_P + 0\mathbf{b}_P + 0\mathbf{c}_P$$

$$\mathbf{b}_C = (-1)\mathbf{a}_P + 2\mathbf{b}_P + 0\mathbf{c}_P$$

$$\mathbf{c}_C = 0\mathbf{a}_P + 0\mathbf{b}_P + 1\mathbf{c}_P$$



Transformation:

$$\begin{pmatrix} \vec{a}_C & \vec{b}_C & \vec{c}_C \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \vec{a}_P & \vec{b}_P & \vec{c}_P \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 1 & -1 & 0 \\ 0 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \text{Det} \begin{pmatrix} 1 & -1 & 0 \\ 0 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = 2 \quad V_C = 2 \cdot V_P$$

Rücktransformation durch inverse Matrix:

$$\begin{pmatrix} \vec{a}_P & \vec{b}_P & \vec{c}_P \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \vec{a}_C & \vec{b}_C & \vec{c}_C \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 1 & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \text{Det} \begin{pmatrix} 1 & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \quad V_P = \frac{1}{2} V_C$$

$$(S) \cdot (S^{-1}) = \begin{pmatrix} 1 & -1 & 0 \\ 0 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 1 & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Achsentransformation

Beispiel: P → C

Gitterpunkte uvw (Richtungen [uvw])

$$u_C = 1 u_P + 1/2 v_P + 0 w_P$$

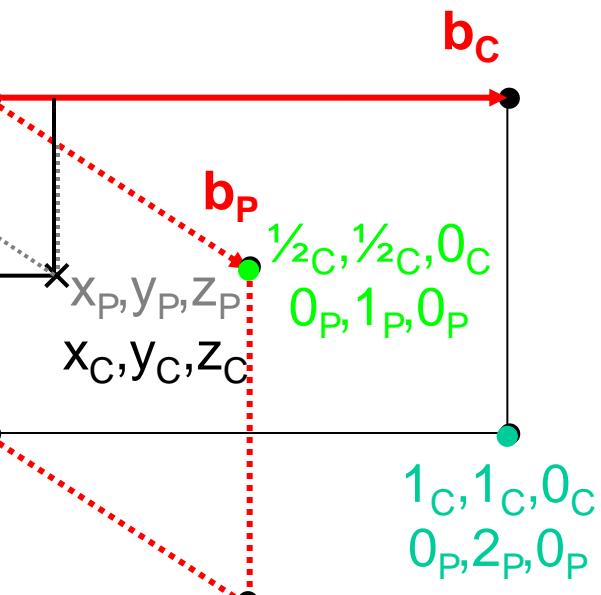
$$v_C = 0 u_P + 1/2 v_P + 0 w_P$$

$$w_C = 0 u_P + 0 v_P + 1 w_P$$

$$\begin{pmatrix} u_C \\ v_C \\ w_C \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u_P \\ v_P \\ w_P \end{pmatrix} \quad \text{und} \quad \begin{pmatrix} u_P \\ v_P \\ w_P \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & -1 & 0 \\ 0 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u_C \\ v_C \\ w_C \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} 1_C \\ 0_C \\ 0_C \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1_P \\ 0_P \\ 0_P \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} \frac{1}{2}C \\ \frac{1}{2}C \\ 0_C \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0_P \\ 1_P \\ 0_P \end{pmatrix}$$



$$\begin{pmatrix} 0_C \\ 0_C \\ 1_C \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0_P \\ 0_P \\ 1_P \end{pmatrix}$$

analog für
Ortskoordinaten x,y,z:

$$\begin{pmatrix} x_C \\ y_C \\ z_C \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_P \\ y_P \\ z_P \end{pmatrix}$$

Achsentransformation

Beispiel: P → C

Gitterebenen (hkl)

$$h_C = 1h_P + 0k_P + 0\ell_P$$

$$k_C = (-1)h_P + 2k_P + 0\ell_P$$

$$\ell_C = 0h_P + 0k_P + 1\ell_P$$

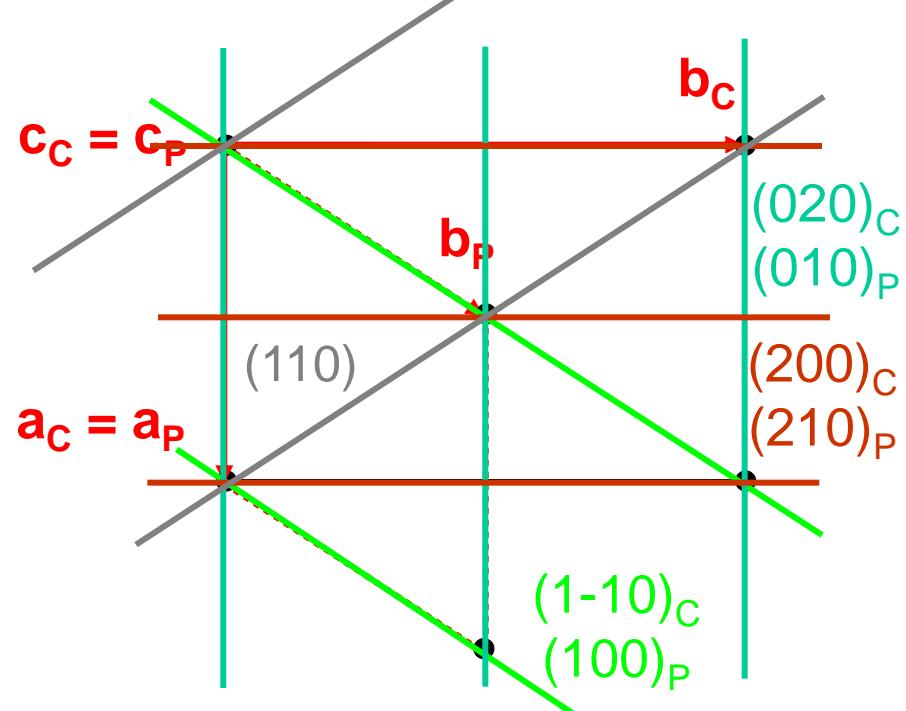
$$(h \ k \ l)_C = (h \ k \ l)_P \begin{pmatrix} 1 & -1 & 0 \\ 0 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

und

$$(h \ k \ l)_P = (h \ k \ l)_C \begin{pmatrix} 1 & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$(1 \ -1 \ 0)_C = (1 \ 0 \ 0)_P \begin{pmatrix} 1 & -1 & 0 \\ 0 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$(0 \ 0 \ 1)_C = (0 \ 0 \ 1)_P \begin{pmatrix} 1 & -1 & 0 \\ 0 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$



$$(0 \ 2 \ 0)_C = (0 \ 1 \ 0)_P \begin{pmatrix} 1 & -1 & 0 \\ 0 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$(2 \ 0 \ 0)_C = (2 \ 1 \ 0)_P \begin{pmatrix} 1 & -1 & 0 \\ 0 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$(1 \ 1 \ 0)_C = (1 \ 1 \ 0)_P \begin{pmatrix} 1 & -1 & 0 \\ 0 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Die Symmetrie eines Kristalls oder seiner Kristallstruktur wird durch die mathematische **Gruppentheorie** beschrieben:

Gruppenaxiome für eine Gruppe G mit den Elementen $g_i \in G$

- 1) Es wird eine Verknüpfung ("Multiplikation") von Gruppenelementen definiert:

$$\text{für } g_i \in G \text{ und } g_j \in G \Rightarrow g_i \cdot g_j = g_k \in G$$

(**Axiom der Abgeschlossenheit von G bezüglich der definierten Verknüpfung**)

In der Kristallographie sind die Symmetrieeoperationen die Gruppenelemente von G , die Gruppenmultiplikation ist die sukzessive Ausführung von Symmetrieeoperationen.

- 2) Die Multiplikation ist **assoziativ**: $g_i \cdot (g_j \cdot g_k) = (g_i \cdot g_j) \cdot g_k$
- 3) Es existiert ein **Einselement $e \in G$** und für alle $g_i \in G$: $e \cdot g_i = g_i \cdot e = g_i$
- 4) Für alle $g_i \in G$ existiert ein **inverses Element $g_i^{-1} \in G$** : $g_i \cdot g_i^{-1} = g_i^{-1} \cdot g_i = e$

Für eine **kommutative oder Abel'sche Gruppe** ist das Ergebnis der Multiplikation unabhängig von der Reihenfolge: $g_i \cdot g_j = g_j \cdot g_i$

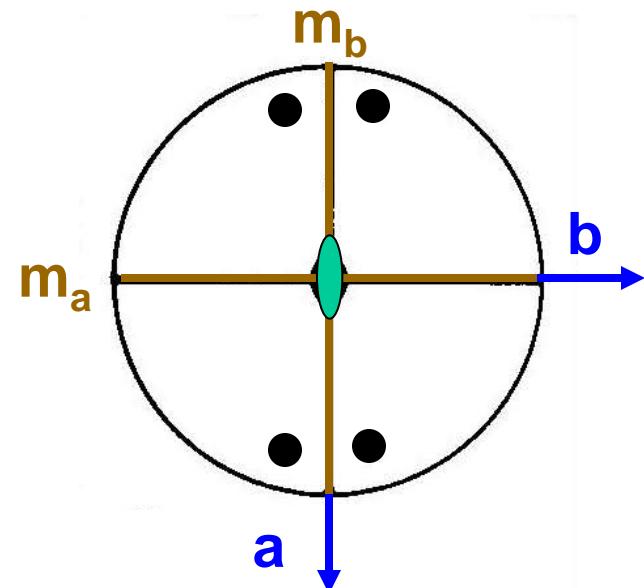
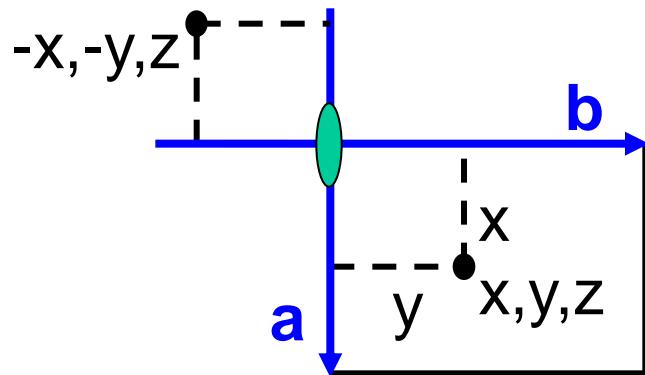
Orthorhombisches Kristallsystem

kristallographische Punktgruppe: **mm2**

$2(\text{)})\parallel[001]$:

Symmetrieeoperation
dargestellt durch
eine Rotationsmatrix

$$\begin{pmatrix} -x \\ -y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}$$



$\mathbf{m}_a \perp \mathbf{a}$:

$$\begin{pmatrix} -x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}$$

$\mathbf{m}_b \perp \mathbf{b}$:

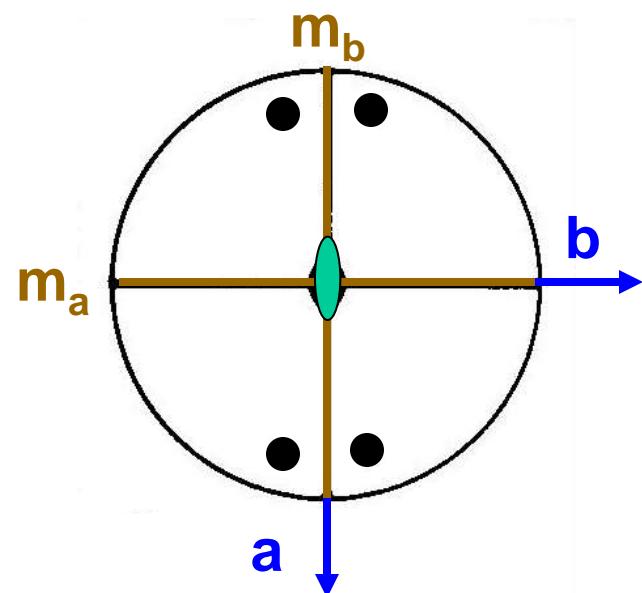
$$\begin{pmatrix} x \\ -y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}$$

Orthorombisches Kristallsystem

kristallographische Punktgruppe: **mm2**

Multiplikationstabelle \equiv Gruppentafel

mm2	1	m_a	m_b	2
1	1	m_a	m_b	2
m_a	m_a	1	2	m_b
m_b	m_b	2	1	m_a
2	2	m_b	m_a	1



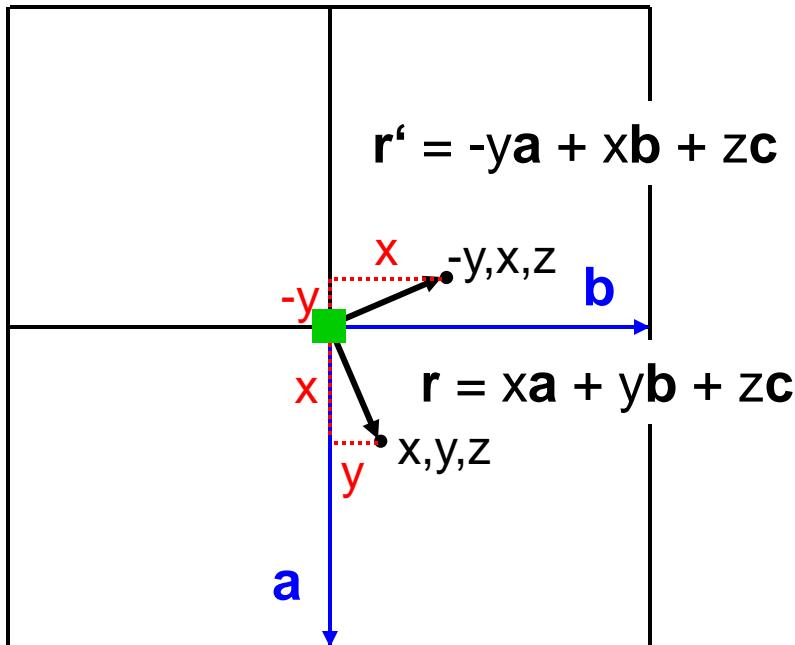
- In der kristallographischen Punktgruppe **mm2** ist jedes Element (Symmetrieeoperation) gleich seinem inversen Element
- **mm2** ist eine Abel'sche Gruppe

Anzahl der Gruppenelemente = Ordnung der Gruppe

Ordnung von **mm2** \Rightarrow 4

Matrizendarstellung von Symmetrieeoperationen

Beispiel: 4-zählige Drehung (4||c)



Der Ortsvektor

$$\mathbf{r} = x\mathbf{a} + y\mathbf{b} + z\mathbf{c} = (\mathbf{a} \ \mathbf{b} \ \mathbf{c}) \cdot \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}$$

Das lineare Gleichungssystem

$$\begin{aligned} x' &= m_{11}x + m_{12}y + m_{13}z \\ y' &= m_{21}x + m_{22}y + m_{23}z \\ z' &= m_{31}x + m_{32}y + m_{33}z \end{aligned}$$

als Matrizendarstellung

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} m_{11} & m_{12} & m_{13} \\ m_{21} & m_{22} & m_{23} \\ m_{31} & m_{32} & m_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}$$

Für die 4-zählige Drehung (4||c):

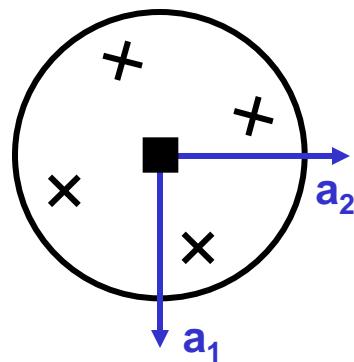
$$\begin{pmatrix} -y \\ x \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}$$

Determinante $\text{Det}(4) = +1$
Spur $\text{Sp}(4) = +1$

zyklische Gruppe: es gibt nur ein erzeugendes Element

Alle kristallographischen Punktsymmetrieeoperationen (Drehungen und Drehinversionen) bilden zyklische Gruppen.

Beispiel: **zyklische Gruppe 4** (der 4-zähl. Drehung - 4||c)



4

Ordnung der Gruppe: 4
(Anzahl der Gruppenelemente)

Die Gruppe 4 ist Abelsch.

$$4^+ \otimes 4^+ = 2$$

$$2 \otimes 4^+ = 4^-$$

$$4^- \otimes 4^+ = 1$$

4^- ist das inverse Element zu 4^+

$2^+ = 2^- = 2$ und $1^+ = 1^- = 1$

Gruppentafel: Verknüpfungen aller Elemente einer Gruppe

4	1	4^+	2	4^-
1	1	4^+	2	4^-
4^+	4^+	2	4^-	1
2	2	4^-	1	4^+
4^-	4^-	1	4^+	2

Die zyklische Gruppe 4 in Matrixdarstellung (4||c):

$$4^+ \otimes 4^+ = 2(\text{||c})$$

$$\begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$4^- \otimes 4^+ = 1$$

$$\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Gruppentafel:
 Verknüpfungen
 (Multiplikationen) aller
 Elemente einer Gruppe
 dargestellt als 3×3 Matrizen
**4 ist eine zyklische Gruppe
 der Ordnung 4 (4 Operationen)**

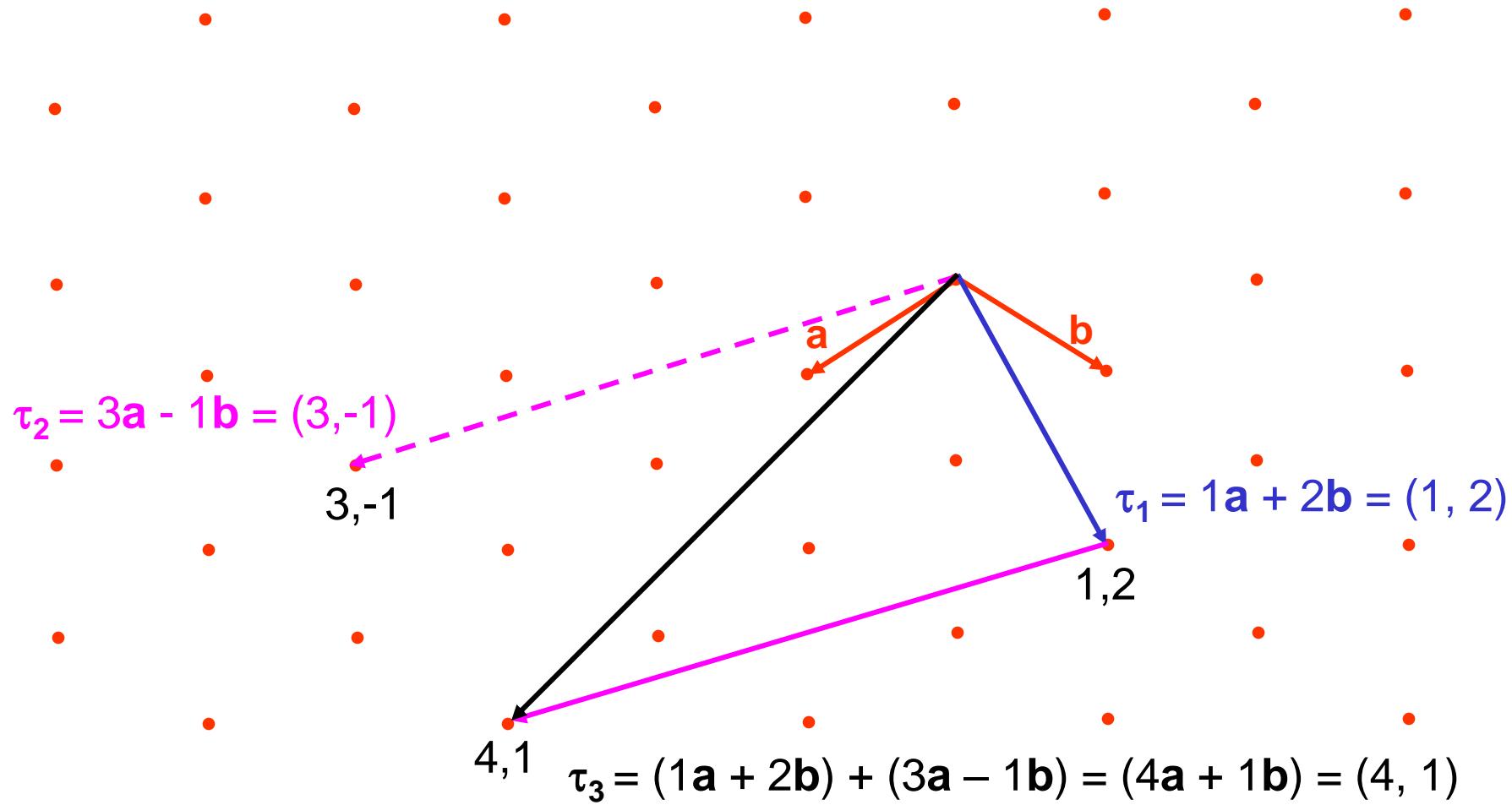
$$2(\text{||c}) \otimes 4^+ = 4^-$$

$$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

4	1	4^+	2	4^-
1	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$
4^+	$\begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$
2	$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$
4^-	$\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$

Translationen bilden eine Gruppe (von unendlicher Ordnung)

(Verknüpfung ist die Vektoraddition der Translationsvektoren)



allgemein 3dim.:

$$\tau_1 + \tau_2 = (u_1, v_1, w_1) + (u_2, v_2, w_2) = (u_3, v_3, w_3) = \tau_3 \text{ mit } u, v, w \in \mathbb{Z}$$

Einselement: Nullvektor $(0, 0, 0)$; **inverses Element:** $(-u, -v, -w)$

Inhaltsverzeichnis

Symmetrie der Kristalle

Raumgruppen

Symmetrie periodischer Strukturen

Wechselwirkung von Translationen und Drehungen

Schraubenachsen und Gleitspiegelebenen

Die 230 Raumgruppen (Beispiele)

Punktlagen und Punktsymmetrien in Raumgruppen

Beschreibung von Kristallstrukturen mittels Raumgruppen

Kristallographische Symmetrioperationen

sind isometrische Bewegungen in Kristallen:

1. Translationen $\tau = ua + vb + wc$ ($u, v, w \in \mathbb{Z}$)

Eigenschaften: kein invarianter Punkt; Verschiebung des gesamten Gitters

2. Drehungen: 1 (Identität), 2 (Drehwinkel 180°), 3 (120°), 4 (90°), 6 (60°)

Eigenschaften: Linie von invarianten Punkten \equiv Drehachsen

3. Drehinversionen (Kombination von n-zähligen Drehungen und Inversion):

$\bar{1}$ (**Inversion**), $\bar{2} = m$ (**Spiegelung**), $\bar{3}, \bar{4}, \bar{6}$

Eigenschaften: genau ein invarianter Punkt

4. Schraubungen n_p

(Kombination von n-zähl. Drehungen mit $p/n \cdot \tau$ Translationen \parallel Drehachse)

Eigenschaften: kein invarianter Punkt

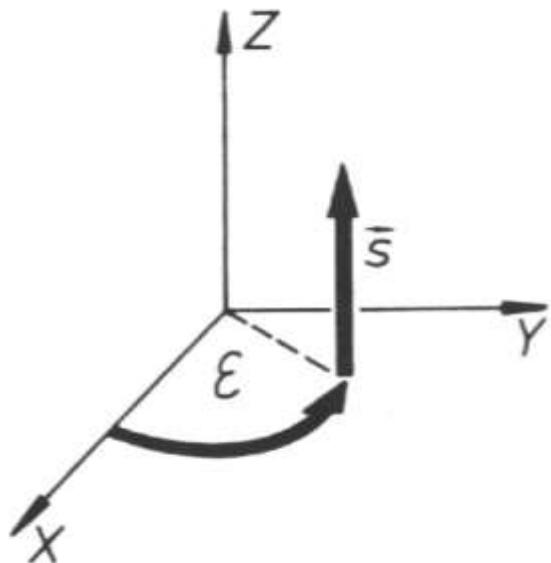
5. Gleitspiegelung a, b, c, n, d

(Kombination von Spiegelung an einer Ebene und Translation mit einem Gleitvektor $a/2, b/2, c/2, (a+b)/2, \dots, (a \pm b \pm c)/4 \parallel$ zu dieser Ebene)

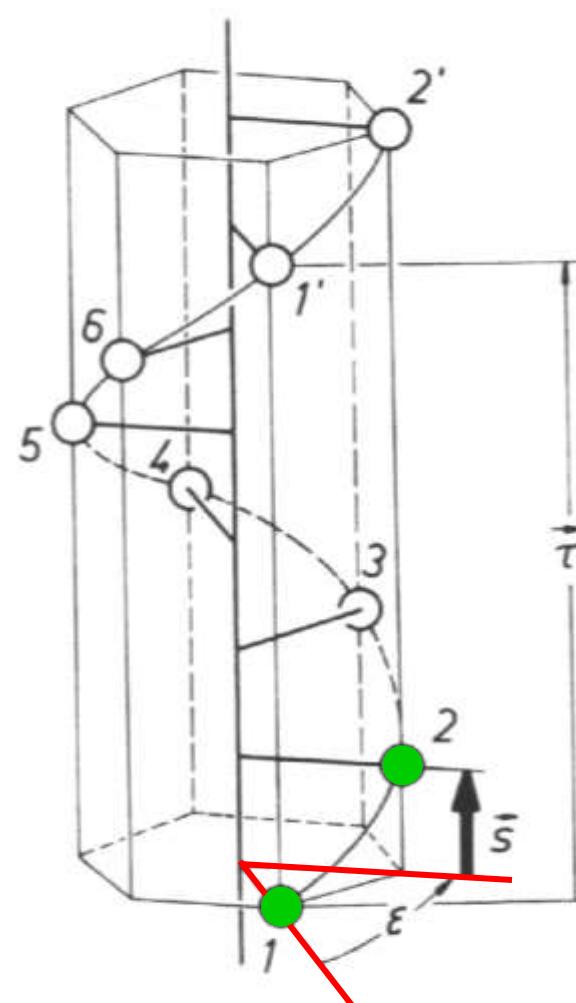
Eigenschaften: kein invarianter Punkt

Drehungen und Drehinversionen werden als **Punktsymmetrioperationen** bezeichnet, weil zumindest ein Punkt invariant bleibt.

Schraubung: $n_p = n + p/n \cdot \tau$ ($0 < p < n$; $n, p \in \mathbb{Z}$)

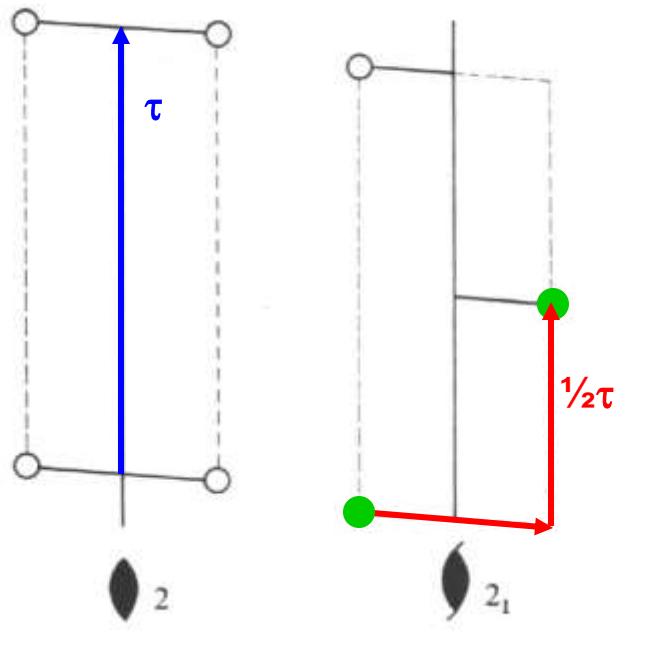


Schraubung
 =
 Drehung um Winkel $\varepsilon = 360/n^\circ$
 +
 Translation $\mathbf{s} = p/n \cdot \tau \parallel$ Drehachse Z



$$6_1 = 6 + 1/6 \cdot \tau \quad \text{mit } \varepsilon = 360/6^\circ = 60^\circ \quad \text{und } \mathbf{s} = 1/6 \cdot \tau$$

2-zählige Drehung und Schraubung



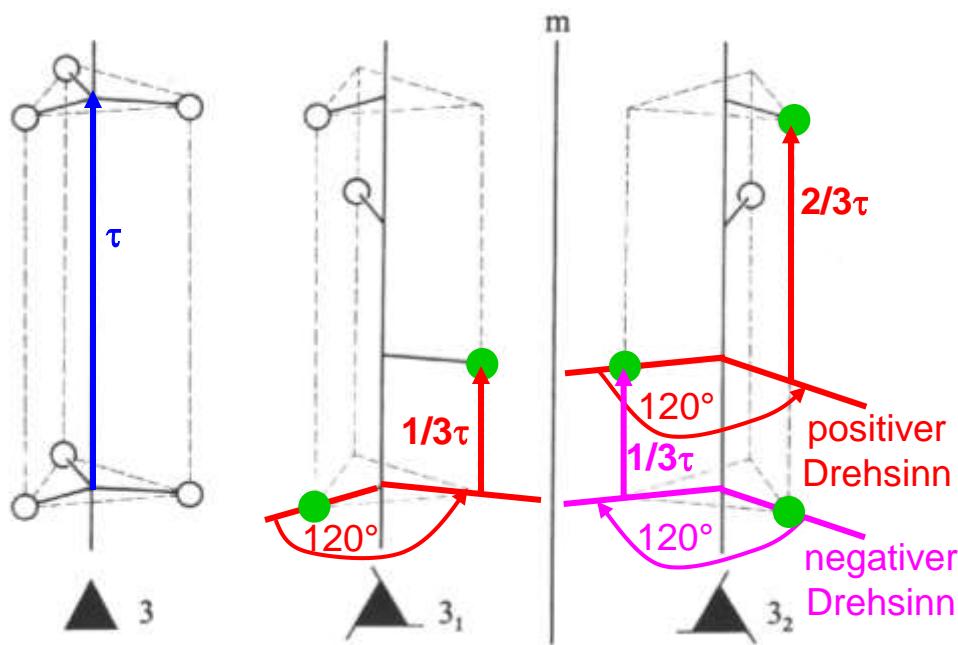
3-zählige Drehung und Schraubungen

$$3_1 = 3 + 1/3\tau$$

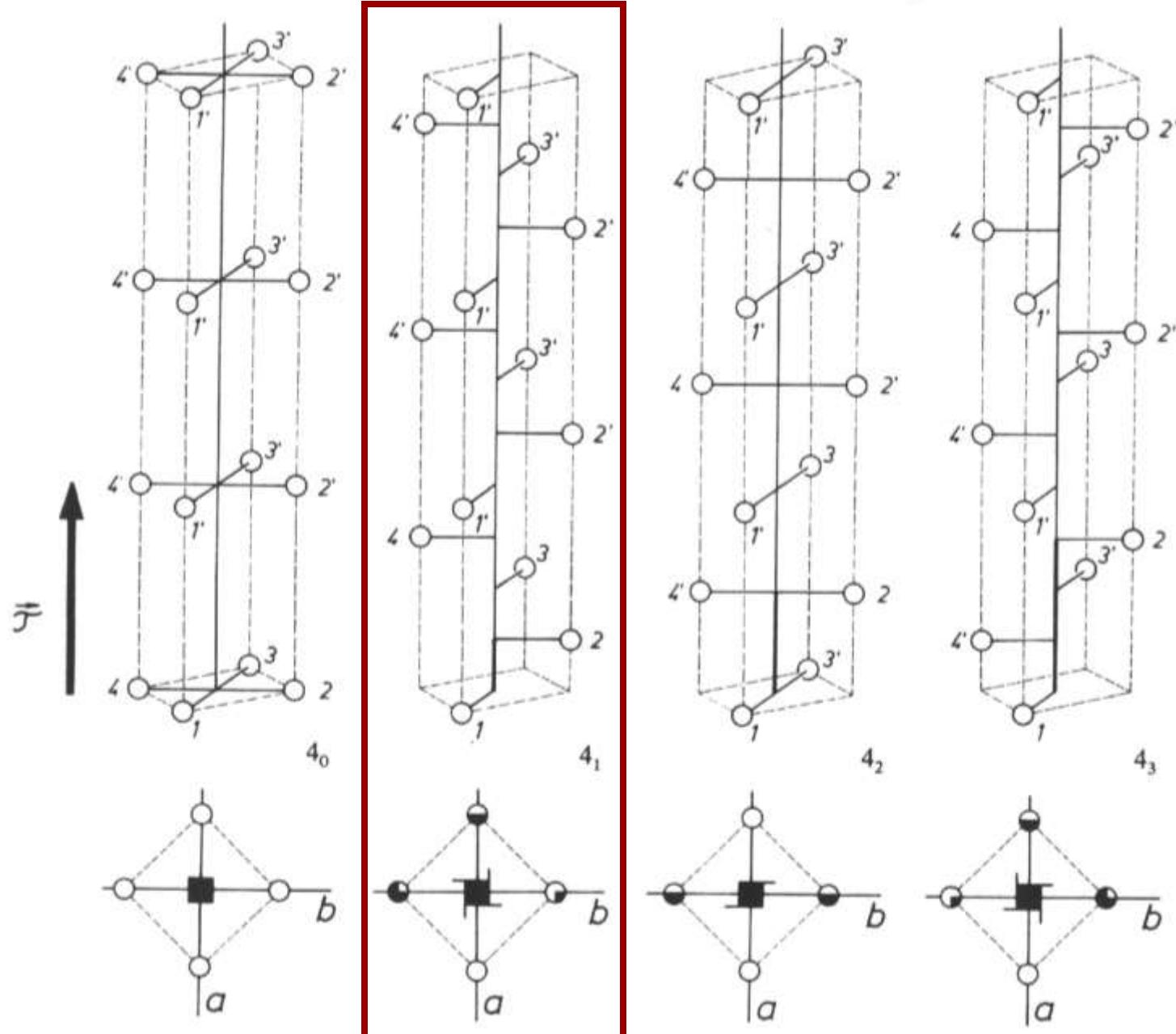
$$3_2 = 3^+ + 2/3\tau$$

$$3_2 = 3^- + 1/3\tau$$

$$3_2 = 3^- - 2/3\tau$$



4-zählige Drehung und Schraubungen



Darstellung der Symmetrieeoperationen mit Translationskomponenten in Form von 4×4 Matrizen:

Schraubenachse 4₁||c in 0,0,z:

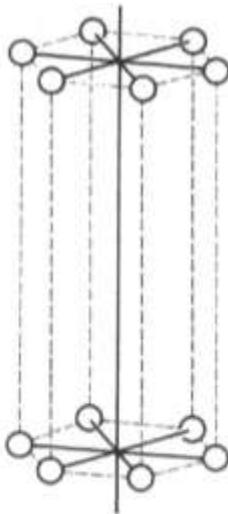
$$\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} -y \\ x \\ z + \frac{1}{4} \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} -y \\ x \\ z + \frac{1}{4} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -y \\ x \\ z \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \frac{1}{4} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \frac{1}{4} \end{pmatrix}$$

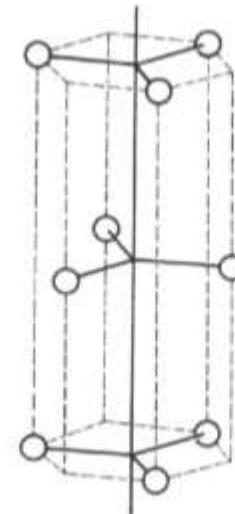
oder dargestellt als 4×4 Matrix:

$$\begin{pmatrix} -y \\ x \\ z + \frac{1}{4} \\ 1 \end{pmatrix} = \left| \begin{array}{ccc|c} 0 & -1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & \frac{1}{4} \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{array} \right| \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \\ 1 \end{pmatrix}$$

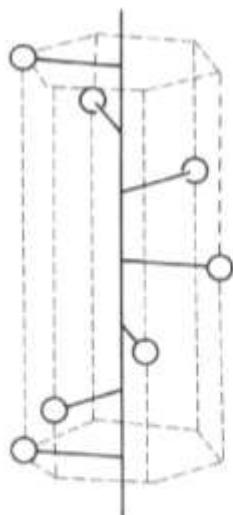
6-zählige Drehung und Schraubungen



6

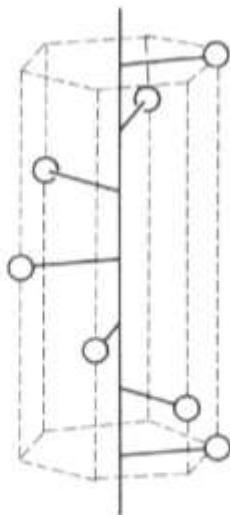


6₃

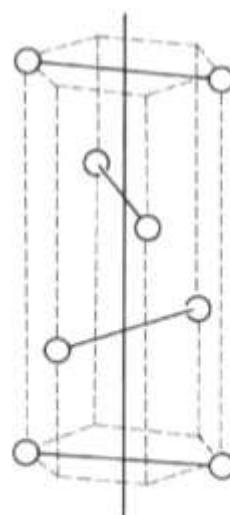


6₁

m

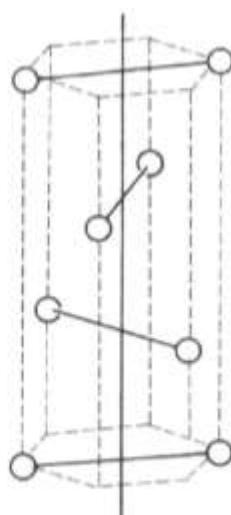


6₅



6₂

m



6₄ 128

Kristallographische Symmetrioperationen

sind isometrische Bewegungen in Kristallen:

1. Translationen $\tau = ua + vb + wc$ ($u, v, w \in \mathbb{Z}$)

Eigenschaften: kein invarianter Punkt; Verschiebung des gesamten Gitters

2. Drehungen: 1 (Identität), 2 (Drehwinkel 180°), 3 (120°), 4 (90°), 6 (60°)

Eigenschaften: Linie von invarianten Punkten \equiv Drehachsen

3. Drehinversionen (Kombination von n-zähligen Drehungen und Inversion):

$\bar{1}$ (**Inversion**), $\bar{2} = m$ (**Spiegelung**), $\bar{3}, \bar{4}, \bar{6}$

Eigenschaften: genau ein invarianter Punkt

4. Schraubungen n_p

(Kombination von n-zähl. Drehungen mit $p/n \cdot \tau$ Translationen \parallel Drehachse)

Eigenschaften: kein invarianter Punkt

5. Gleitspiegelung a, b, c, n, d

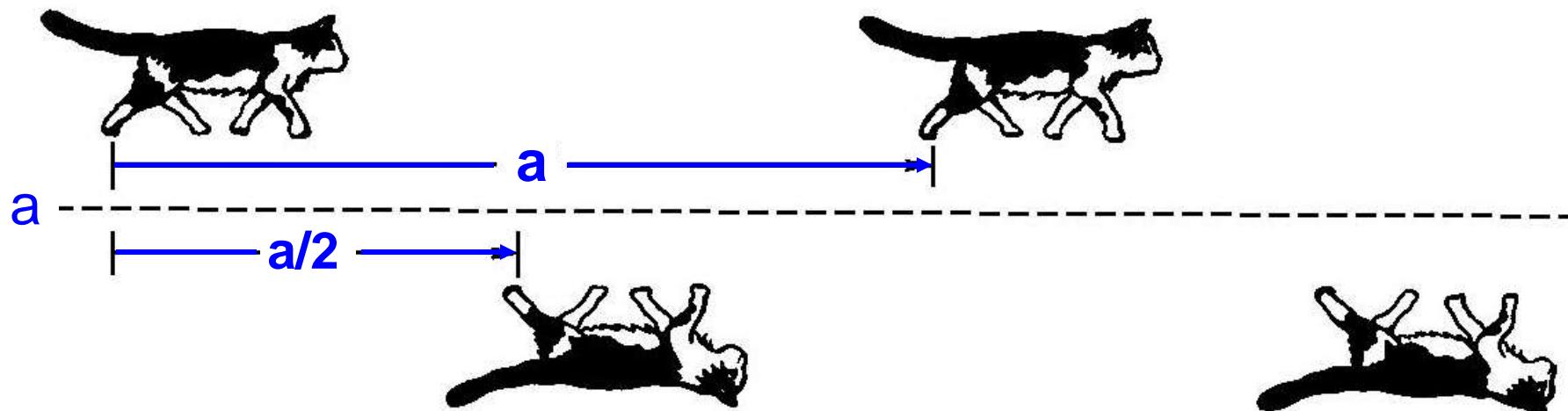
(Kombination von Spiegelung an einer Ebene und Translation mit einem Gleitvektor $a/2, b/2, c/2, (a+b)/2, \dots, (a \pm b \pm c)/4 \parallel$ zu dieser Ebene)

Eigenschaften: kein invarianter Punkt

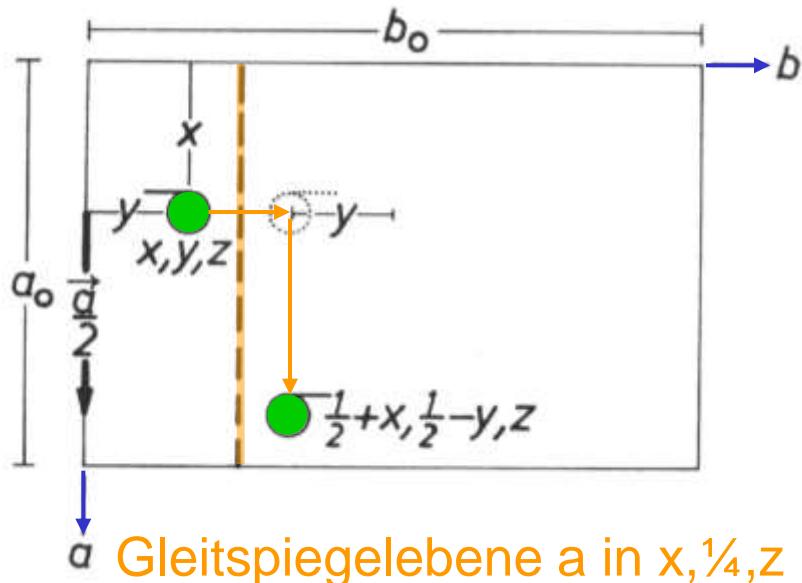
Drehungen und Drehinversionen werden als **Punktsymmetrioperationen** bezeichnet, weil zumindest ein Punkt invariant bleibt.



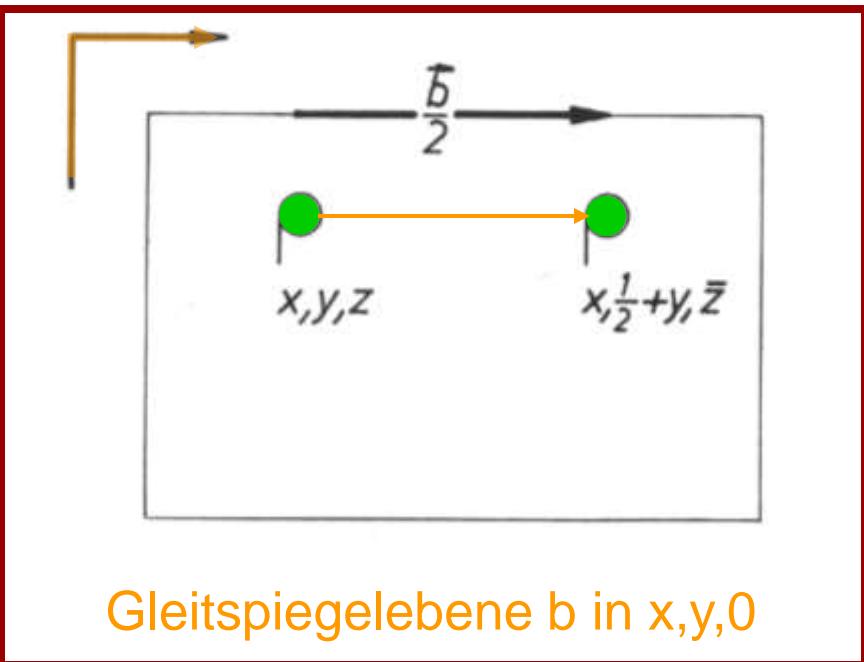
Spiegelung: Spiegelebene $m \perp$ Abbildungsebene



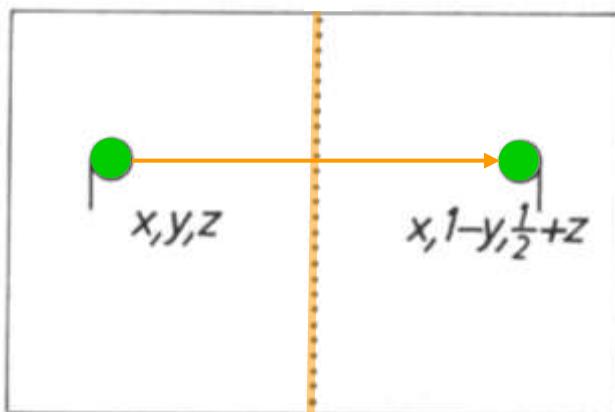
Gleitspiegelung: Gleitebene $a \perp$ mit Gleitvektor $a/2$



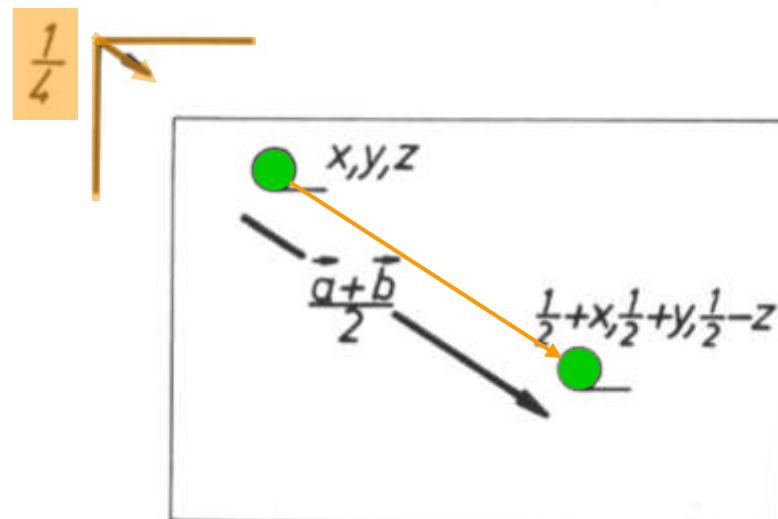
Gleitspiegelebene a in $x, \frac{1}{4}, z$



Gleitspiegelebene b in $x, y, 0$



Gleitspiegelebene c in $x, \frac{1}{2}, z$



Gleitspiegelebene n in $x, y, \frac{1}{4}$

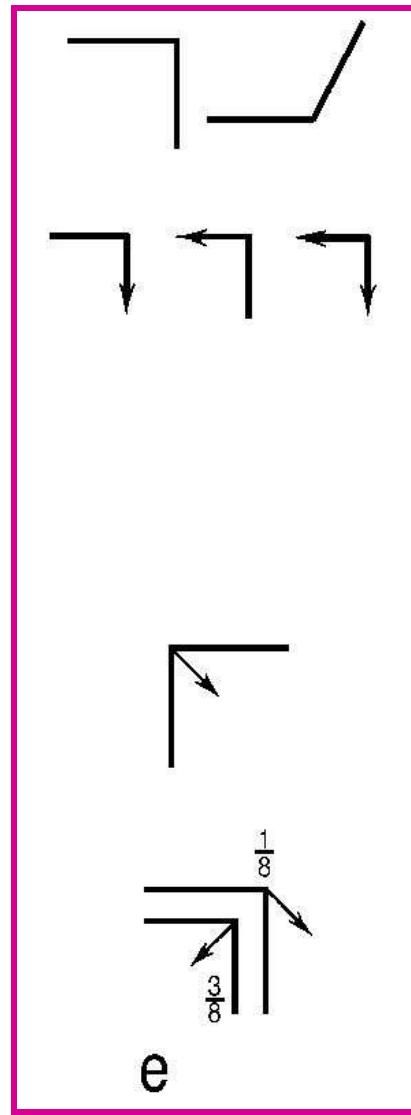
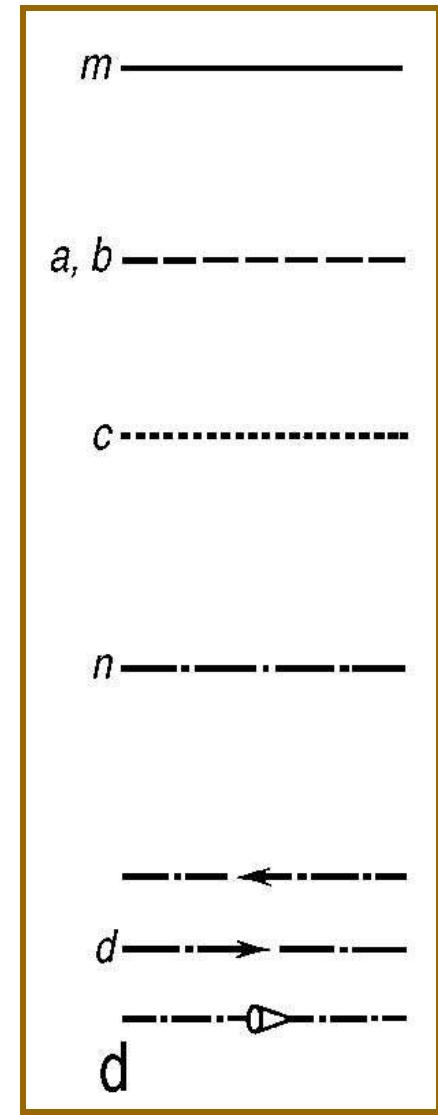
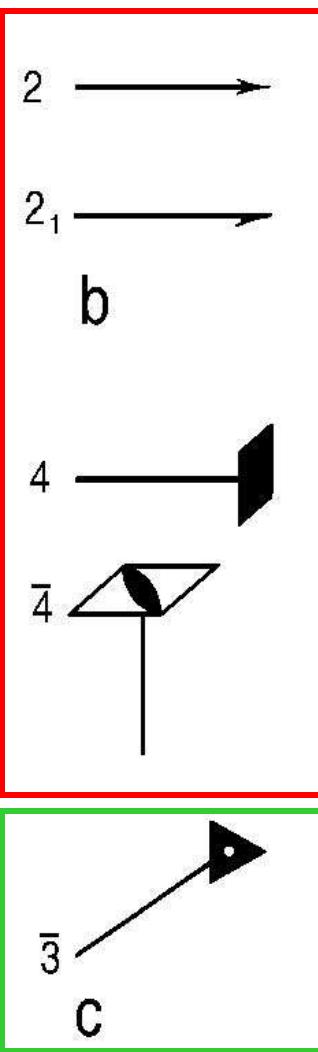
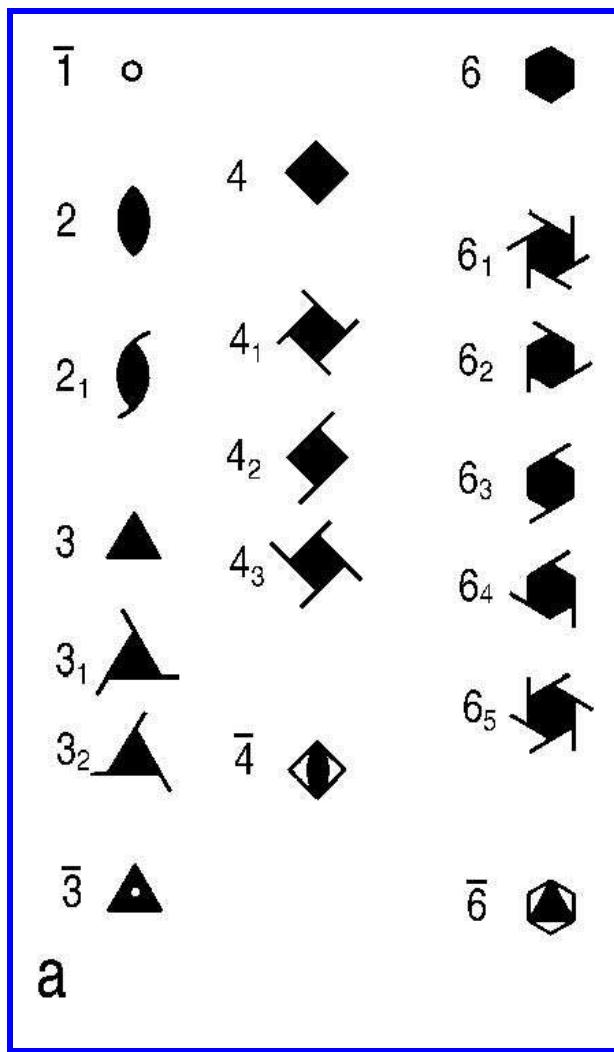
Darstellung der Symmetrieeoperationen mit Translationskomponenten in Form von 4×4 Matrizen:

Gleitspiegelebene $b \perp c$ in $x,y,0$:
$$\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} x \\ y + \frac{1}{2} \\ -z \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} x \\ y + \frac{1}{2} \\ -z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x \\ y \\ -z \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 \\ \frac{1}{2} \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 \\ \frac{1}{2} \\ 0 \end{pmatrix}$$

oder dargestellt als 4×4 Matrix:

$$\begin{pmatrix} x \\ y + \frac{1}{2} \\ -z \\ 1 \end{pmatrix} = \left| \begin{array}{ccc|c} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & \frac{1}{2} \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{array} \right| \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \\ 1 \end{pmatrix}$$



Conventional graphic symbols for symmetry elements:

- symmetry axes (a) perpendicular, (b) parallel, and (c) inclined to the image plane
- symmetry planes (d) perpendicular and (e) parallel to the image plane

Die Kombination von Punktsymmetrieroberationen mit Gittertranslationen ergibt dabei zusätzliche Symmetrieroberationen: Schraubungen und Gleitspiegelungen.

Alle sinnvollen **Kombinationen der Punktsymmetrieroberationen** der kristallographischen **Punktgruppen** (mit endlicher Ordnung) **mit den Gittertranslationen** ergeben genau für 2 Dim. \Rightarrow 17 Raumgruppen (ebene Gruppen) und **für 3 Dim. \Rightarrow 230 Raumgruppen.**

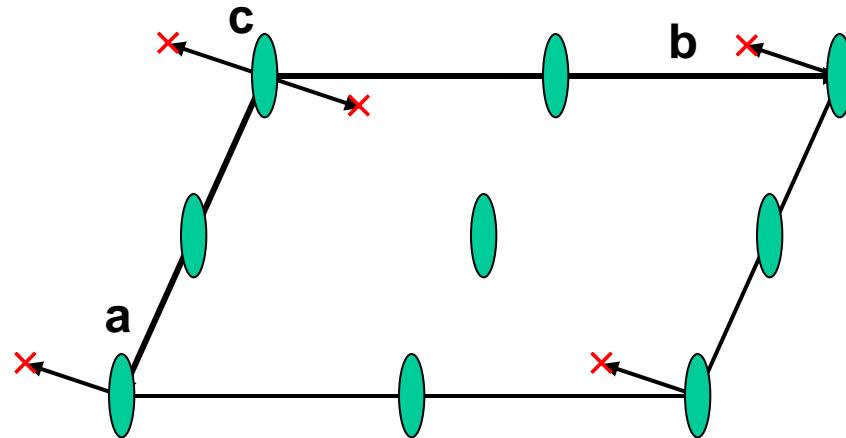
(Wegen der unendlichen Ordnung der Translationengruppen sind Raumgruppen grundsätzlich von unendlicher Ordnung).

⇒ **International Tables for Crystallography Vol. A**

Aus dem RWTH-Hochschulnetz heraus online abrufbar:

<http://onlinelibrary.wiley.com/book/10.1107/97809553602060000001/toc>

Monoklines Gitter \otimes 2||c



Verknüpfung von 3 dim.
Translation (Gitter) und 2||c:
3 dim. Raumgruppe
P2 oder P112

- monoklines Kristallsystem
- primitive 3 dim. Elementarzelle P
- monokline Achse ||c (2||c)
- Ursprung auf Punkt höchster Symmetrie (2-zähliger Drehachse)

$$2 \text{ bei } 0,0,z: \begin{pmatrix} -x \\ -y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}$$

2 bei 0,0,z verknüpft mit der Translation

$$\begin{pmatrix} -x \\ 1-y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -x \\ -y \\ z \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}$$

die Punkte der Drehachse 0,½,z bleiben erhalten

$$\begin{pmatrix} 0 \\ \frac{1}{2} \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ \frac{1}{2} \\ z \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} u \\ v \\ w \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \Rightarrow 2 \text{ bei } 0,\frac{1}{2},z:$$

oder dargestellt als 4×4 Matrix:

$$\begin{pmatrix} -x \\ 1-y \\ z \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \\ 1 \end{pmatrix}$$

Raumgruppensymbol
P 2
 Hermann-Mauguin
 No. 3

Schönflies
 C_2^1
 $P\bar{1}12$

Punktgruppe

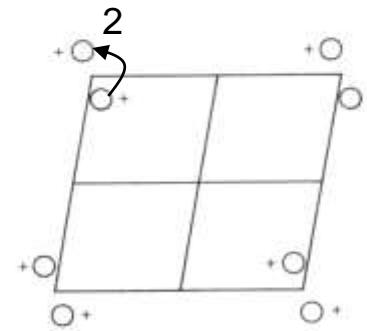
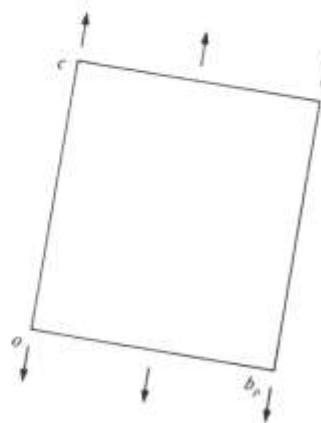
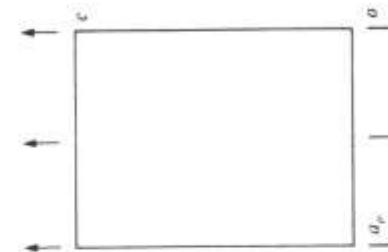
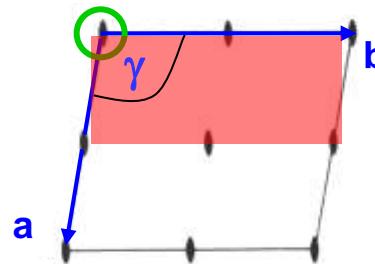
2

Kristallsystem

Monoclinic

Patterson symmetry $P\bar{1}12/m$

UNIQUE AXIS c
 monokline Achse –ausgezeichnete Richtung



Origin on 2

Asymmetric unit $0 \leq x \leq \frac{1}{2}; 0 \leq y \leq 1; 0 \leq z \leq 1$

Symmetry operations

(1) 1 \longrightarrow (2) 2 $0,0,z$

Generators selected (1); $t(1,0,0)$; $t(0,1,0)$; $t(0,0,1)$; (2)

Positions

Multiplicity,
Wyckoff letter,
Site symmetry

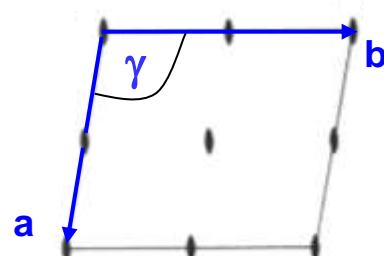
allgemeine Punktlage:

2 e 1 (1) x,y,z (2) \bar{x},\bar{y},z

spezielle Punktlagen:

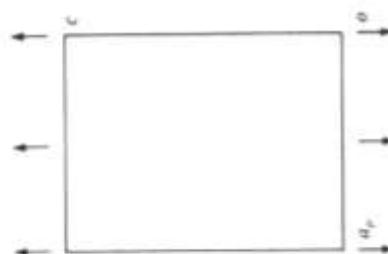
1	d	2	$\frac{1}{2},\frac{1}{2},z$
1	c	2	$0,\frac{1}{2},z$
1	b	2	$\frac{1}{2},0,z$
1	a	2	$0,0,z$

Coordinates

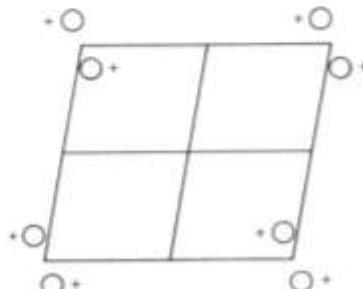
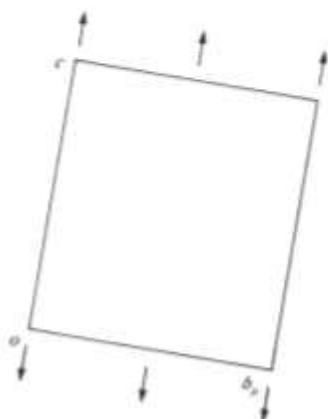


Reflection conditions

General:
no conditions



Special: no extra conditions



Beschreibung von Kristallstrukturen:

- **Kristallsystem** (sieben versch. in 3dim.) mit Elementarzelle
(Bravais-Gitter Typ; Basisvektoren \mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c} ; Koordinatensystem;
Gitterkonstanten $|\mathbf{a}|$, $|\mathbf{b}|$, $|\mathbf{c}|$, α , β , γ)
- **Wahl des Ursprungs**
- **Bestimmung der Raumgruppe** (230 versch. in 3dim.)
und der Atomlagen in der asymmetrischen Einheit
- **Angabe der Atomparameter**
für ein Atom j: x_j , y_j , z_j entsprechend dem Ortsvektor $\mathbf{r}_j = x_j\mathbf{a} + y_j\mathbf{b} + z_j\mathbf{c}$
mit $0 \leq x_j, y_j, z_j < 1$

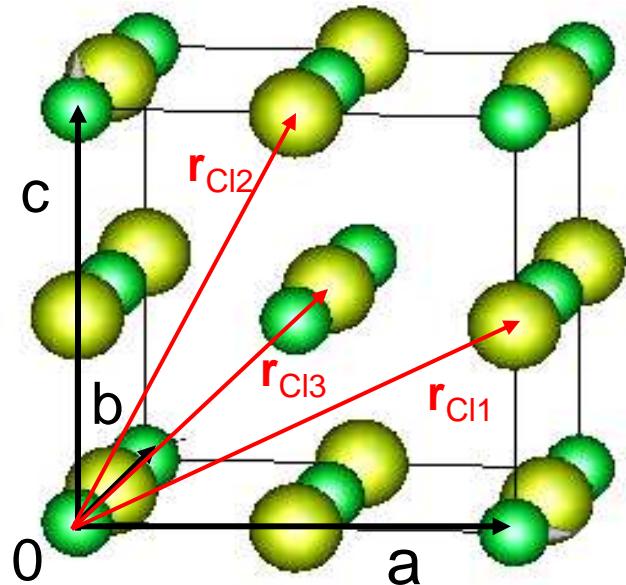
Atomkoordinaten

Intensitäten der Bragg-Reflexe aus dem Beugungsexperiment



Atomanordnung im Kristall (Kristallstruktur)

mit dem Koordinatensystem des Gitters (spezifisches Kristallsystem)
hat jedes Atom j innerhalb der Elementarzelle die Koordinaten x_j, y_j, z_j ,
entsprechend dem Ortsvektor: $r_j = x_j \mathbf{a} + y_j \mathbf{b} + z_j \mathbf{c}$



NaCl-Struktur

$$\mathbf{r}_{Cl1} = 1\mathbf{a} + 0\mathbf{b} + 1/2\mathbf{c}$$

entsprechend den Koordinaten 1, 0, 1/2

$$\mathbf{r}_{Cl2} = 1/2\mathbf{a} + 0\mathbf{b} + 1\mathbf{c}$$

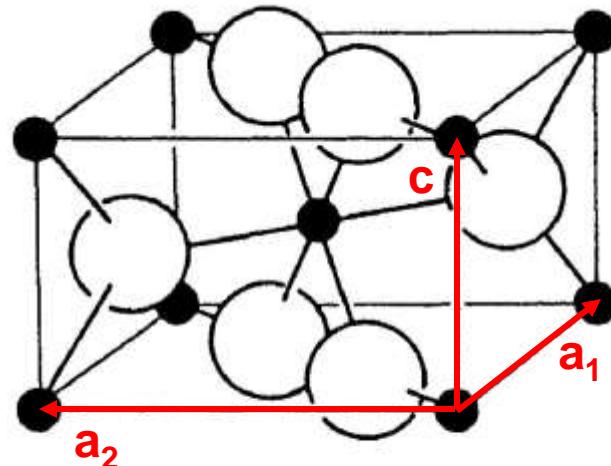
entsprechend den Koordinaten 1/2, 0, 1

$$\mathbf{r}_{Cl3} = 1/2\mathbf{a} + 1/2\mathbf{b} + 1/2\mathbf{c}$$

entsprechend den Koordinaten 1/2, 1/2, 1/2

Rutilstruktur: TiO_2 - Elementarzelle

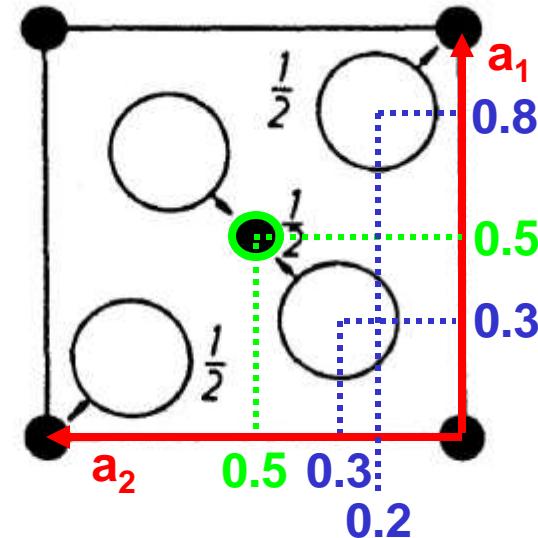
a) Perspektivische Darstellung



Ionenradien: Ti^{4+} - 0.68 Å, O^{2-} - 1.40 Å

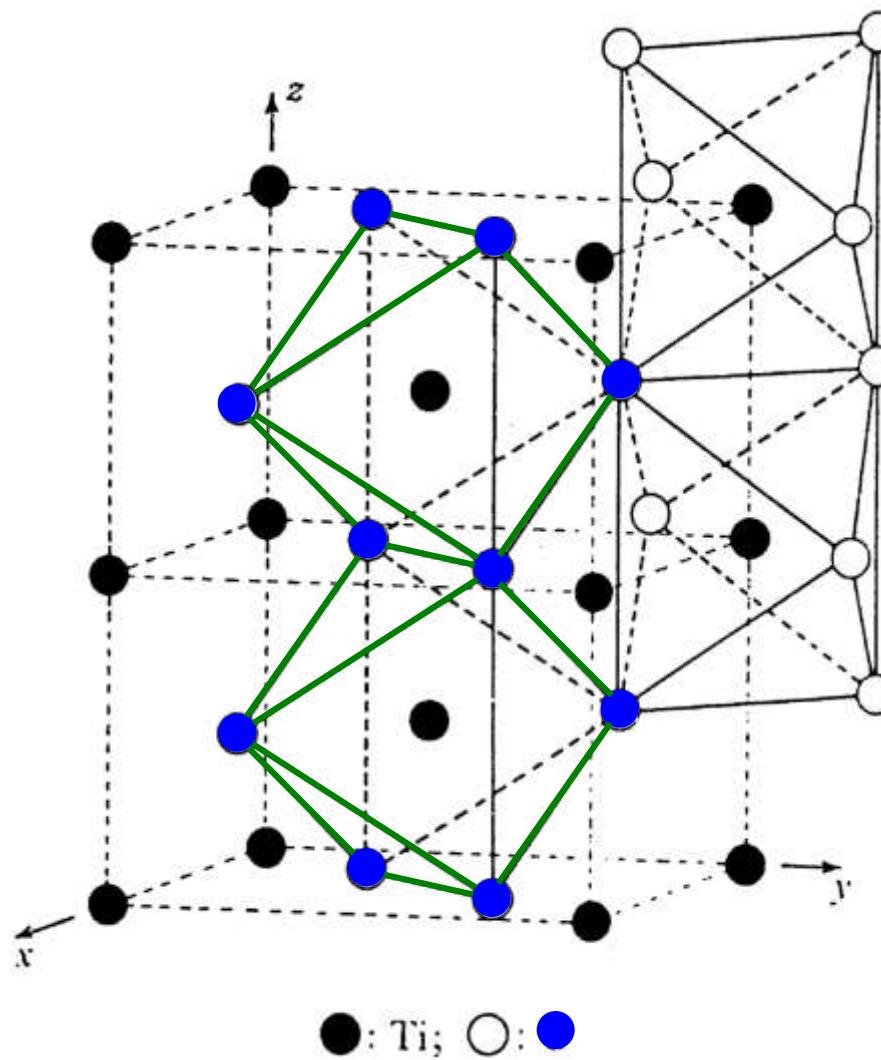
Raumgruppe: $\text{P}4_2/\text{mnm}$

b) Parallelprojektion ($\parallel c$)



tetragonales Kristallsystem
(4-zählige Achse $\parallel c$): P-Gitter
 $a_1 = a_2 = 4.59$ Å, $c = 2.96$ Å
 $(\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ)$

	x	y	z		x	y	z
Ti^{4+}	0	0	0	O^{2-}	0.3	0.3	0
	0.5	0.5	0.5		0.8	0.2	0.5
					0.2	0.8	0.5
					0.7	0.7	0



Rutilstruktur:

Die Anionenoktaeder sind in [001]-Richtung über Kanten verknüpft.

Raumgruppensymbol

P 4₂/m n m

Hermann-Mauguin

No. 136

D_{4h}¹⁴

Schönflies

P 4₂/m 2₁/n 2/m

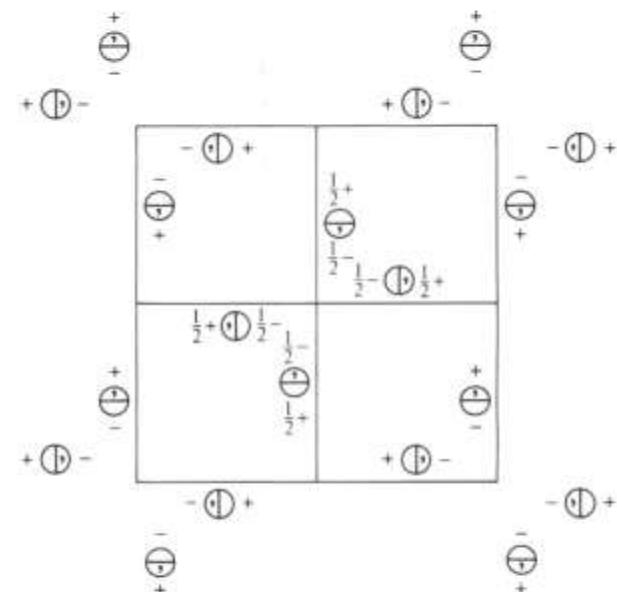
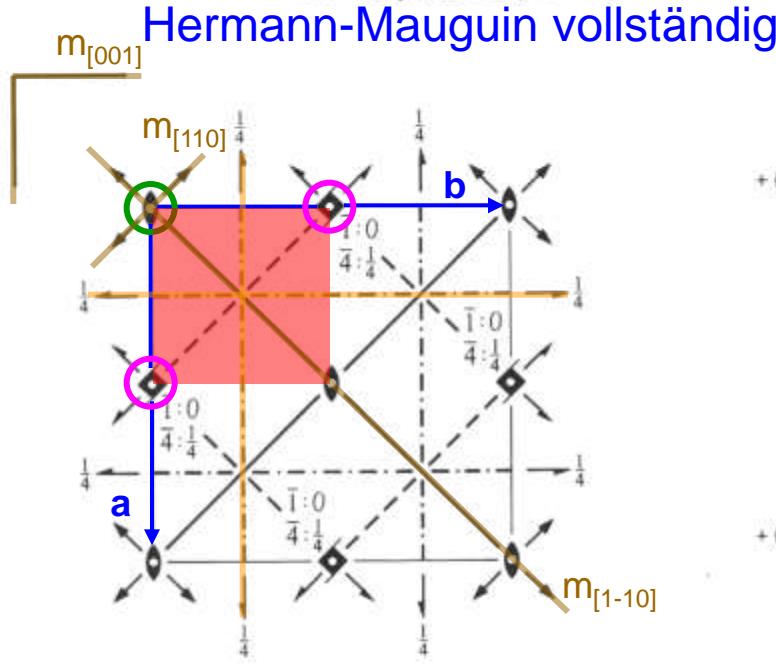
Punktgruppe

4/m m m

Kristallsystem

Tetragonal

Patterson symmetry **P 4/m m m**



Origin at centre (m m m) at 2/m 1 2/m

Asymmetric unit $0 \leq x \leq \frac{1}{2}$; $0 \leq y \leq \frac{1}{2}$; $0 \leq z \leq \frac{1}{2}$; $x \leq y$

Symmetry operations

- | | | | |
|---|---|---|---|
| (1) 1 | (2) 2 0,0,z | (3) 4 ⁺ (0,0, $\frac{1}{2}$) | (4) 4 ⁻ (0,0, $\frac{1}{2}$) |
| 2 ₁ (5) 2(0, $\frac{1}{2}$,0) | 2 ₁ (6) 2($\frac{1}{2}$,0,0) | 0, $\frac{1}{2}$,z | $\frac{1}{2}$,0,z |
| (9) $\bar{1}$ 0,0,0 | x, $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}$ | (7) 2 x,x,0 | $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$,z; 0, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$ |
| (13) n($\frac{1}{2}$,0, $\frac{1}{2}$) | m x,y,0 | (11) 4 ⁺ $\frac{1}{2}$,0,z; $\frac{1}{2}$,0, $\frac{1}{2}$ | (12) 4 ⁻ 0, $\frac{1}{2}$,z; 0, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$ |
| | (14) n(0, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$) | $\frac{1}{2}$,y,z | (15) m x, \bar{x} ,z |
| | | | → (16) m x,x,z |

Positions

Multiplicity,
Wyckoff letter,
Site symmetry

Coordinates

allgemeine Punktlage:

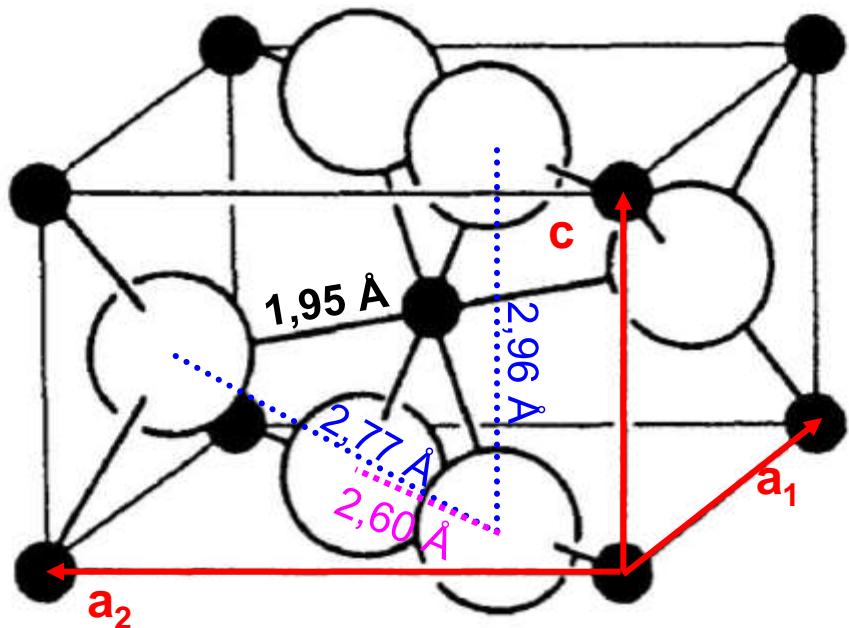
16	k	1	(1) x, y, z (5) $\bar{x} + \frac{1}{2}, y + \frac{1}{2}, \bar{z} + \frac{1}{2}$ (9) $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$ (13) $x + \frac{1}{2}, \bar{y} + \frac{1}{2}, z + \frac{1}{2}$	(2) \bar{x}, \bar{y}, z (6) $x + \frac{1}{2}, \bar{y} + \frac{1}{2}, \bar{z} + \frac{1}{2}$ (10) x, y, \bar{z} (14) $\bar{x} + \frac{1}{2}, y + \frac{1}{2}, z + \frac{1}{2}$	(3) $\bar{y} + \frac{1}{2}, x + \frac{1}{2}, z + \frac{1}{2}$ (7) y, x, \bar{z} (11) $y + \frac{1}{2}, \bar{x} + \frac{1}{2}, \bar{z} + \frac{1}{2}$ (15) \bar{y}, \bar{x}, z	(4) $y + \frac{1}{2}, \bar{x} + \frac{1}{2}, z + \frac{1}{2}$ (8) $\bar{y}, \bar{x}, \bar{z}$ (12) $\bar{y} + \frac{1}{2}, x + \frac{1}{2}, \bar{z} + \frac{1}{2}$ (16) y, x, z	$0kl : k + l = 2n$ $00l : l = 2n$ $h00 : h = 2n$
----	-----	---	---	--	--	--	--

spezielle Punktlagen:

8	j	$\ldots m$	x, x, z $\bar{x} + \frac{1}{2}, x + \frac{1}{2}, \bar{z} + \frac{1}{2}$	\bar{x}, \bar{x}, z $x + \frac{1}{2}, \bar{x} + \frac{1}{2}, \bar{z} + \frac{1}{2}$	$\bar{x} + \frac{1}{2}, x + \frac{1}{2}, z + \frac{1}{2}$ x, x, \bar{z}	$x + \frac{1}{2}, \bar{x} + \frac{1}{2}, z + \frac{1}{2}$ $\bar{x}, \bar{x}, \bar{z}$	no extra conditions
8	i	$m \ldots$	$x, y, 0$ $\bar{x} + \frac{1}{2}, y + \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	$\bar{x}, \bar{y}, 0$ $x + \frac{1}{2}, \bar{y} + \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	$\bar{y} + \frac{1}{2}, x + \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ $y, x, 0$	$y + \frac{1}{2}, \bar{x} + \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ $\bar{y}, \bar{x}, 0$	no extra conditions
8	h	$2 \ldots$	$0, \frac{1}{2}, z$ $0, \frac{1}{2}, \bar{z}$	$0, \frac{1}{2}, z + \frac{1}{2}$ $0, \frac{1}{2}, \bar{z} + \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}, 0, \bar{z} + \frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}, 0, z + \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}, 0, \bar{z}$ $\frac{1}{2}, 0, z$	$hkl : h + k, l = 2n$
4	g	$m \ldots 2m$	$x, \bar{x}, 0$	$\bar{x}, x, 0$	$x + \frac{1}{2}, x + \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	$\bar{x} + \frac{1}{2}, \bar{x} + \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	
4	f	$m \ldots 2m$	$x, x, 0$	$\bar{x}, \bar{x}, 0$	$\bar{x} + \frac{1}{2}, x + \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	$x + \frac{1}{2}, \bar{x} + \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	O: $x = 0.3$
4	e	$2 \ldots mm$	$0, 0, z$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, z + \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \bar{z} + \frac{1}{2}$	$0, 0, \bar{z}$	
4	d	$\bar{4} \ldots$	$0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	$0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$	
4	c	$2/m \ldots$	$0, \frac{1}{2}, 0$	$0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}, 0, 0$	
2	b	$m \ldots mm$	$0, 0, \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$			
2	a	$m \ldots mmm$	$0, 0, 0$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$			Ti



2 Formeleinheiten
pro Elementarzelle
($Z = 2$)



Berechnung von Abständen in der Rutilstruktur

TiO_2 : $a = 4,59 \text{ \AA}$; $c = 2,96 \text{ \AA}$

$$\text{Abstand } [\text{Ti } (0,0,0) - \text{O } (0.3,0.3,0)] = 0,3 \cdot \sqrt{2} \cdot a = 1,95 \text{ \AA}$$

$$\text{Abstand } [\text{Ti } (\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}) - \text{O } (0.8,0.2,\frac{1}{2})] = 1,95 \text{ \AA}$$

$$\text{Abstand } [\text{Ti } (\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}) - \text{O } (0.3,0.3,0)] = [(0,2 \cdot \sqrt{2} \cdot a)^2 + \frac{1}{4}c^2]^{\frac{1}{2}} = 1,97 \text{ \AA}$$

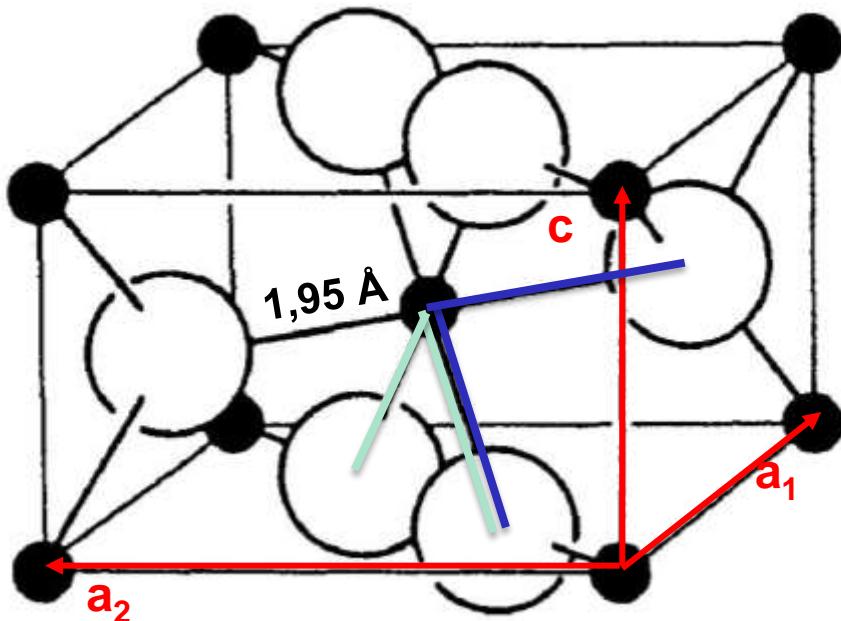
$$\text{Abstand } [\text{Ti } (\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}) - \text{O } (0.7,0.7,0)] = 1,97 \text{ \AA}$$

$$\text{Abstand } [\text{O } (0.3,0.3,0) - \text{O } (0.7,0.7,0)] = 0,4 \cdot \sqrt{2} \cdot a = 2,60 \text{ \AA}$$

$$\text{Abstand } [\text{O } (0.3,0.3,0) - \text{O } (0.3,0.3,1.0)] = c = 2,96 \text{ \AA}$$

$$\text{Abstand } [\text{O } (0.3,0.3,0) - \text{O } (0.8,0.2,\frac{1}{2})] = [\frac{1}{4}a^2 + 0.01b^2 + \frac{1}{4}c^2]^{\frac{1}{2}} = 2,77 \text{ \AA}$$

Berechnung von Winkeln in der Rutilstruktur



Winkel

$$[\text{O } (0.3,0.3,0)\text{-Ti } (\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2})\text{-O } (0.8,0.2,\frac{1}{2})] = 90^\circ$$

$$[\text{O } (0.3,0.3,0)\text{-Ti } (\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2})\text{-O } (0.7,0.7,0)] = 82,5^\circ$$

Was für ein Verhältnis a/c ist erforderlich damit
Winkel $[\text{O } (0.3,0.3,0)\text{-Ti } (\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2})\text{-O } (0.7,0.7,0)] = 90^\circ$
(regulärer unverzerrter Oktaeder)

$$\text{für } 0,2 \cdot \sqrt{2} \cdot a = \frac{1}{2}c \Rightarrow a/c = 1,768$$

sind alle Winkel (O-Ti-O) = 90°

Die Realität: TiO_2 : $a = 4,59 \text{ \AA}$; $c = 2,96 \text{ \AA} \Rightarrow a/c = 1.55$

Grundzüge der Kristallographie

Aufbau der Vorlesung:

- **Symmetrie:** Grundlage des Kristallbaus,
geometrische Beschreibung der Kristalle
- **Kristallchemie und Kristallstruktur:**
Atomarer Aufbau der Kristalle
- **Untersuchungsmethoden von Kristallen:**
Beugungsmethoden
- **Defekte und Fehlordnung:**
Abweichungen vom idealen Kristallbau
- **Kristallphysik:** Zusammenhang zwischen physikalischen
Eigenschaften und Kristallstruktur

Inhaltsverzeichnis

Kristallchemie und Kristallstruktur

Einführung

Bausteine von Kristallstrukturen: Atome, Ionen, Moleküle .

Einfache Kristallstrukturen nach Bindungstypen

Dichteste Kugelpackungen

Packungsdichte, Lücken

Chemische Bindung und Kristallstrukturen

Periodensystem, Elektronenkonfiguration, Elektronegativität und Chemische Bindung

Kristalle mit Ionenbindung

Strukturen einiger wichtiger Ionenkristalle

Ionenradien, Radienquotienten und Koordinationspolyeder

Gitterenergie von Ionenkristallen

Paulingsche Regeln für Ionenkristalle

Kristalle mit kovalenter Bindung

Elektronenzustände im freien Atom

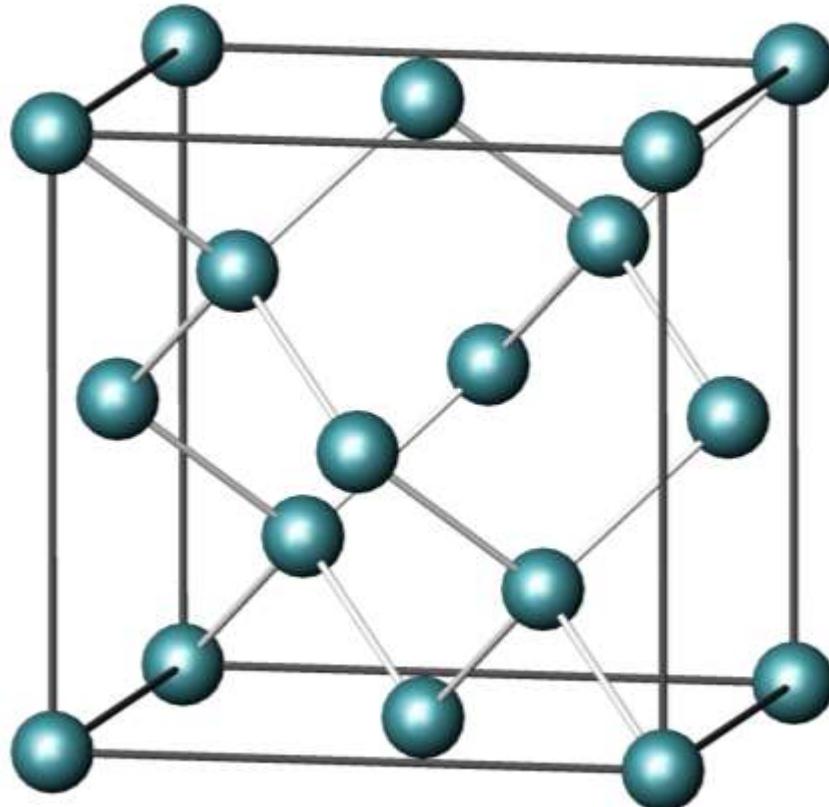
Gerichtete Bindungen, σ - und π -Bindungen, Resonanz, Hybridisierung,

Schwach gebundene Kristalle:

Van-der-Waals- und Wasserstoffbrücken-Bindungen in Kristallen

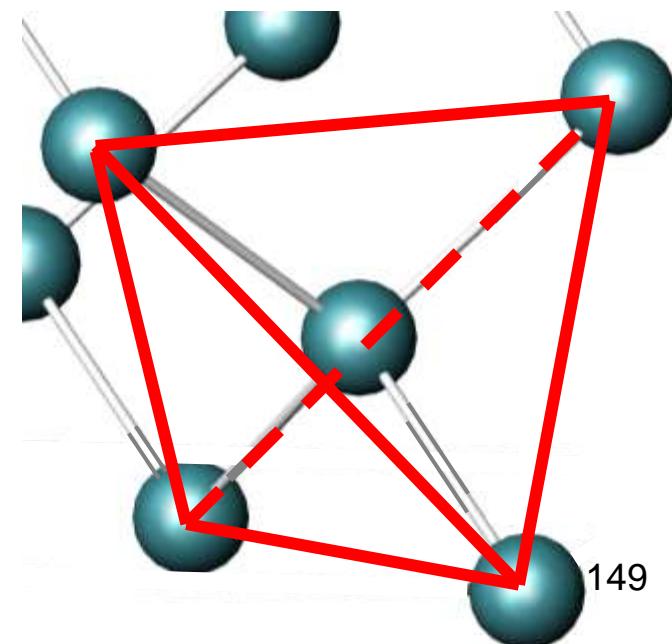
Bausteine der Kristallstrukturen	Wechselwirkungen zwischen den Bausteinen: chemische Bindungen	Kristalline Materialien
Atome	<ul style="list-style-type: none"> • Kovalente Bindung • Metall-Bindung • Van der Waals-Bindung 	Elementkristalle Metalle und Legierungen Edelgaskristalle
Ionen	<ul style="list-style-type: none"> • Ionenbindung 	Ionenkristalle
Moleküle	<ul style="list-style-type: none"> • Kovalente Bindung • Van der Waals-Bindung • Wasserstoffbrücken-Bindung 	Molekülkristalle

Elementkristall: Diamantstruktur – Beispiel für kovalente Bindung



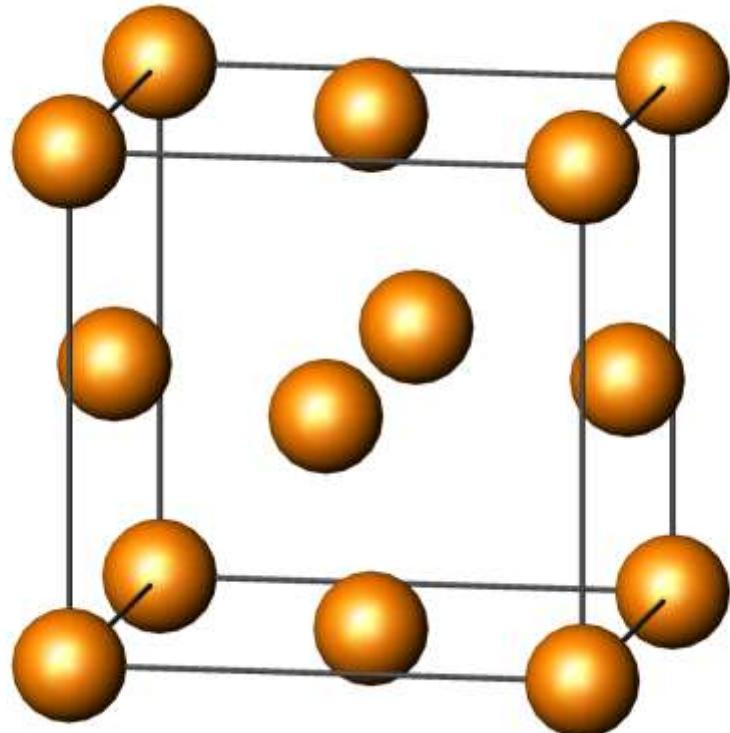
Silicium kristallisiert in kubischer Diamantstruktur, $Fd\bar{3}m$.

Darin sind alle Si-Atome tetraedrisch von 4 Si-Nachbarn umgeben.



Bausteine der Kristallstrukturen	Wechselwirkungen zwischen den Bausteinen: chemische Bindungen	Kristalline Materialien
Atome	<ul style="list-style-type: none"> • Kovalente Bindung • Metall-Bindung • Van der Waals-Bindung 	Elementkristalle Metalle und Legierungen Edelgaskristalle
Ionen	<ul style="list-style-type: none"> • Ionenbindung 	Ionenkristalle
Moleküle	<ul style="list-style-type: none"> • Kovalente Bindung • Van der Waals-Bindung • Wasserstoffbrücken-Bindung 	Molekülkristalle

Elementkristall:
Cu-fcc Struktur – Beispiel für metallische Bindung

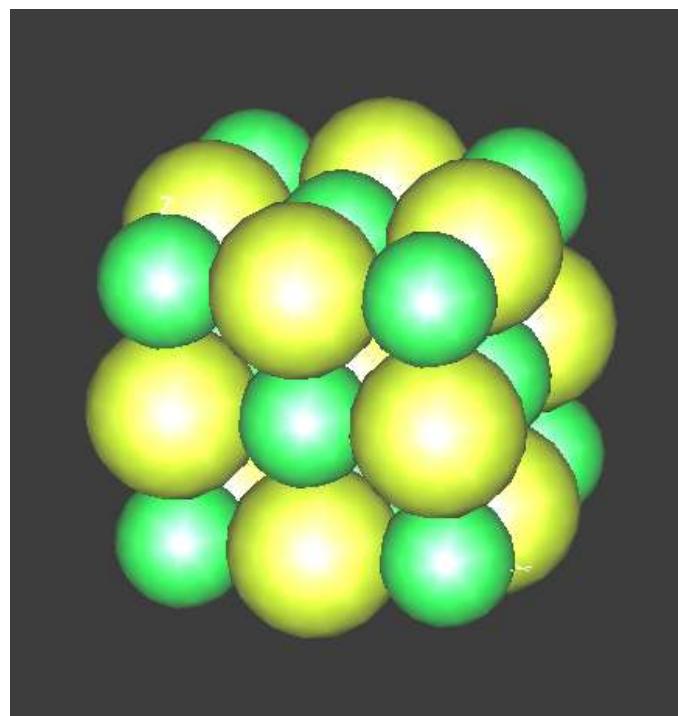
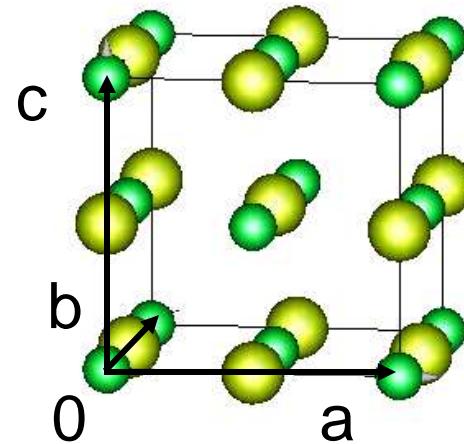
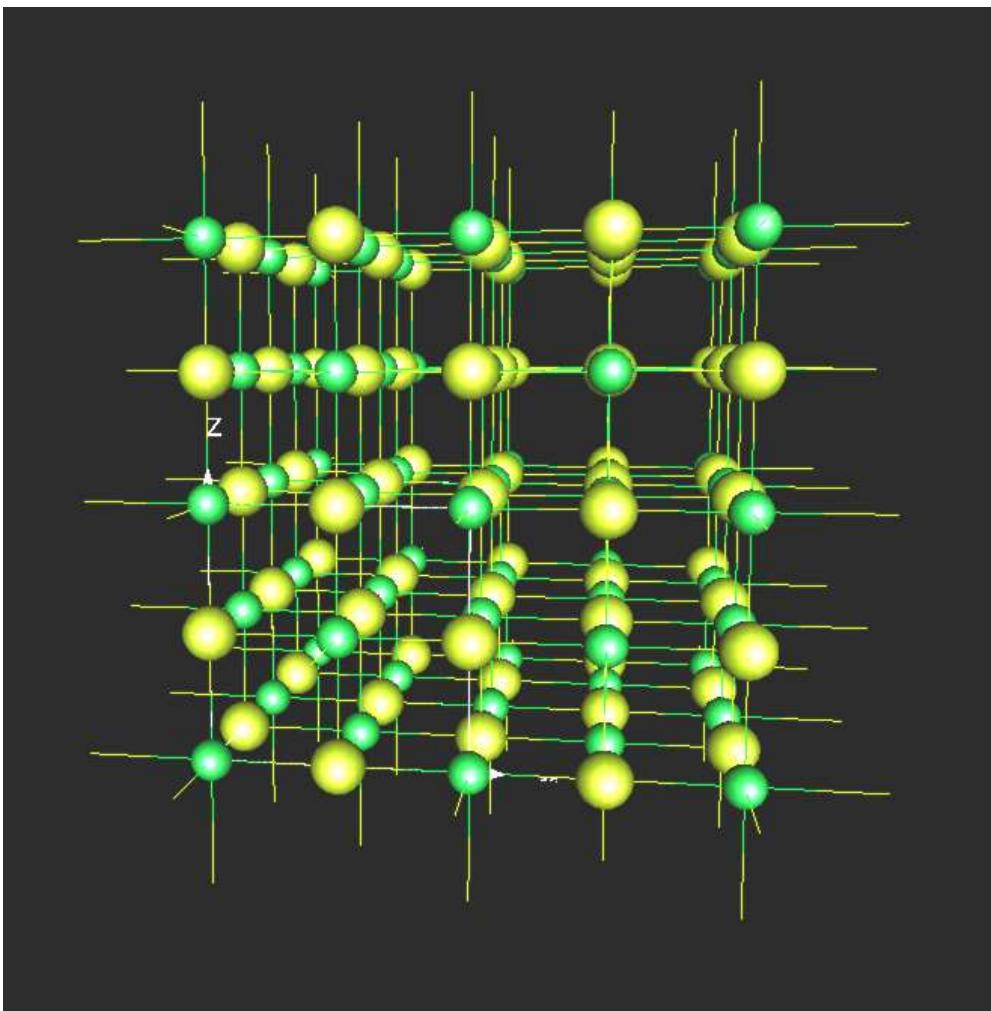


Kupfer **Cu**, $Fm\bar{3}m$

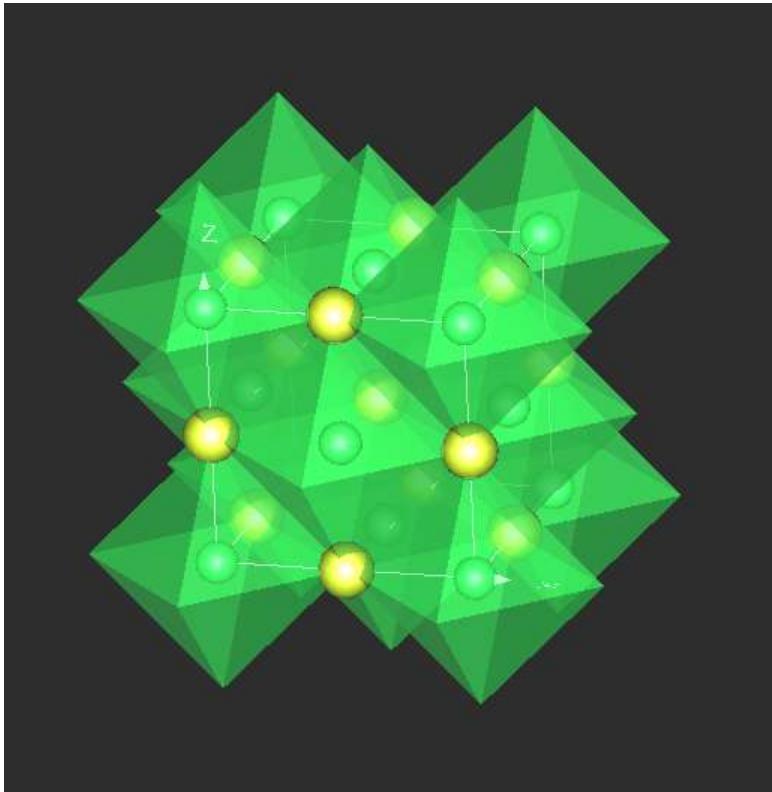
Bausteine der Kristallstrukturen	Wechselwirkungen zwischen den Bausteinen: chemische Bindungen	Kristalline Materialien
Atome	<ul style="list-style-type: none"> • Kovalente Bindung • Metall-Bindung • Van der Waals-Bindung 	Elementkristalle Metalle und Legierungen Edelgaskristalle
Ionen	<ul style="list-style-type: none"> • Ionenbindung 	Ionenkristalle
Moleküle	<ul style="list-style-type: none"> • Kovalente Bindung • Van der Waals-Bindung • Wasserstoffbrücken-Bindung 	Molekülkristalle

Ionenkristall: Kochsalzstruktur NaCl

- kubisch: Fm $\overline{3}$ m
- Na^+ - und Cl^- -Ionen

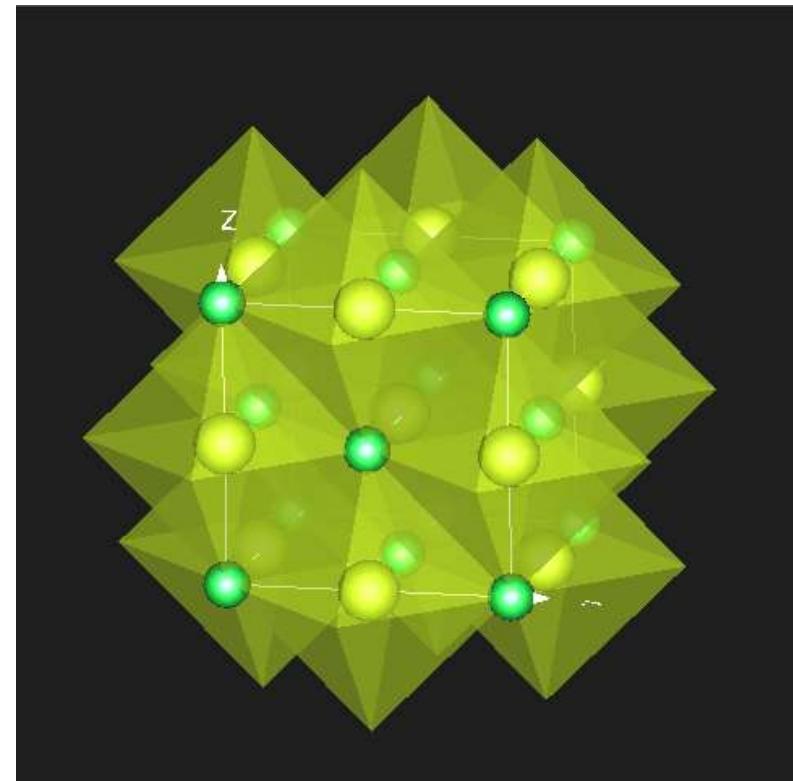


Ionenpackung



Na⁺ ist
oktaedrisch von
6 **Cl⁻**-Ionen
umgeben.

Cl⁻ ist ebenfalls
oktaedrisch von
6 **Na⁺**-Ionen
umgeben.



Kristallstrukturen gehören zum selben Strukturtyp: **isotyp**
wenn

- identische Raumgruppentypen
- gleiche Punktlagenbesetzungen

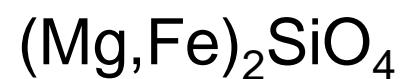
Dabei können isotype Verbindungen einen verschiedenen Charakter ihrer chemischen Bindungen aufweisen.

Beispiel: NaCl (Kochsalz, Halit) – Ionenkristall
PbS (Galenit) – deutlich kovalenter Bindungscharakter

Wenn isotype Kristalle Mischkristalle bilden können: **isomorph**
(nicht alle isotopen Kristalle sind isomorph!)

Beispiel: Mg_2SiO_4 und Fe_2SiO_4 (Olivinstruktur)
Als Mischkristallreihe formuliert: $(\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{SiO}_4$

Olivin – wichtiger Mineralbestandteil des oberen Erdmantels

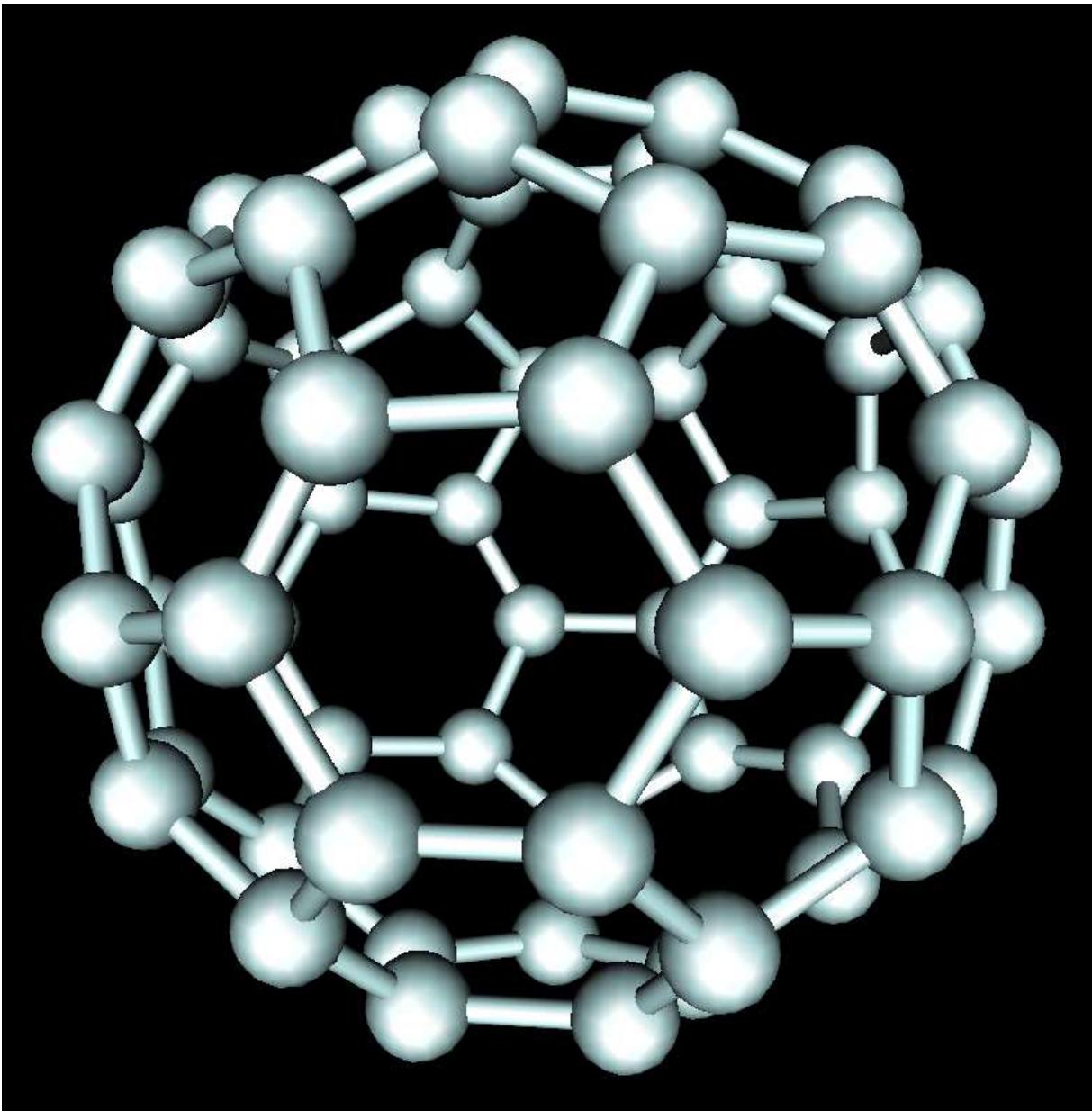


Bausteine der Kristallstrukturen	Wechselwirkungen zwischen den Bausteinen: chemische Bindungen	Kristalline Materialien
Atome	<ul style="list-style-type: none"> • Kovalente Bindung • Metall-Bindung • Van der Waals-Bindung 	Elementkristalle Metalle und Legierungen Edelgaskristalle
Ionen	<ul style="list-style-type: none"> • Ionenbindung 	Ionenkristalle
Moleküle	<ul style="list-style-type: none"> • Kovalente Bindung • Van der Waals-Bindung • Wasserstoffbrücken-Bindung 	Molekülkristalle

Molekülkristall

- kovalente Bindungen in den Molekülen
(intramolekulare WW)
- van der Waals-Bindungen zwischen den Molekülen
(intermolekulare WW)
- zusätzlich H-Brückenbindungen möglich (z. B. O-H...O)

Fulleren C₆₀



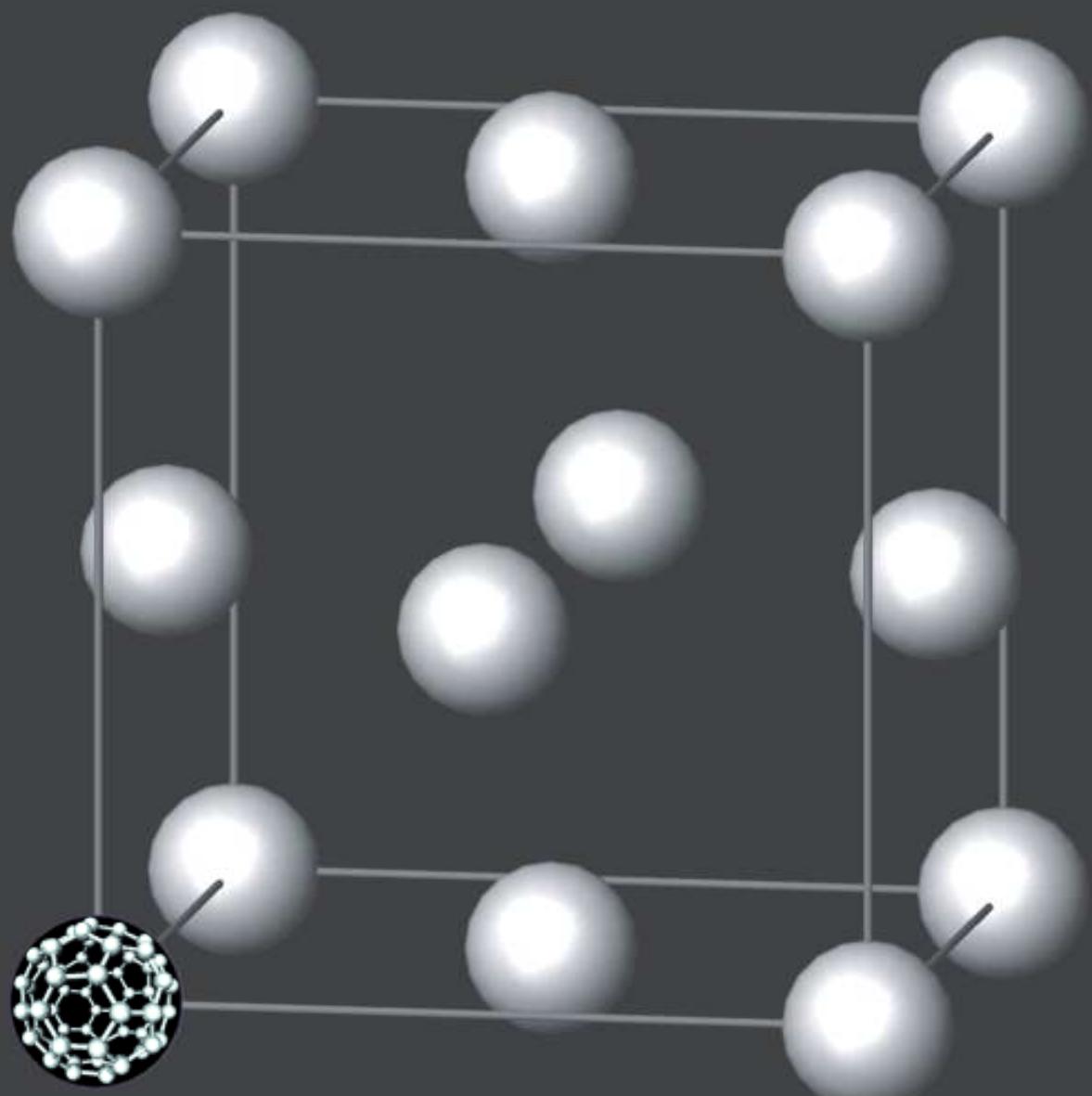
Symmetrie der nicht-kristallographischen
Punktgruppe:

$$\frac{2}{m} \bar{3}\bar{5}$$

(Ikosaedersymmetrie)

Pentagon-Dodekaeder
besteht aus 60 Ecken,
90 gleich langen Kanten,
20 Hexagonen und
12 Pentagonen

Durchmesser: 7,1 Å



160

Fullerenen C₆₀: Kristallstruktur bei Raumtemperatur Fm $\overline{3}m$. a=14,17 Å

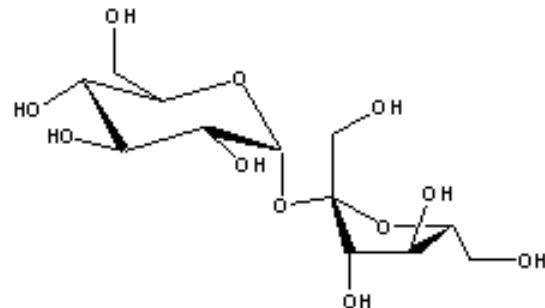
- Zucker (Saccharose) → Molekülkristall



Molekülstruktur

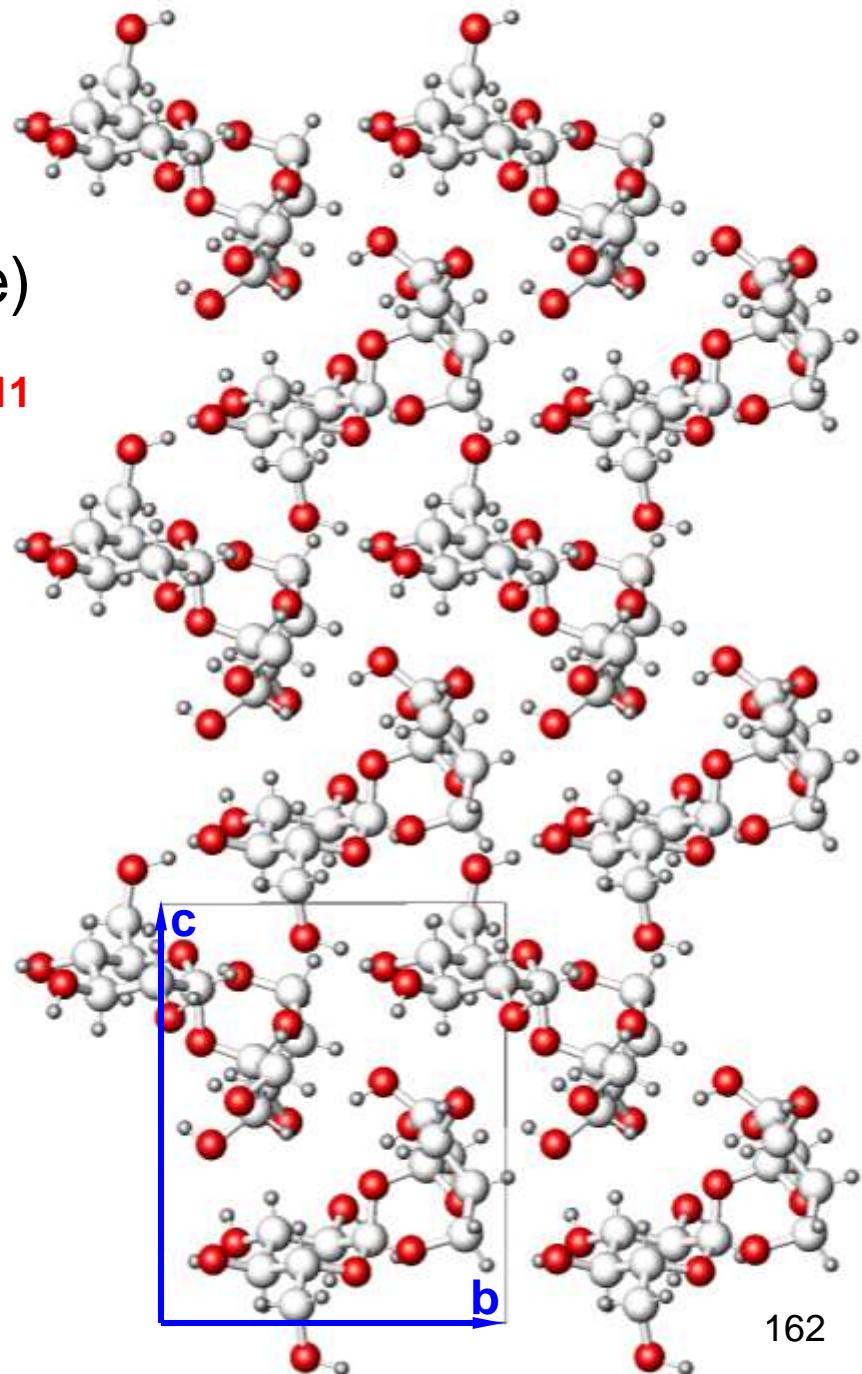
Beispiel: Zucker (Saccharose)

Chemische Formel: $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$



Raumgruppe: P12₁1

- H: kleine grau-weiße Kugeln
- C: größere grau-weiße Kugeln



Inhaltsverzeichnis

Kristallchemie und Kristallstruktur

Einführung

Bausteine von Kristallstrukturen: Atome, Ionen, Moleküle .

Einfache Kristallstrukturen nach Bindungstypen

Dichteste Kugelpackungen

Packungsdichte, Lücken

Chemische Bindung und Kristallstrukturen

Periodensystem, Elektronenkonfiguration, Elektronegativität und Chemische Bindung

Kristalle mit Ionenbindung

Strukturen einiger wichtiger Ionenkristalle

Ionenradien, Radienquotienten und Koordinationspolyeder

Gitterenergie von Ionenkristallen

Paulingsche Regeln für Ionenkristalle

Kristalle mit kovalenter Bindung

Elektronenzustände im freien Atom

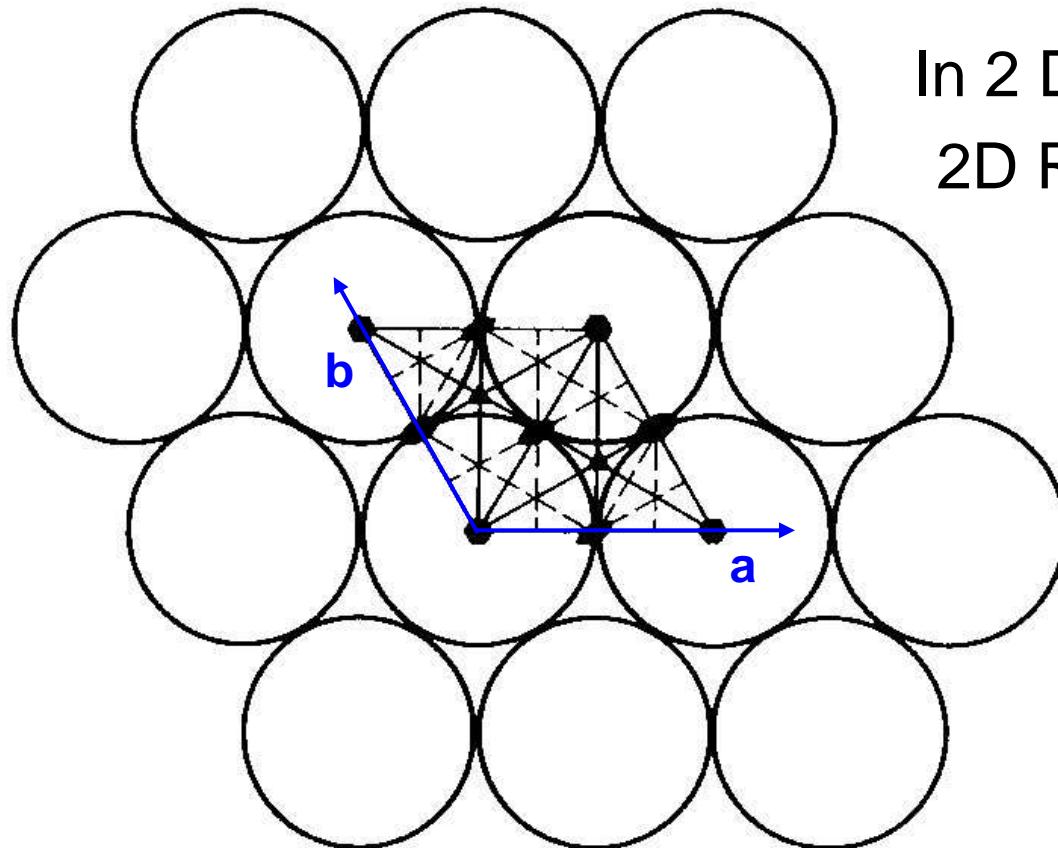
Gerichtete Bindungen, σ - und π -Bindungen, Resonanz, Hybridisierung,

Schwach gebundene Kristalle:

Van-der-Waals- und Wasserstoffbrücken-Bindungen in Kristallen

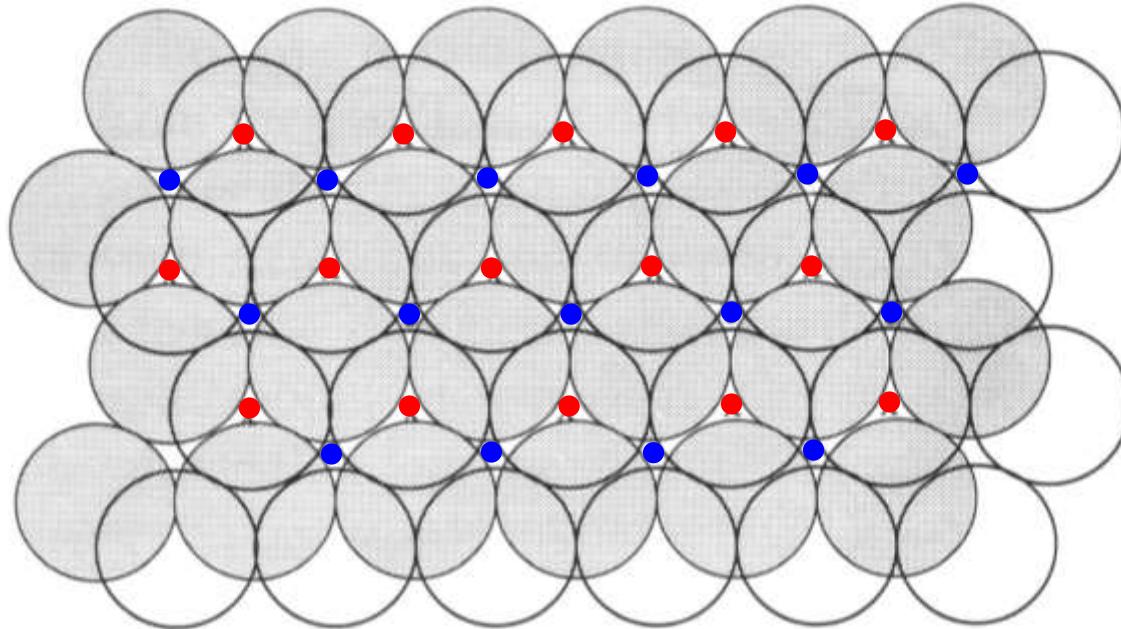
Wichtiges Optimierungsziel bei der Strukturbildung:
Möglichst hohe Raumerfüllung durch die Bausteine
(Atome, Ionen, Moleküle):

Modell der dichtesten Kugelpackung

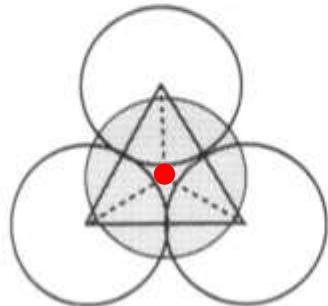


In 2 Dimensionen:
2D Raumgruppe
p6mm

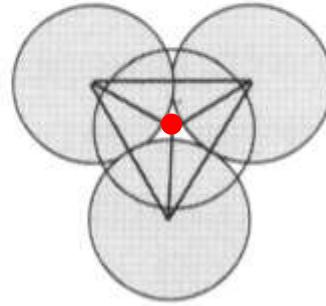
Dichteste Kugelpackung: 2 Schichten übereinander



2 verschiedene Positionen für die 2. Schicht • •

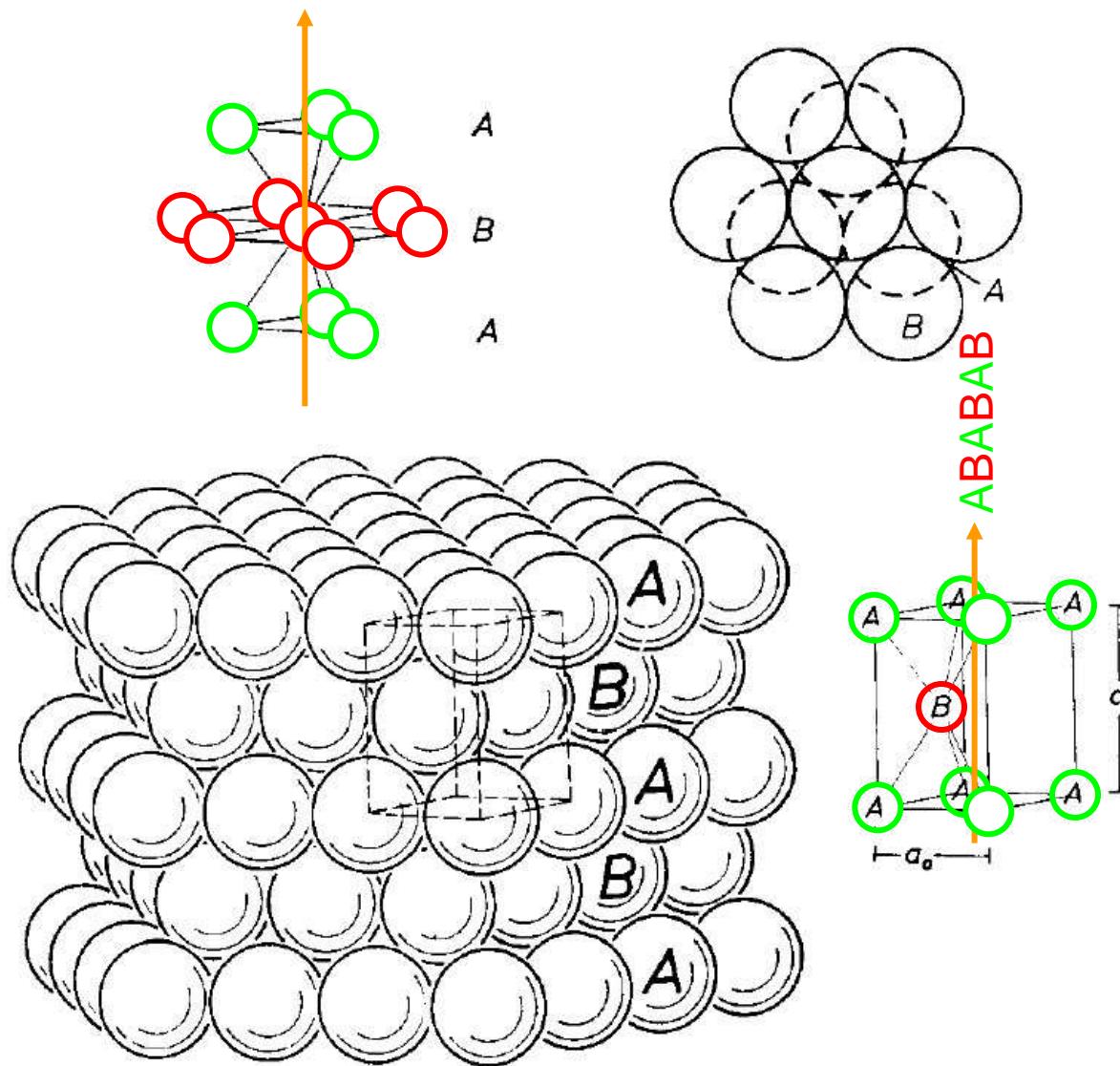


Tetraederlücke



Oktaederlücke

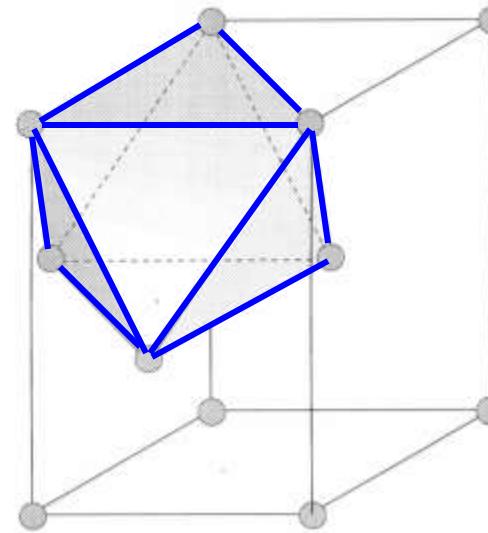
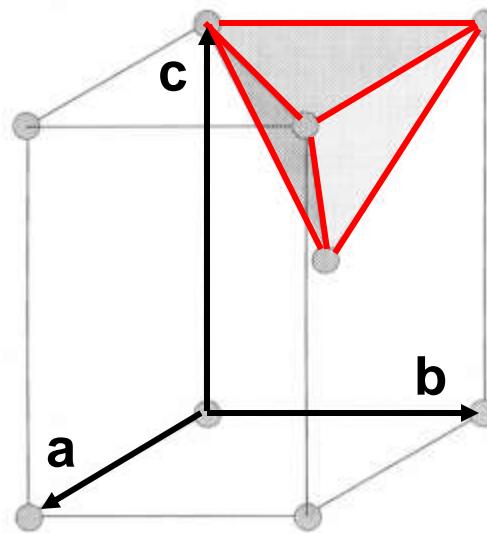
Position der 3. Schicht? Über der 1. Schicht: Hexagonal dichteste Kugelpackung (hcp): ...ABAB...



Packungsdichte: $\pi / 3\sqrt{2} \approx 74\%$

Hexagonal dichteste Kugelpackung (hcp)

(die Kugelzentren sind eingezeichnet)

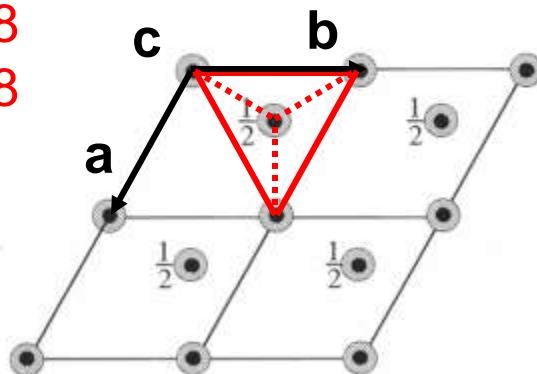


0, 0, 3/8

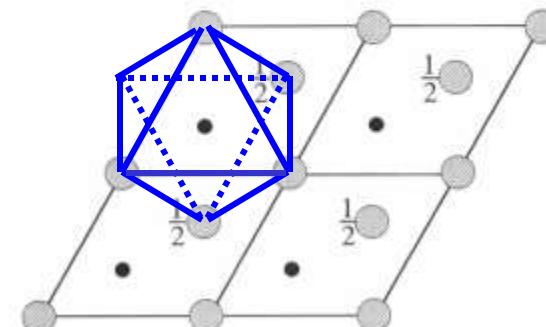
0, 0, 5/8

1/3, 2/3, 1/8

1/3, 2/3, 7/8



Tetraederlücken

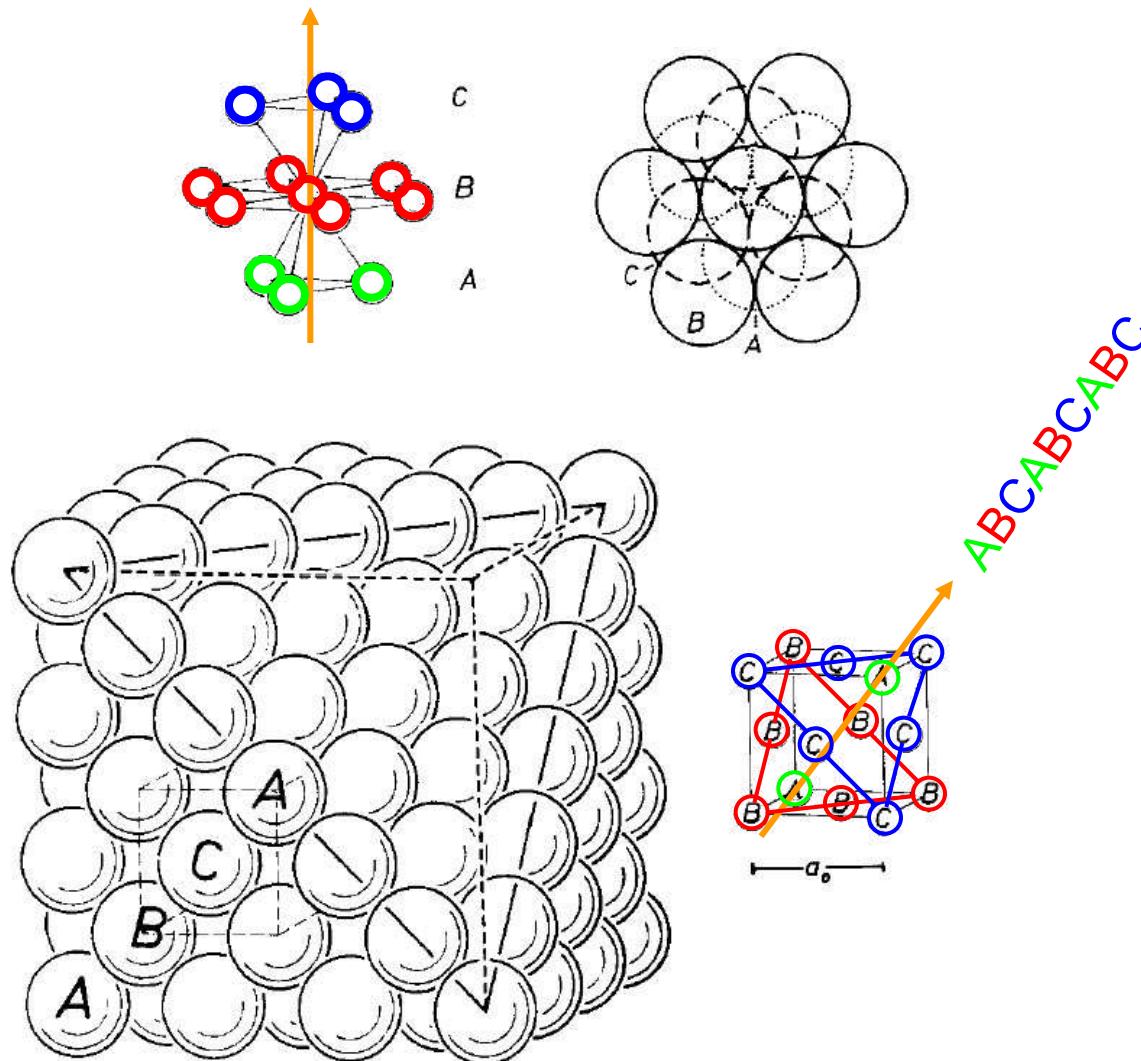


Oktaederlücken

2/3, 1/3, 1/4

2/3, 1/3, 3/4

Position der 3. Schicht? Über der 2 Lücke: Kubisch dichteste Kugelpackung (fcc): ...ABCABC...

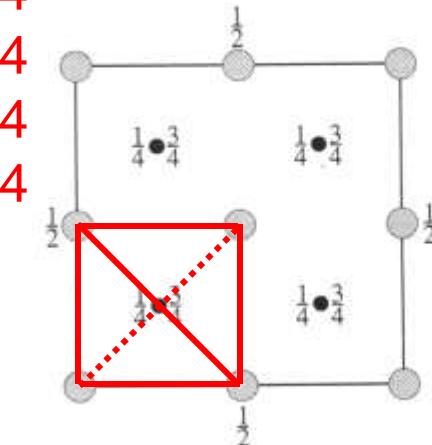
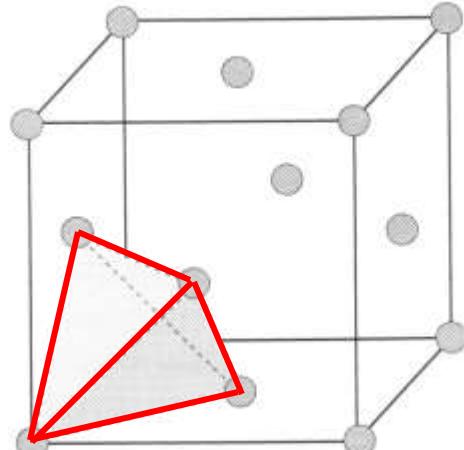


Packungsdichte: $\pi / 3\sqrt{2} \approx 74\%$

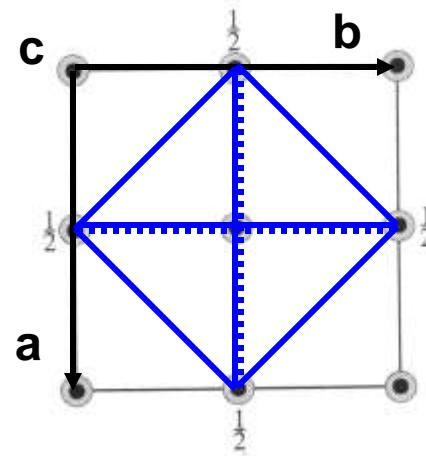
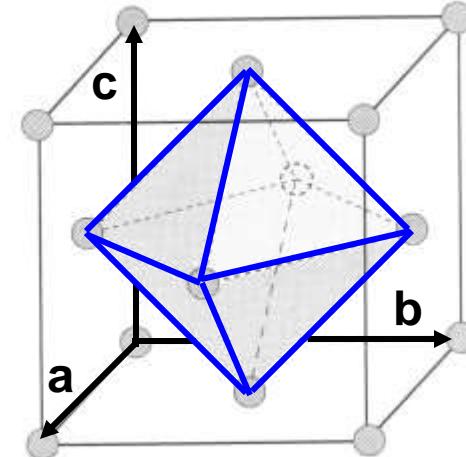
Kubisch dichteste Kugelpackung (fcc)

(die Kugelzentren sind eingezeichnet)

1/4, 1/4, 1/4
1/4, 1/4, 3/4
1/4, 3/4, 1/4
3/4, 1/4, 1/4
1/4, 3/4, 3/4
3/4, 1/4, 3/4
3/4, 3/4, 1/4
3/4, 3/4, 3/4



Tetraederlücken



Oktaederlücken

1/2, 1/2, 1/2
1/2, 0, 0
0, 1/2, 0
0, 0, 1/2

Inhaltsverzeichnis

Kristallchemie und Kristallstruktur

Einführung

Bausteine von Kristallstrukturen: Atome, Ionen, Moleküle .

Einfache Kristallstrukturen nach Bindungstypen

Dichteste Kugelpackungen

Packungsdichte, Lücken

Chemische Bindung und Kristallstrukturen

Periodensystem, Elektronenkonfiguration, Elektronegativität und Chemische Bindung

Kristalle mit Ionenbindung

Strukturen einiger wichtiger Ionenkristalle

Ionenradien, Radienquotienten und Koordinationspolyeder

Gitterenergie von Ionenkristallen

Paulingsche Regeln für Ionenkristalle

Kristalle mit kovalenter Bindung

Elektronenzustände im freien Atom

Gerichtete Bindungen, σ - und π -Bindungen, Resonanz, Hybridisierung,

Schwach gebundene Kristalle:

Van-der-Waals- und Wasserstoffbrücken-Bindungen in Kristallen

Das Periodensystem der Elemente

Die Elemente der Lanthanoide und Actinoide sind weggelassen

Periode	Typ II		Typ III							Typ II					Typ I			
	1A	2A	3A	4A	5A	6A	7A	8	1B	2B	3B	4B	5B	6B	7B	o		
1	H 1															He 2		
2	Li 3	Be 4									B 5	C 6	N 7	O 8	F 9	Ne 10		
3	Na 11	Mg 12									Al 13	Si 14	P 15	S 16	Cl 17	Ar 18		
4	K 19	Ca 20	Sc 21	Ti 22	V 23	Cr 24	Mn 25	Fe 26	Co 27	Ni 28	Cu 29	Zn 30	Ga 31	Ge 32	As 33	Se 34	Br 35	Kr 36
5	Rb 37	Sr 38	Y 39	Zr 40	Nb 41	Mo 42	Tc 43	Ru 44	Rh 45	Pd 46	Ag 47	Cd 48	In 49	Sn 50	Sb 51	Te 52	J 53	Xe 54
6	Cs 55	Ba 56	La 57	Hf 72	Ta 73	W 74	Re 75	Os 76	Ir 77	Pt 78	Au 79	Hg 80	Tl 81	Pb 82	Bi 83	Po 84	At 85	Rn 86
7	Fr 87	Ra 88	Ac 89															

Durch Abgabe
von Elektronen
 \Rightarrow Kationen n^+

Durch Aufnahme
von Elektronen
 \Rightarrow Anionen n^-

Edelgase

Für jedes Element ist die Ordnungszahl Z angegeben:

Z = Protonenzahl = Elektronenzahl

Elektronenkonfigurationen der Elemente im Grundzustand

Periode, Element und Ordnungszahl	K	L	M	N Schalen	O	P	Q
	1s	2s 2p	3s 3p 3d	4s 4p 4d 4f	5s 5p 5d 5f	6s 6p 6d	7s
1 H 1	1						
He 2	2						
2 Li 3	2	1					
Be 4	2	2					
B 5	2	2 1					
● C 6	2	2 2					
N 7	2	2 3					
O 8	2	2 4					
F 9	2	2 5					
Ne 10	2	2 6					
3 Na 11	2	2 6	1				
● Mg 12	2	2 6	2				
Al 13	2	2 6	2 1				
Si 14	2	2 6	2 2				
P 15	2	2 6	2 3				
S 16	2	2 6	2 4	stabile Elektronenkonfigurationen der Edelgase			
Cl 17	2	2 6	2 5				
Ar 18	2	2 6	2 6				

Kohlenstoff besitzt die Elektronenkonfiguration
 $1s^2 2s^2 2p^2 = [\text{He}] 2s^2 2p^2$

Magnesium besitzt die Elektronenkonfiguration
 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 = [\text{Ne}] 3s^2$

Elektronenkonfiguration der Elemente

Fortsetzung

4	K	19	2	2	6	2	6	1
	Ca	20	2	2	6	2	6	2
	Sc	21*	2	2	6	2	6	1
	Ti	22*	2	2	6	2	6	2
	V	23*	2	2	6	2	6	3
	Cr	24*	2	2	6	2	6	5
	Mn	25*	2	2	6	2	6	5
	Fe	26*	2	2	6	2	6	6
	Co	27*	2	2	6	2	6	7
	Ni	28*	2	2	6	2	6	8
	Cu	29*	2	2	6	2	6	10
	Zn	30*	2	2	6	2	6	10
	Ga	31	2	2	6	2	6	10
	Ge	32	2	2	6	2	6	10
	As	33	2	2	6	2	6	10
	Se	34	2	2	6	2	6	10
	Br	35	2	2	6	2	6	10
	Kr	36	2	2	6	2	6	10

5	Rb	37	2	2	6	2	6	10	2	6	1
	Sr	38	2	2	6	2	6	10	2	6	2
	Y	39*	2	2	6	2	6	10	2	6	1
	Zr	40*	2	2	6	2	6	10	2	6	2
	Nb	41*	2	2	6	2	6	10	2	6	4
	Mo	42*	2	2	6	2	6	10	2	6	5
	Tc	43*	2	2	6	2	6	10	2	6	6
	Ru	44*	2	2	6	2	6	10	2	6	7
	Rh	45*	2	2	6	2	6	10	2	6	8
	Pd	46*	2	2	6	2	6	10			
	Ag	47*	2	2	6	2	6	10	2	6	10
	Cd	48*	2	2	6	2	6	10	2	6	10
	In	49	2	2	6	2	6	10	2	6	10
	Sn	50	2	2	6	2	6	10	2	6	10
	Sb	51	2	2	6	2	6	10	2	6	10
	Te	52	2	2	6	2	6	10	2	6	10
	J	53	2	2	6	2	6	10	2	6	10
	Xe	54	2	2	6	2	6	10	2	6	10

6	Cs	55	2	2	6	2	6	10	2	6	10
---	----	----	---	---	---	---	---	----	---	---	----

Stabilität der Elektronenkonfiguration der Edelgase



besonders niedrige Energie des Grundzustands

Zur **Ionenbildung** (mit stabiler Elektronenkonfiguration) muss eine charakteristische Ionisierungsenergie E_{ion} bei Elektronenabgabe (Kationenbildung) aufgebracht werden.

Beispiel: Element Na, Z = 11 \rightarrow Na($1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$) = Na(**[Ne]** $3s^1$)
 \Rightarrow Na $^+$ ($1s^2 2s^2 2p^6$) = Na $^+$ (**[Ne]**) mit $E_{\text{ion}} = +5,1 \text{ eV}$

Bei der Anionenbildung (Elektronenaufnahme) wird wegen der Elektronenaffinität Energie freigesetzt.

Beispiel: Element Cl, Z = 17 \rightarrow Cl($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$) = Cl(**[Ne]** $3s^2 3p^5$)
 \Rightarrow Cl $^-$ ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$) = Cl $^-$ (**[Ar]**) mit $E_{\text{ion}} = -3,7 \text{ eV}$

Die Differenz von +1,4 eV wird durch die elektrostatische Anziehung von $\approx -10 \text{ eV}$ überkompensiert

\Rightarrow Bindungsenergie = -8,6 eV (NaCl)

Einfache Ionenstrukturen der chemischen Formel $A^{n+}B^{n-}$

NaCl-Struktur ($Na^{[6]}Cl$): $Fm\bar{3}m$.

Beispiele: NaCl, KCl, LiF, AgCl, AgBr, MgO, CaO, PbS, TiN, VC, ...

CsCl-Struktur ($Cs^{[8]}Cl$): $Pm\bar{3}m$.

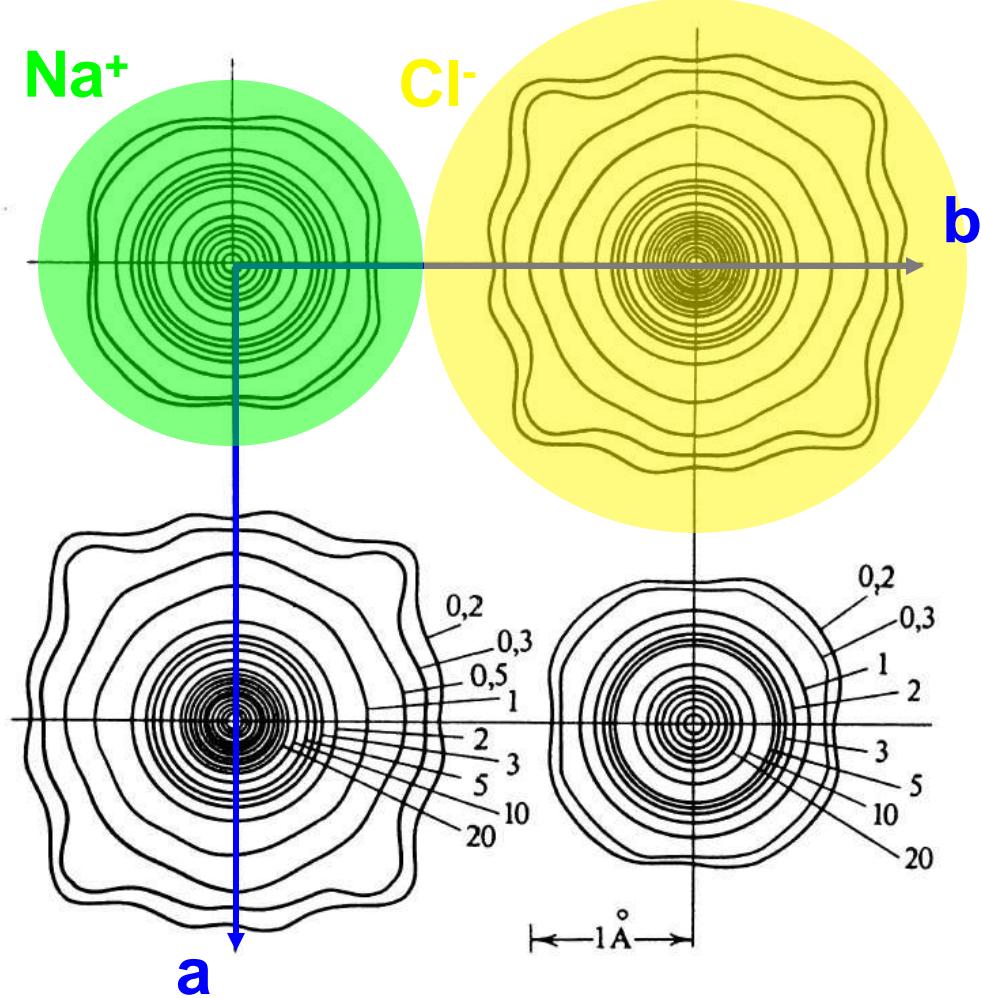
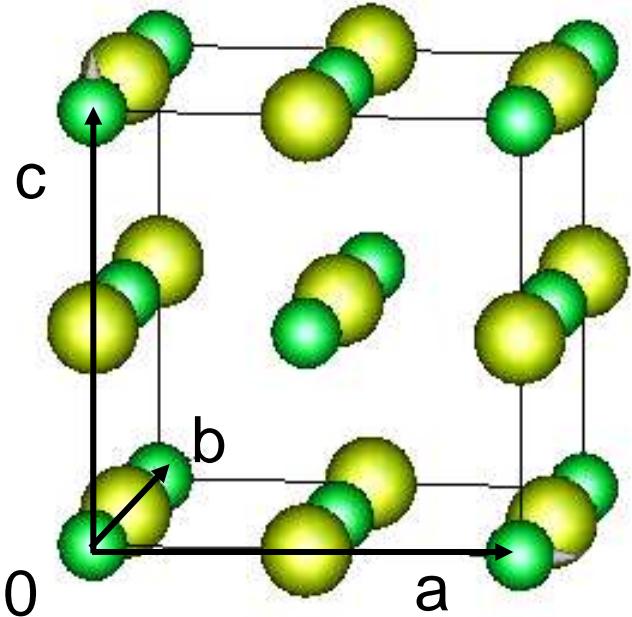
Beispiele: CsCl, CsBr, CsI, ..., AgCd, AgMg, AgZn, TlBi, CuZn, ...

Zinkblende-Struktur ($Zn^{[4]}S$): $F\bar{4}3m$.

Beispiele: ZnS, BeS, CdS, HgS, BN, BP, AlP, AlAs, GaP, GaAs, InP,
...

Wurzit-Struktur ($Zn^{[4]}S$): $P6_3mc$.

Beispiele: ZnS, CdS, ZnO, ReO, BeO, AlN, MgSe, MgTe, ...

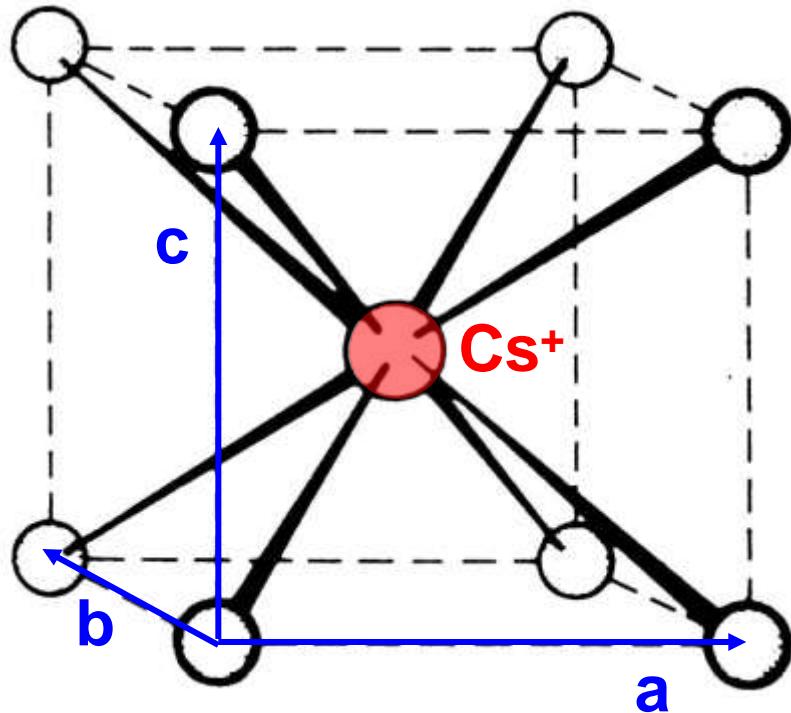


Elektronendichteverteilung in der x-y Ebene der NaCl Struktur:

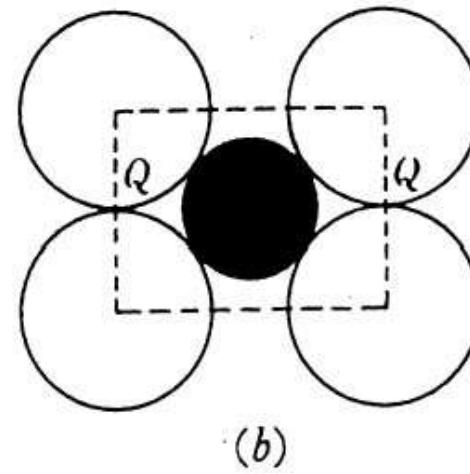
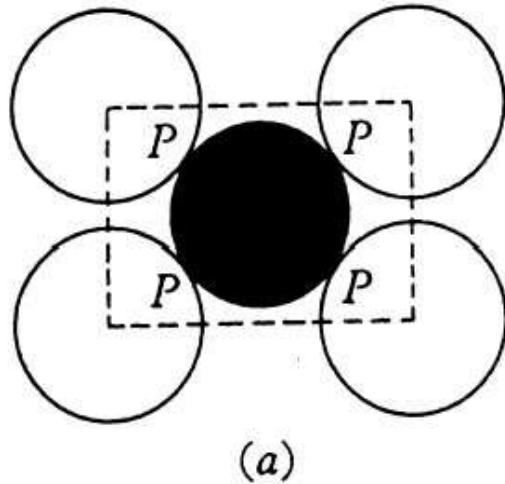
Die Höhenschichtlinien sind Konturen gleicher Elektronendichte
(Zahlenwerte in $[e^-/\text{\AA}^3]$)

⇒ Die Elektronendichteverteilung von Ionen ist lokalisiert und lässt sich durch Kugeln beschreiben.

Einfache Ionenkristall-Strukturen:



CsCl Struktur: Raumgruppe $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$



Schnitt durch die Elementarzelle der CsCl-Struktur ||(110),
die schwarzen Kreise stellen die Cs^+ dar.

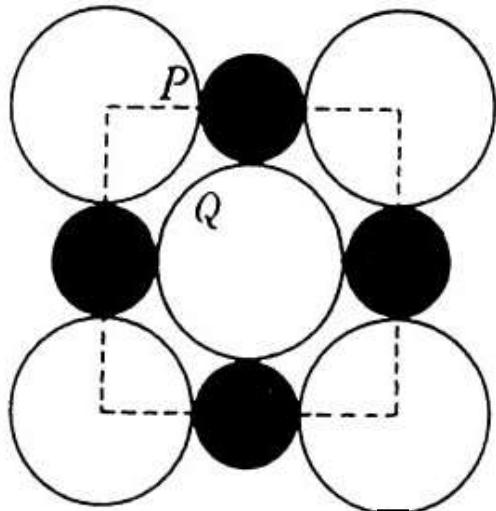
- (a) richtiges Größenverhältnis für die Cs^+ und Cl^- Ionen
- (b) Grenzstruktur für Anion-Anion-Berührung:

$$a = 2r^- \text{ und Raumdiagonale: } 2(r^+ + r^-) = a\sqrt{3}$$

$$\Rightarrow r^+ = r^- (\sqrt{3} - 1)$$

Radienquotient $\frac{r^+}{r^-} = (\sqrt{3} - 1) = 0,732$

\Rightarrow für $\frac{r^+}{r^-} < 0,732$ wird die CsCl-Struktur instabil!



Schnitt durch die Elementarzelle der NaCl-Struktur II(001), die schwarzen Kreise stellen die Na^+ dar.

Die Na^+ und Cl^- Ionen sind in ihrem richtigen Größenverhältnis dargestellt.

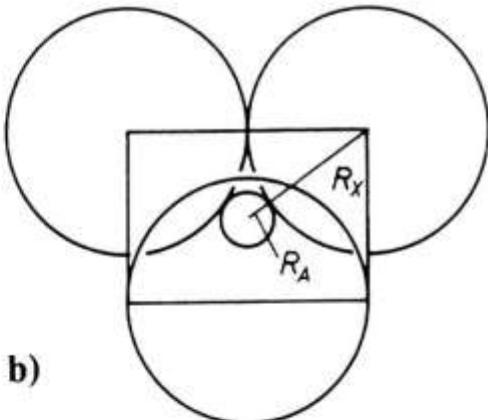
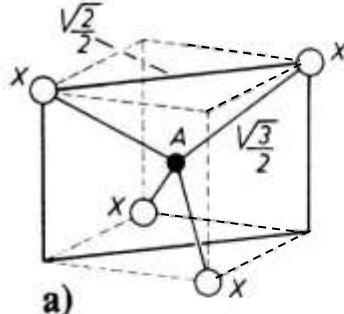
Die Grenze der Stabilität der NaCl-Struktur wird erreicht, wenn die Anionenkugeln sich gerade berühren, z. B. für LiF:

$$a = 2(r^+ + r^-) \text{ und Fächendiagonale : } 4r^- = a\sqrt{2}$$

$$r^+ = r^-(\sqrt{2}-1)$$

Radienquotient $\frac{r^+}{r^-} = (\sqrt{2}-1) = 0,414$

⇒ für $\frac{r^+}{r^-} < 0,414$ wird die NaCl-Struktur instabil!



Koordinationstetraeder
 $A^{[4]}X_4$, das in einen Würfel eingezeichnet ist (a); (110)-Schnitt durch das Koordinationstetraeder als Kugelpackung (b)

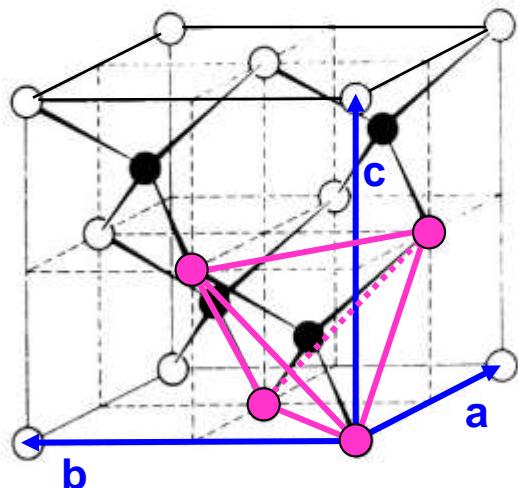
α -ZnS: Tieftemperaturform

blendest

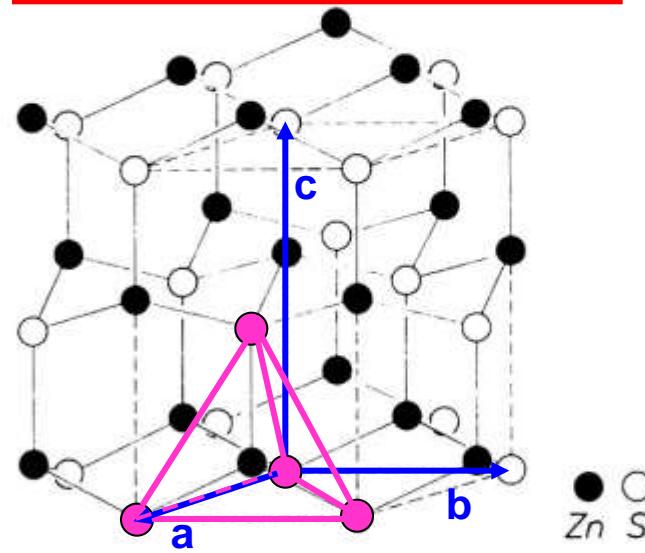
β -ZnS: Hochtemperaturform

uktur

kubisch-dichteste S-Packung

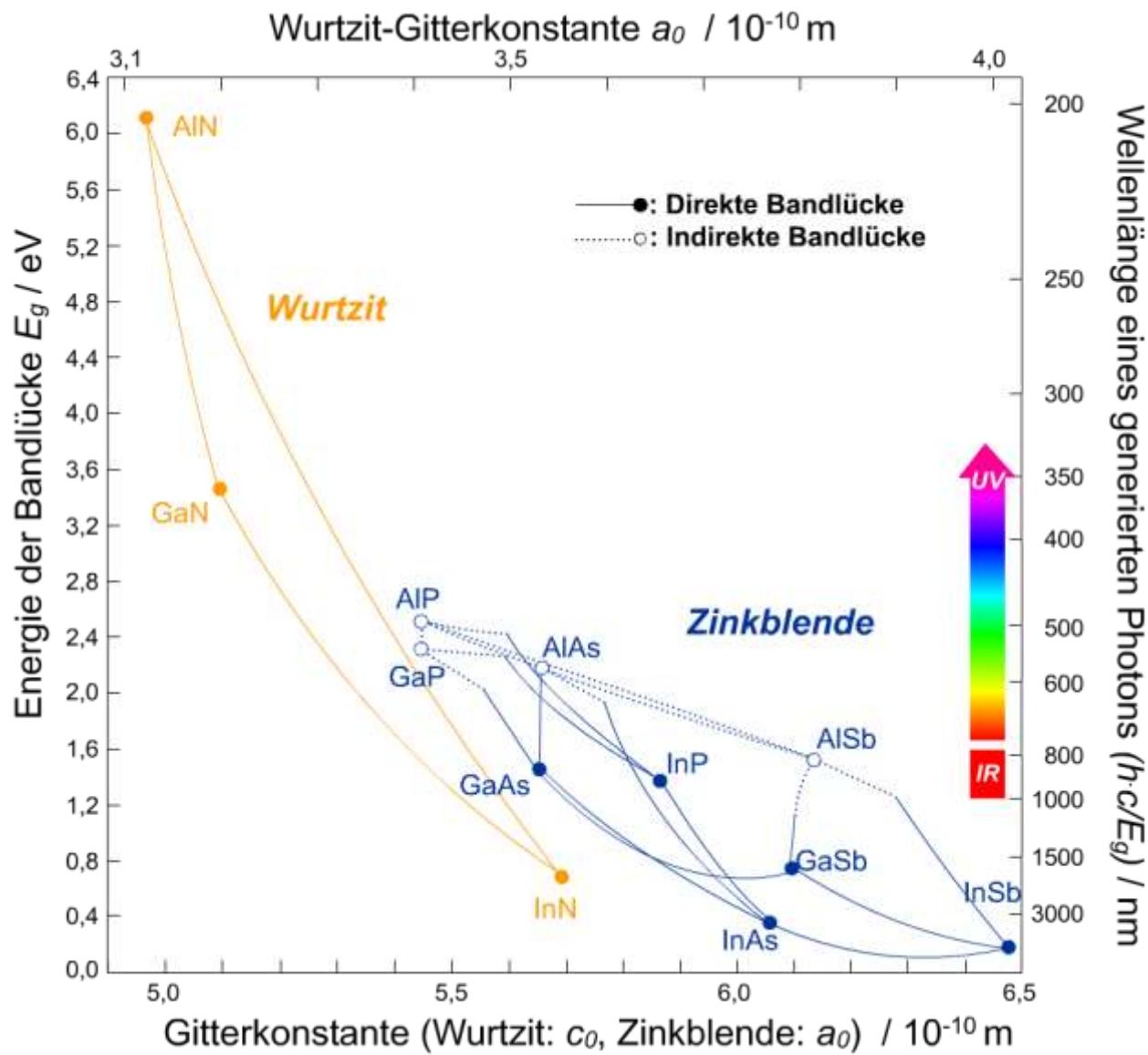


Zn^[4]S-Struktur
(Zinkblende-Typ), F₄₃m;
Gitter: Kub. F
Basis: S 0,0,0
Zn $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$

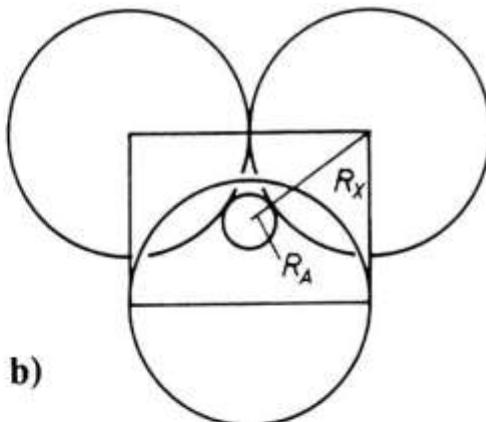
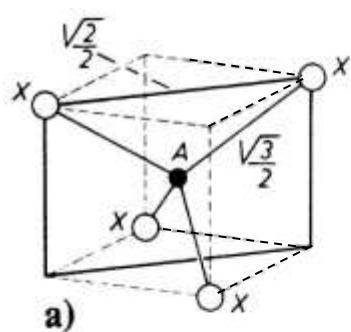


Wurtzit-Typ Zn^[4]S,
P6₃mc
Gitter: hexagonal P
Basis: S 0,0,0; $\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2}$
Zn $0,0,\frac{1}{2}+z$; $\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, z$ $z \sim \frac{1}{8}$

hexagonal-dichteste S-Packung



Bandlücken von III-V Verbindungshalbleitern

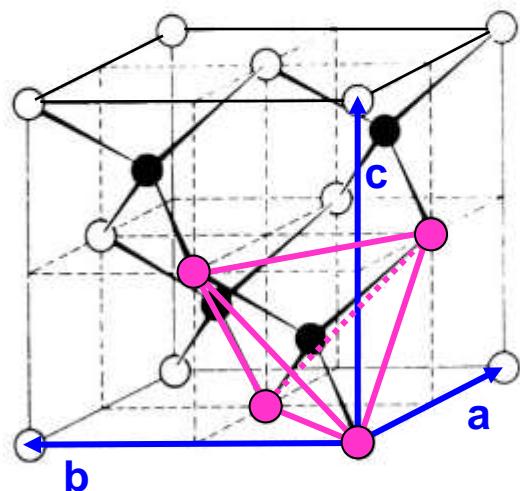


Grenzfall aneinanderstoßender Anionen im Tetraeder

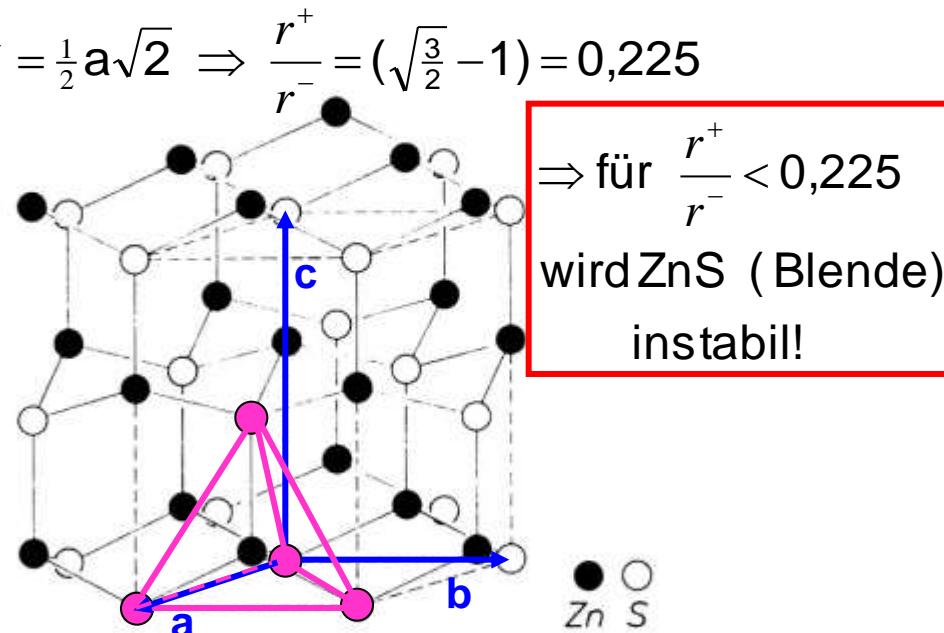
Koordinationstetraeder

$A^{[4]}X_4$, das in einen Würfel eingezeichnet ist (a); (110)-Schnitt durch das Koordinationstetraeder als Kugelpackung (b)

$$A - X: \frac{1}{4}a\sqrt{3} = (r^+ + r^-), X - X: 2r^- = \frac{1}{2}a\sqrt{2} \Rightarrow \frac{r^+}{r^-} = (\sqrt{\frac{3}{2}} - 1) = 0,225$$



Zn^[4]S-Struktur
(Zinkblende-Typ), F $\bar{4}$ 3m;
Gitter: Kub. F
Basis: S 0,0,0
Zn $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$



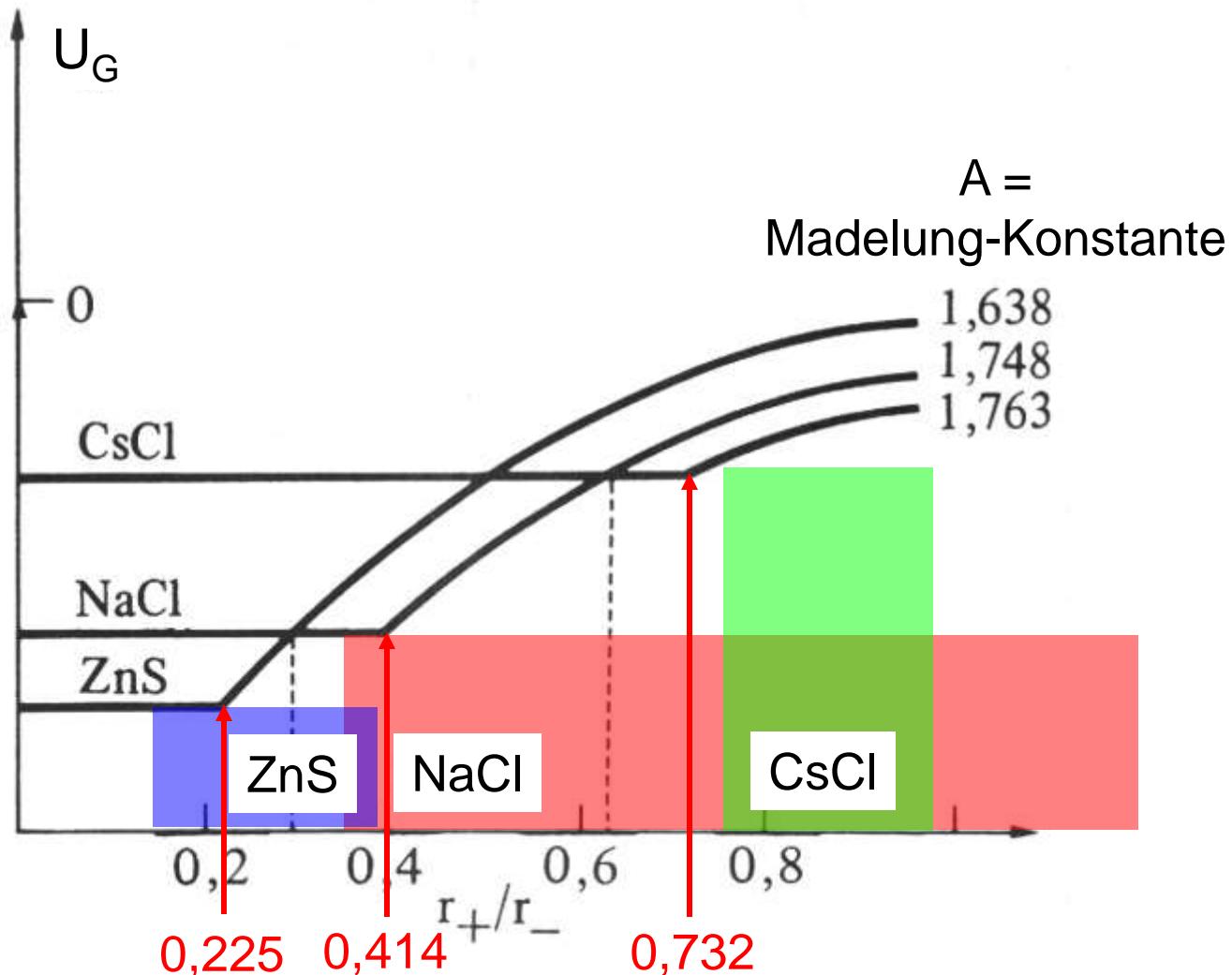
Wurtzit-Typ Zn^[4]S,

P6₃mc

Gitter: hexagonal P

Basis: S 0,0,0; $\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2}$

Zn $0,0,\frac{1}{2}+z; \frac{2}{3}, \frac{1}{3}, z$ $z \sim \frac{1}{8}$



Elektrostatischer Anteil der Gitterenergie der CsCl-, NaCl- und Zinkblende-Struktur (β -ZnS) in Abhängigkeit vom Radienverhältnis $r_+/r_- = r_K / r_A$

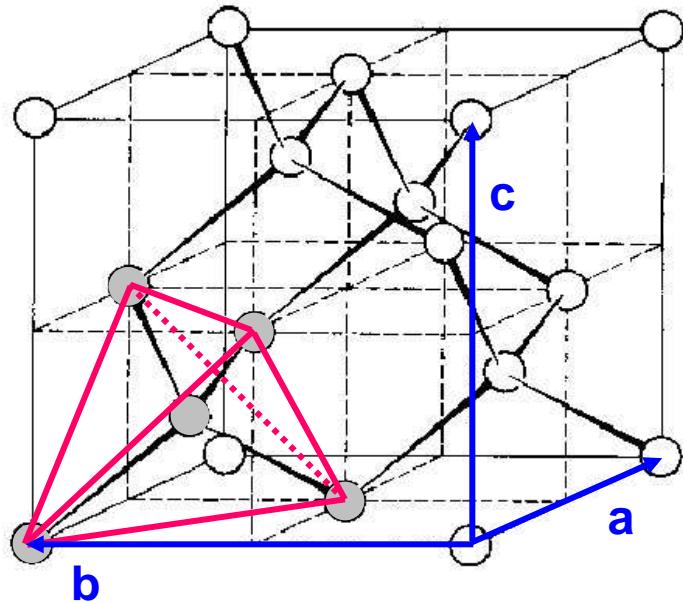
Radienquotienten R_A/R_B (r^+/r^-) einiger AB-Verbindungen

CsCl-Strukturtyp $R_A/R_B =$ 1 ... 0,732	NaCl-Strukturtyp $R_A/R_B = 0,732 \dots 0,414$			ZnS-Strukturtyp $R_A/R_B =$ 0,414 ... 0,225
CsCl 0,941 CsBr 0,871 CsI 0,775	CsF 1,278(+)	CuO 0,714	MgO 0,514	CdTe 0,398
	RbF 1,120(+)	KBr 0,704	CaSe 0,505	ZnS 0,343
	KF 1,038(+)	Rbl 0,677	Nal 0,464	MgTe 0,326
	BaO 0,971(+)	KI 0,627	CaTe 0,452	BeO 0,229
	SrO 0,807(+)	SrS 0,617	LiCl 0,409(-)	BeS 0,174(-)
	NaF 0,767(+)	SrSe 0,571	MgS 0,391(-)	BeSe 0,162(-)
	KCl 0,762(+)	NaCl 0,564	LiBr 0,378(-)	BeTe 0,145(-)
	RbBr	LiF 0,556	MgSe 0,364(-)	
	0,760(+)	CaS 0,543	Lil 0,336(-)	
	BaS 0,739(+)	NaBr 0,520		

(+) Radienquotient grösser; (-) Radienquotient kleiner als Grenzradienquotient

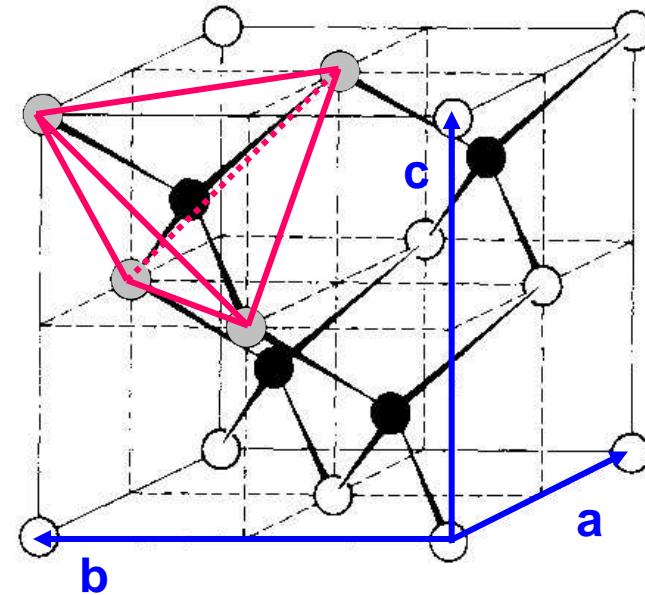
Vergleich von Diamantstruktur und Zinkblendestruktur:

Beide Strukturtypen lassen sich als kubisch dichteste Packungen beschreiben, wobei genau die Hälfte der Tetraederlücken besetzt sind
(im Diamant durch C, in der Zinkblende ZnS durch Zn)



Diamantstruktur,
kubisch $F\bar{d}3m$.

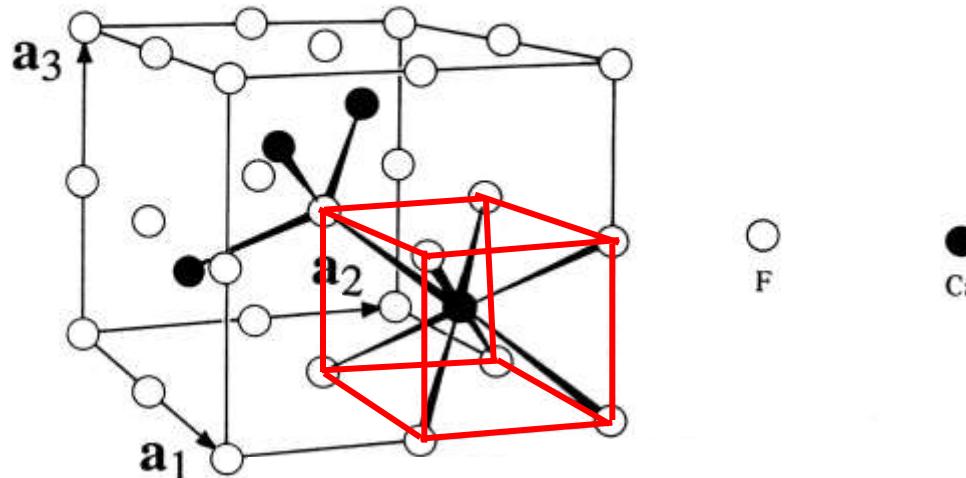
Alle **C**-Atome tetraedrisch von
4 **C**-Nachbarn umgeben.



Zinkblende-Struktur ($Zn^{[4]}S$):
kubisch $F\bar{4}3m$.

Zn²⁺ tetraedrisch von 4 **S**²⁻ umgeben;
und
S²⁻ tetraedrisch von 4 **Zn**²⁺ umgeben.

Fluorit: CaF_2



$$a = 5,45 \text{ \AA}$$

Raumgruppe: $Fm\bar{3}m$

spezielle Punktlagen:

Ca: $4a \quad m\bar{3}m$

$$\begin{array}{l} \frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}, \frac{3}{4} \frac{3}{4} \frac{1}{4}, \frac{3}{4} \frac{1}{4} \frac{3}{4}, \frac{1}{4} \frac{3}{4} \frac{3}{4} \\ (\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}, +F) \end{array}$$

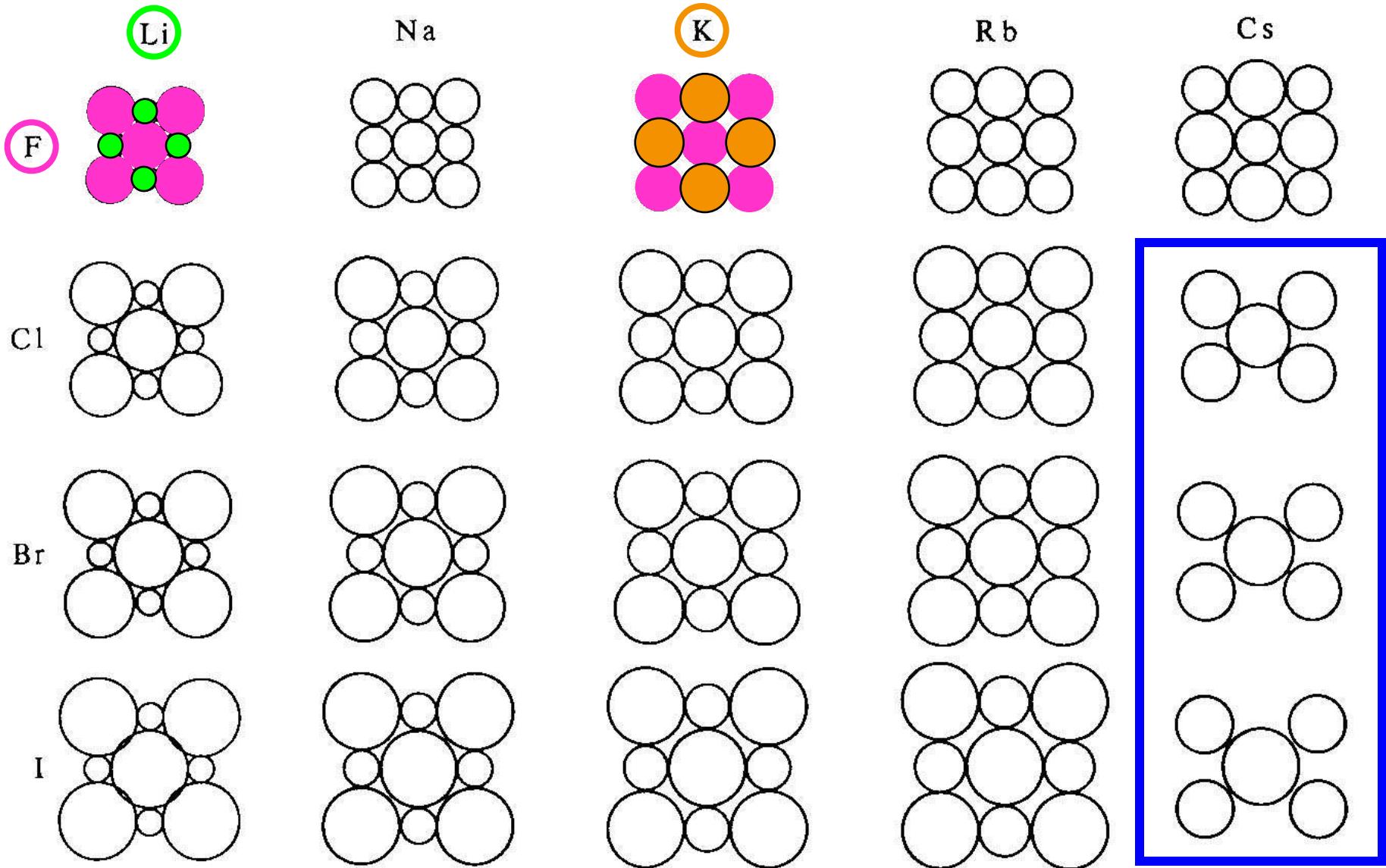
F: $8c \quad \bar{4}3m$

$$0 \ 0 \ 0, \ \frac{1}{2} \ 0 \ 0, +F$$

Koordinationspolyeder: Ca^[8] (Würfel), F^[4] (Tetraeder)

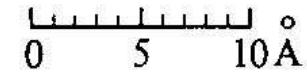
Wie bestimmt man die Ionenradien
(Wirkungsbereichsradien)?

Input sind die Gitterkonstanten aus Beugungsuntersuchungen
(meist mit Röntgenstrahlen)



Kristallstruktur vom NaCl-Typ in der (100)-Ebene

Kristallstruktur vom CsCl-Typ in der (110)-Ebene



Ionenabstände in Alkalimetallhalogeniden A-X [Å]

Li	Δ	Na	Δ	K	Δ	Rb	Δ	Cs
F	2,01	0,30	2,31	0,35	2,66	0,16	2,82	0,18
Δ	0,56	–	0,50	–	0,48	–	0,45	–
Cl	2,57	0,24	2,81	0,33	3,14	0,13	3,27	0,29
Δ	0,18	–	0,17	–	0,15	–	0,16	–
Br	2,75	0,23	2,98	0,31	3,29	0,14	3,43	0,28
Δ	0,25	–	0,25	–	0,24	–	0,23	–
I	3,00	0,23	3,23	0,30	3,53	0,13	3,66	0,29
		0,25		0,32		0,14		0,26

Aus Vergleich der Gitterkonstanten bei gleichem Strukturtyp (experimentell bestimmte Größen) können die A-X Abstände berechnet werden.

⇒ Wirkungsbereiche der Ionen \Leftrightarrow Ionenradien

Ionenradien [Å] für die Koordinanzionszahl 6

1	2	3	4	5	6	7	8	0	
1						H ⁻ 1,54		He -	
2 Li ⁺ 0,60	Be ²⁺ 0,31	B -	C -	N -	O ²⁻ 1,40	F ⁻ 1,36		Ne -	
3 Na ⁺ 0,95	Mg ²⁺ 0,65	Al ³⁺ 0,50	Si ⁴⁺ 0,41	P -	S ²⁻ 1,84	Cl ⁻ 1,81		Ar -	
4 K ⁺ 1,33	Ca ²⁺ 0,99	Sc ³⁺ 0,81	Ti ³⁺ 0,76 Ti ⁴⁺ 0,68	V ²⁺ 0,88 V ³⁺ 0,74 V ⁴⁺ 0,60	Cr ²⁺ 0,84 Cr ³⁺ 0,63 Cr ⁴⁺ 0,56	Mn ²⁺ 0,80 Mn ³⁺ 0,66 Mn ⁴⁺ 0,54	Fe ²⁺ 0,80 Fe ³⁺ 0,64	Co ²⁺ 0,72 Co ³⁺ 0,63	Ni ²⁺ 0,69 Ni ³⁺ 0,62
Cu ⁺ 0,96	Zn ²⁺ 0,74	Ga ³⁺ 0,62	Ge ⁴⁺ 0,53	As -	Se ²⁻ 1,98	Br ⁻ 1,95		Kr -	
Rb ⁺ 1,48	Sr ²⁺ 1,13	Y ³⁺ 0,93	Zr ⁴⁺ 0,80	Nb -	Mo -	Tc -	Ru ⁴⁺ 0,63 Rh ³⁺ 0,68	Pd ²⁺ 0,80 Pd ⁴⁺ 0,65	
Ag ⁺ 1,26	Cd ²⁺ 0,97	In ³⁺ 0,81	Sn ⁴⁺ 0,71	Sb -	Te ²⁻ 2,21	J ⁻ 2,16		Xe -	
Cs ⁺ 1,69	Ba ²⁺ 1,35	La ³⁺ 1,15	Hf ⁴⁺ 0,78	Ta -	W ⁴⁺ 0,66	Re ⁴⁺ 0,72	Os ⁴⁺ 0,65 Ir ⁴⁺ 0,64	Pt ⁴⁺ 0,65	
Au ⁺ 1,37	Hg ²⁺ 1,10	Tl ⁺ 1,44 Tl ³⁺ 0,95	Pb ²⁺ 1,21 Pb ⁴⁺ 0,84	Bi -	Po -	At -		Rn -	
Fr ⁺ 1,76	Ra ²⁺ 1,43	Ac ³⁺ 1,11							

Lanthanoide

Ce³⁺ 1,02 Pr³⁺ 1,00 Nd³⁺ 0,99 Pm³⁺ 0,98 Sm³⁺ 0,97 Eu³⁺ 0,97 Gd³⁺ 0,97
 Tb³⁺ 1,00 Dy³⁺ 0,99 Ho³⁺ 0,97 Er³⁺ 0,96 Tm³⁺ 0,95 Yb³⁺ 0,94 Lu³⁺ 0,93

Actinoide

Th³⁺ 1,08 Pa³⁺ 1,06 U³⁺ 1,04 Np³⁺ 1,02 Pu³⁺ 1,01 Am³⁺ 1,00
 Th⁴⁺ 0,95 Pa⁴⁺ 0,91 U⁴⁺ 0,89 Np⁴⁺ 0,88 Pu⁴⁺ 0,86 Am⁴⁺ 0,85

Andere Ionen

NH₄⁺ 1,48 OH⁻ 1,53

Periodensystem der Elemente

1 IA	New Original	Alkalimetalle	Actinoide	c Solid	13 IIIA	14 IVA	15 VA	16 VIA	17 VIIA	18 VIIIA
1 H Wasserstoff 1.00794	2 IIA	Erdealkalimetalle	Metalle	Br Liquid						He Helium 4.002602
3 Li Lithium 6.941	4 Be Beryllium 9.012182	Übergangsmetalle	Nichtmetalle	H Gas						Ne Neon 20.1797
11 Na Natrium 22.989770	12 Mg Magnesium 24.3050	Lanthanoide	Edelgase	Tc Synthetic	5 B Bor 10.811	6 C Kohlenstoff 12.0107	7 N Stickstoff 14.00674	8 O Sauerstoff 15.9994	9 F Fluor 18.9884032	Ar Argon 35.948
19 K Kalium 39.0983	20 Ca Kalzium 40.078	Sc Scandium 44.955910	Ti Titan 47.867	V Vanadium 50.9415	Cr Chrom 51.9861	Mn Mangan 54.938049	Fe Eisen 55.8457	Co Kobalt 58.933200	Ni Nickel 58.9394	Al Aluminium 26.981538
37 Rb Rubidium 85.4673	38 Sr Strontium 87.62	Y Yttrium 88.90585	Zr Zirkonium 91.224	Nb Niob 92.90638	Mo Molybdän 95.94	Tc Technetium 98.1	Ru Ruthenium 101.07	Rh Rhodium 102.89050	Pd Palladium 106.42	Ga Gallium 69.723
55 Cs Cäsium 132.90545	56 Ba Barium 137.327	57 to 71	Hf Hafnium 178.49	Ta Tantal 180.9478	73 W Wolfram 183.34	75 Re Rhenium 186.207	76 Os Osmium 190.23	77 Ir Iridium 192.217	78 Pt Platin 195.078	79 Au Gold 196.96658
87 Fr Francium (223)	88 Ra Radium (226)	89 to 103	Rf Rutherfordium (261)	Db Dubnium (262)	105 Sg Sesquiborium (266)	106 Bh Bohrium (264)	108 Hs Hassium (269)	109 Mt Meitnerium (268)	110 Ds Darmstadtium (271)	111 Rg Rutherfordium (272)
					107 Bh Bohrium (264)	108 Hs Hassium (269)	109 Mt Meitnerium (268)	110 Ds Darmstadtium (271)	111 Rg Rutherfordium (272)	112 Uub Ununbium (285)
					113 Uut Ununtrium (289)	114 Uuo Ununoctium (289)	115 Uup Ununpentium (288)	116 Uuh Ununhexium (292)	117 Uus Ununseptium (293)	118 Uuo Ununoctium (294)
										18 Rn Radon (222)

Atomic masses in parentheses are those of the most stable or common isotope.

Note: The subgroup numbers 1-18 were adopted in 1984 by the International Union of Pure and Applied Chemistry. The names of elements 112-118 are the Latin equivalents of those numbers.

57 La Lanthan 138.905	58 Ce Cer 140.110	59 Pr Praseodym 140.90765	60 Nd Neodym 144.24	61 Pm Promethium (140)	62 Sm Samarium 150.99	63 Eu Europium 151.964	64 Gd Gadolinium 157.26	65 Tb Terbium 160.92038	66 Dy Dysprosium 162.000	67 Ho Holmium 164.93632	68 Er Erbium 167.259	69 Tm Thulium 169.93421	70 Yb Ytterbium 173.04	71 Lu Lutetium 174.957
89 Ac Actinium (227)	90 Th Thorium 232.0381	91 Pa Protactinium 231.03688	92 U Uran 238.02881	93 Np Neptunium (237)	94 Pu Plutonium (244)	95 Am Americium (243)	96 Cm Curium (247)	97 Bk Berkelium (247)	98 Cf Californium (251)	99 Es Einsteinium (252)	100 Fm Fermium (257)	101 Md Mendelevium (258)	102 No Nobelium (259)	103 Lr Lawrenzium (262)

Elektrostatische potentielle Energie für ein freies Ionenpaar mit den Ladungen $z_1 e$ und $z_2 e$ (Coulombsche Anziehungenergie):

$$U_{12}^e = \frac{z_1 z_2 e^2}{r_{12}}$$

Bei Ionen mit entgegengesetztem Vorzeichen, die sich anziehen, hat dieses Potential ein negatives Vorzeichen.

Die Elektronenhüllen der Ionen verhalten sich wie harte Kugeln
⇒ zusätzlich Abstoßungspotential:

$$U_{12}^b = b \cdot \exp\left(-\frac{r_{12}}{\rho}\right)$$

Gesamtpotential eines Ionenpaares

$$U_{12} = \frac{z_1 z_2 e^2}{r_{12}} + b \cdot \exp\left(-\frac{r_{12}}{\rho}\right)$$

Durch Summation der elektrostatischen Potentiale aller Nachbarionen im Kristall erhält man die für einen Kristalltyp charakteristische Madelung-Konstante A.

Für die NaCl-Struktur:

6 nächste Nachbarn mit entgegengesetzter Ladung

$$\Rightarrow -6 \frac{e^2}{r_{12}}$$

12 übernächste Nachbarn mit gleicher Ladung

$$\Rightarrow +12 \frac{e^2}{\sqrt{2}r_{12}}$$

dann 8 entgegengesetzte Ladungen bei $r_{12}\sqrt{3}$
usw.

$$\Rightarrow -8 \frac{e^2}{\sqrt{3}r_{12}}$$

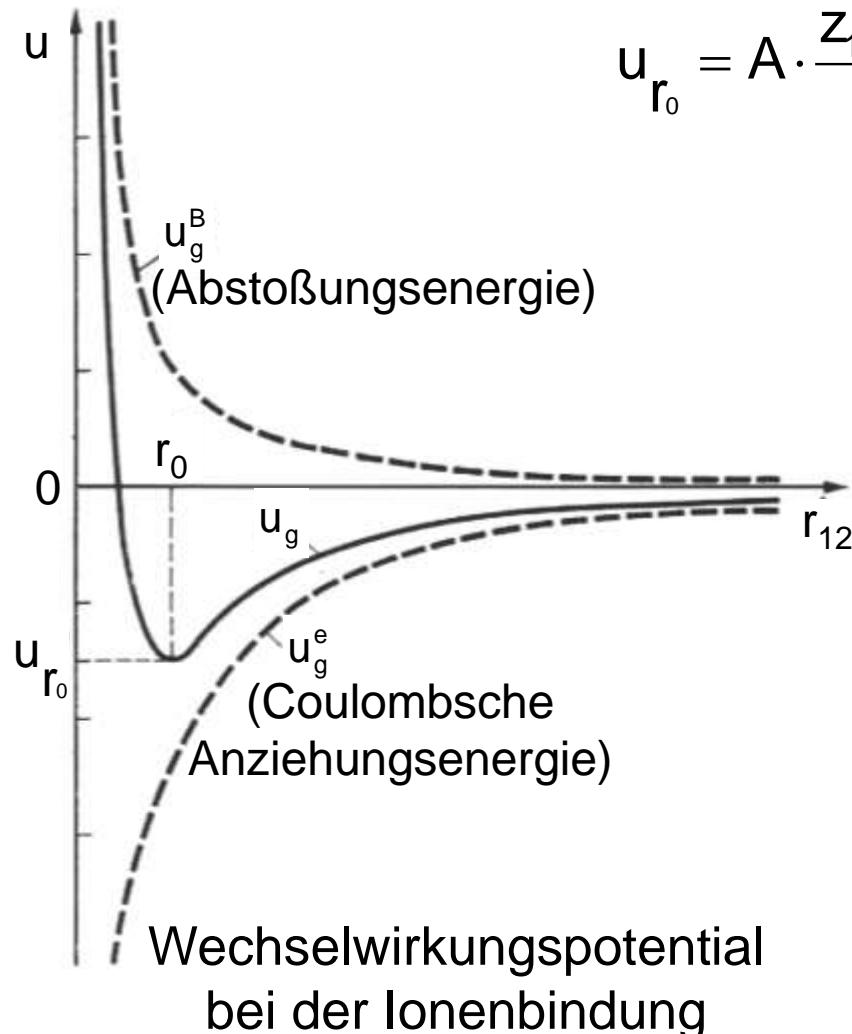
Madelung –Konstante:

$$A_{\text{NaCl}} = \left(6 - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \frac{6}{\sqrt{4}} + \frac{24}{\sqrt{5}} - \dots \right) = 1,748$$

Aus dem Potential eines Ions im Kristall $u_g = A \cdot \frac{z_1 z_2 e^2}{r_{12}} + B \cdot \exp(-\frac{r_{12}}{\rho})$

ergibt sich für den Gleichgewichtsabstand $r_{12} = r_0$

$$u_{r_0} = A \cdot \frac{z_1 z_2 e^2}{r_0} \left(1 - \frac{\rho}{r_0}\right)$$



Um ein Mol eines Kristalls in die einzelnen Ionen zu zerlegen muss die **Gitterenergie** aufgewendet werden (N_L = Loschmidt-Zahl)

$$U_G = u_{r_0} \cdot N_L$$

Gitterenergien der Alkalimetallhalogenide [kJ/mol]

(1) Halogenid	(2) Abstand A – X (Å)	(3) Gitterenergie nach Gleichung (3.7)	(4) Gitterenergie berechnet nach verfeinerten Methoden	(5) beobachtete Gitter- energie	(6) Gitterenergie aus dem Born-Haber- Kreisprozeß
LiF	2,01	- 1063	- 1022	-	- 1022
LiCl	2,57	- 821	- 837	-	- 846
LiBr	2,75	- 770	- 791	-	- 804
LiJ	3,00	- 708	- 737	-	- 754
NaF	2,31	- 921	- 900	-	- 909
NaCl	2,81	- 762	- 770	- 758	- 775
NaBr	2,98	- 724	- 737	- 737	- 737
NaJ	3,23	- 666	- 687	- 695	- 695
KF	2,66	- 808	- 808	-	- 808
KCl	3,14	- 695	- 703	-	- 703
KBr	3,29	- 662	- 674	- 670	- 674
KJ	3,53	- 620	- 636	- 645	- 641
RbF	2,82	- 766	- 766	-	- 775
RbCl	3,27	- 666	- 678	-	- 687
RbBr	3,43	- 636	- 653	- 632	- 662
RbJ	3,66	- 599	- 620	- 611	- 628
CsF	3,00	- 733	- 737	-	- 724
CsCl	3,56	- 628	- 641	-	- 662
CsBr	3,71	- 599	- 628	-	- 636
CsJ	3,95	- 565	- 599	- 595	- 607

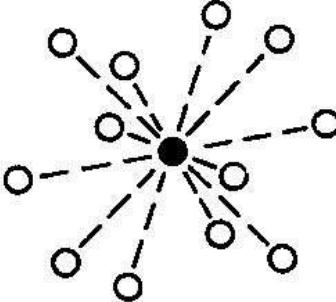
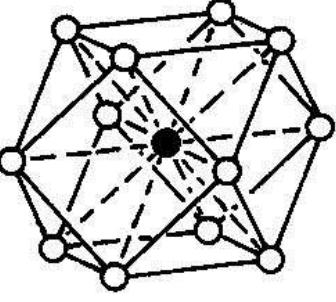
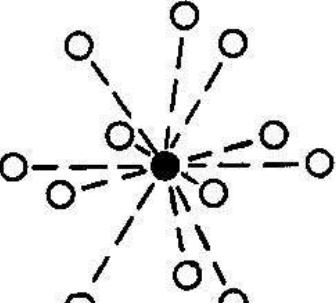
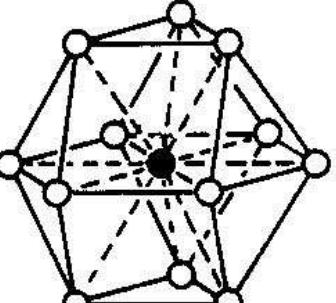
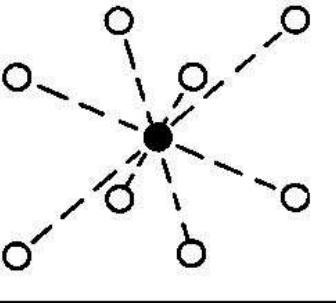
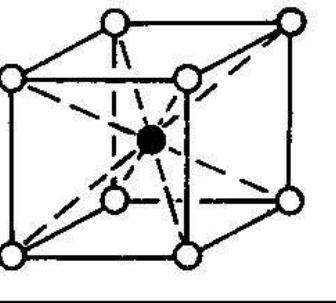
Paulingsche Regeln für Ionenkristalle

- (1) Für den geometrischen Aufbau einer *stabilen* Ionenstruktur wichtig
 - Koordinationspolyeder um jedes Kation mit dem Abstand
Kation – Anion = $r^+ + r^-$
 - Koordinationszahl wird durch Radienquotienten r^+/r^- bestimmt.
- (2) In einer *stabilen* Ionenstruktur wird die Summe der Stärke der elektrostatischen Bindungen durch die Anionenvalenz kompensiert.
- (3) Gemeinsame Kanten und vor allem gemeinsame Flächen von Anionenpolyedern setzen die Stabilität der Ionenstruktur herab. Dieser Effekt hat besondere Bedeutung für
 - große Kationenladung und kleine Koordinationszahl
 - Radienquotient r^+/r^- nahe bei der unteren Stabilitätsgrenze.
- (4) Enthält ein Kristall mehrere Kationen, so streben die Kationen mit hoher Ladung und kleiner Koordinationszahl danach, keine Polyederelemente gemeinsam zu haben.
- (5) Die Anzahl der verschiedenen Bauelemente eines Ionenkristalls ist im allgemeinen klein.

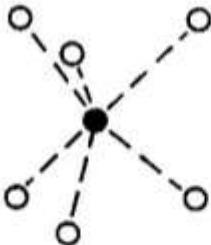
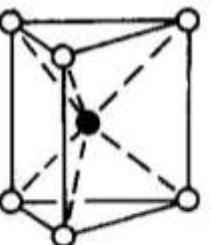
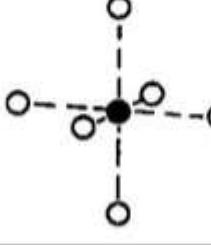
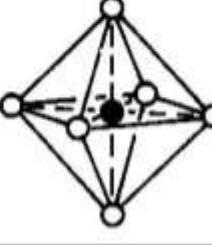
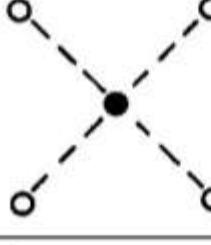
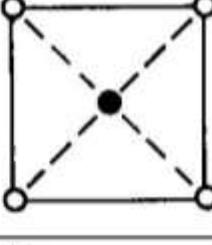
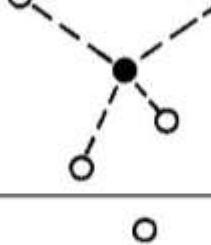
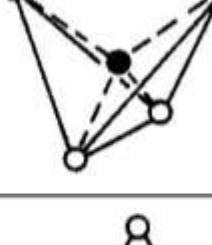
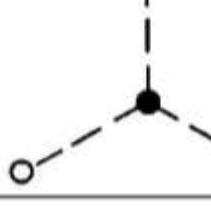
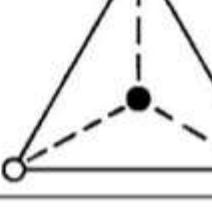
Grenzwerte der
Radienquotienten

r^+ / r^-

Beispiele

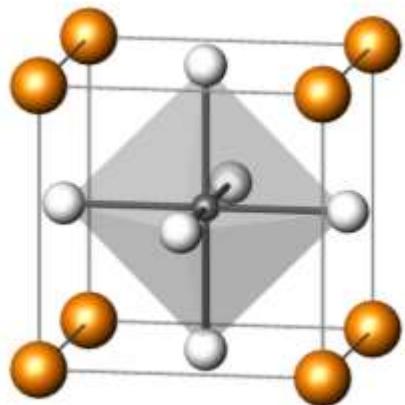
	Koordinations-Schema	Polyeder	
a) [12]		 Kubooktaeder	kubisch dichteste Kugel- packung (Cu, Ne usw.)
b)		 Disheptaeder	1
c) [8]		 Hexaeder	0,73 $\text{Cs}^{[8]}\text{Cl}$ $\text{Ca}^{[8]}\text{F}_2$

(hochsymmetrische) Koordinationspolyeder

d) [6]			trigonales Prisma	0,53	$\text{AlB}_2^{[6]}\text{b}$
e)			Oktaeder		$\text{Na}^{[6]\text{Cl}}$ $\text{Ti}^{[6]\text{O}_2}$ $\text{Pt}^{[6]\text{Cl}_6}^{2-}$
f) [4]			planare [4]- Koordination	0,41	$\text{Pt}^{[4]\text{Cl}_4}^{2-}$
g)			Tetraeder	0,23	$\text{Zn}^{[4]\text{S}}$ $\text{Si}^{[4]\text{O}_2}$ $\text{S}^{[4]\text{O}_4}^{2-}$
h) [3]			planare [3]- Koordination	0,15	$\text{C}^{[3]\text{O}_3}^{2-}$ $\text{N}^{[3]\text{O}_3}^{-}$

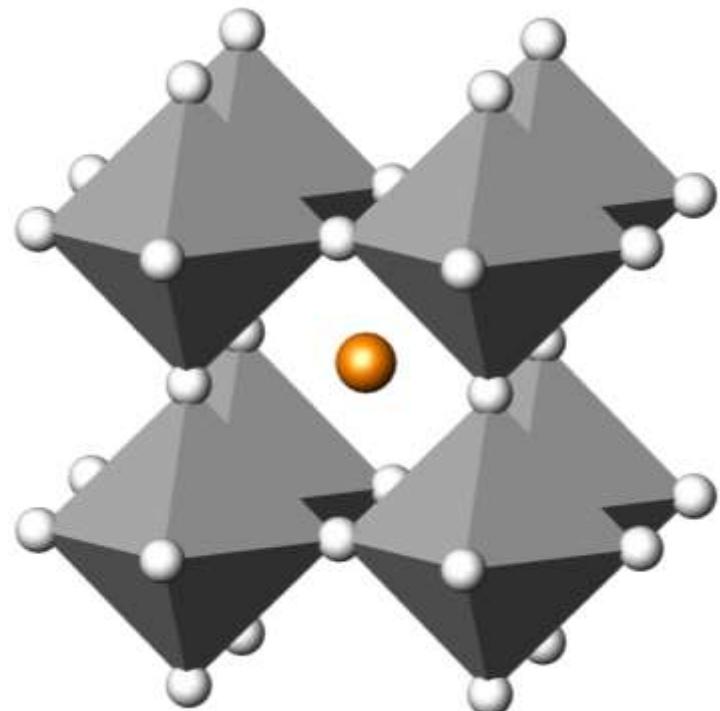
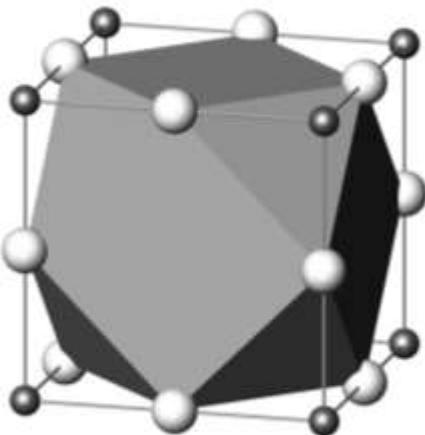
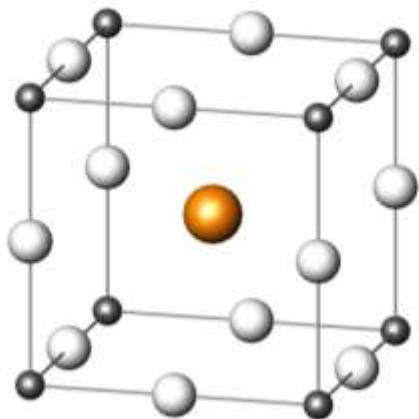
Paulingsche Regeln für Ionenkristalle

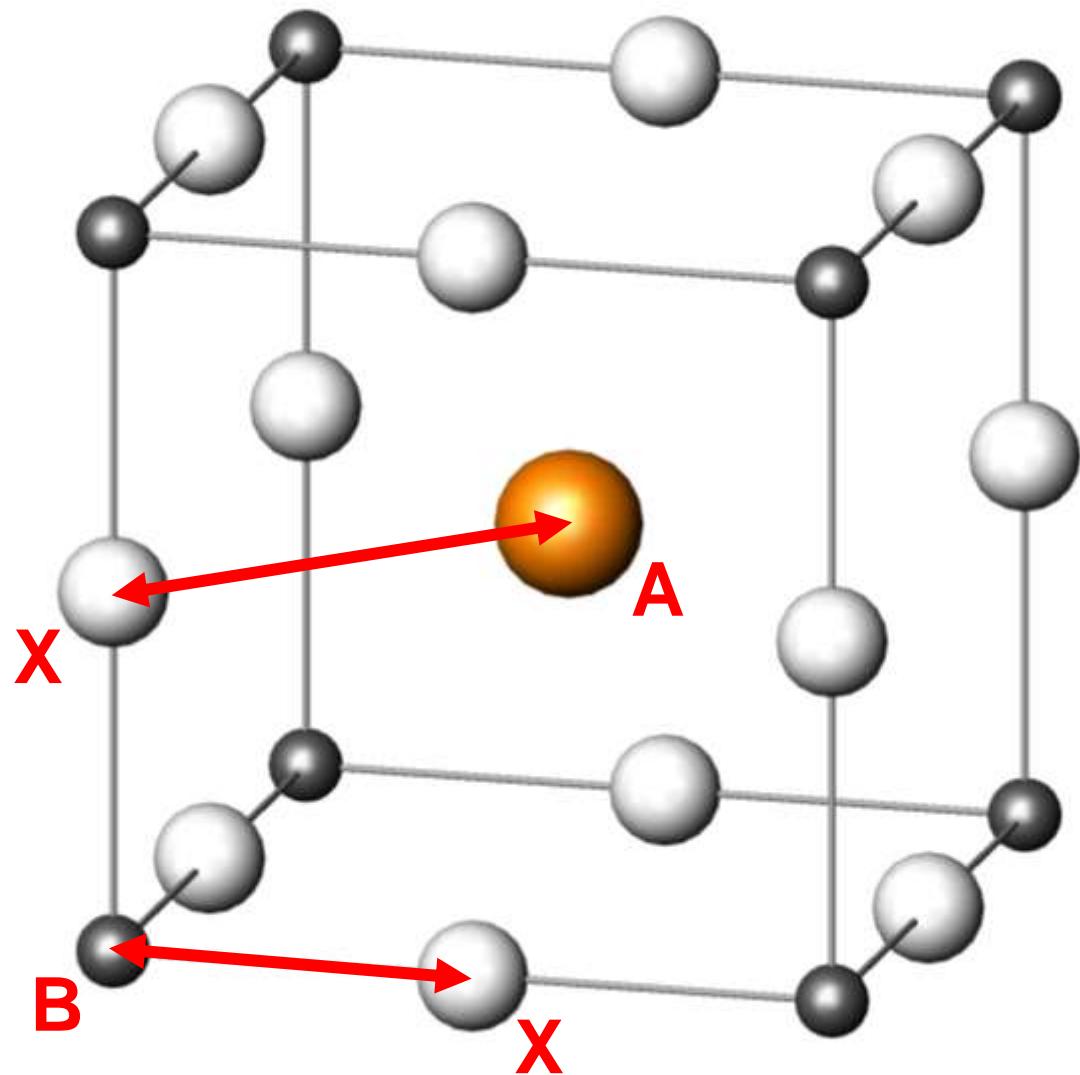
- (1) Für den geometrischen Aufbau einer *stabilen* Ionenstruktur wichtig
 - Koordinationspolyeder um jedes Kation mit dem Abstand
Kation – Anion = $r^+ + r^-$
 - Koordinationszahl wird durch Radienquotienten r^+/r^- bestimmt.
- (2) In einer *stabilen* Ionenstruktur wird die Summe der Stärke der elektrostatischen Bindungen durch die Anionenvalenz kompensiert.
- (3) Gemeinsame Kanten und vor allem gemeinsame Flächen von Anionenpolyedern setzen die Stabilität der Ionenstruktur herab. Dieser Effekt hat besondere Bedeutung für
 - große Kationenladung und kleine Koordinationszahl
 - Radienquotient r^+/r^- nahe bei der unteren Stabilitätsgrenze.
- (4) Enthält ein Kristall mehrere Kationen, so streben die Kationen mit hoher Ladung und kleiner Koordinationszahl danach, keine Polyederelemente gemeinsam zu haben.
- (5) Die Anzahl der verschiedenen Bauelemente eines Ionenkristalls ist im allgemeinen klein.



Perowskitstruktur

CaTiO_3 $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$





Perowskitstruktur

CaTiO_3 $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$

allgemeine Formel:
 ABX_3

Die stabile Ionenstruktur ist diejenige, deren Ionenanordnung die kleinste potentielle (Gitter-) Energie besitzt. Die Ionen sind von entgegengesetzt geladenen Nachbarn so umgeben, dass die elektrische Ladung örtlich neutralisiert wird.

Beispiel: **Perowskitstruktur ABX_3** (Mineral CaTiO_3)

Das größere Kation besetzt die Position höherer Koordination:

$r(\text{Ca}^{2+}) = 0.99 \text{ \AA}$; 12er Koordination (Kuboktaeder);

das kleinere Kation $r(\text{Ti}^{4+}) = 0.68 \text{ \AA}$; 6er Koordination (Oktaeder).

Ideale Struktur
(alle Ionenkugeln berühren sich):

$$\underbrace{r_A + r_X}_{\sqrt{2}a/2} = \sqrt{2} \underbrace{(r_B + r_X)}_{a/2}$$

Die Perowskitstruktur hat einen Stabilitätsbereich für

$$r_A + r_X = t\sqrt{2}(r_B + r_X)$$

(mit Toleranzfaktor t nach Goldschmidt: $0.75 < t < 1.0$)

Ein Kation A^{+ze} wird von n Anionen X umgeben (Koordinationszahl n)

⇒ Bindung A – X hat elektrostatische **Bindungsstärke z/n**

Bindungsstärken im Perowskit $Ca^{2+}Ti^{4+}O_3$:

$$Ca - O \rightarrow 1/6 \text{ und } Ti - O \rightarrow 2/3$$

Jedes Sauerstoff-Anion hat 4 Ca^{2+} und 2 Ti^{4+} Nachbarn. Damit berechnet sich die Anionenladung (lokale Ladungskompensation):

$$4 \cdot 1/6 + 2 \cdot 2/3 = |-2| \Rightarrow O^{2-}$$

Paulingsche Regeln für Ionenkristalle

- (1) Für den geometrischen Aufbau einer *stabilen* Ionenstruktur wichtig
 - Koordinationspolyeder um jedes Kation mit dem Abstand
Kation – Anion = $r^+ + r^-$
 - Koordinationszahl wird durch Radienquotienten r^+/r^- bestimmt.
- (2) In einer *stabilen* Ionenstruktur wird die Summe der Stärke der elektrostatischen Bindungen durch die Anionenvalenz kompensiert.
- (3) Gemeinsame Kanten und vor allem gemeinsame Flächen von Anionenpolyedern setzen die Stabilität der Ionenstruktur herab.
Dieser Effekt hat besondere Bedeutung für
 - große Kationenladungen und kleine Koordinationszahlen
 - Radienquotient r^+/r^- nahe bei der unteren Stabilitätsgrenze.
- (4) Enthält ein Kristall mehrere Kationen, so streben die Kationen mit hoher Ladung und kleiner Koordinationszahl danach, keine Polyederelemente gemeinsam zu haben.
- (5) Die Anzahl der verschiedenen Bauelemente eines Ionenkristalls ist im allgemeinen klein.

Bindungsarten und damit verbundene strukturelle und physikalische Eigenschaften

Eigenschaft	Ionenbindung	Atombindung = kovalente Bindung	Metallbindung	Van-der-Waals Bindung
strukturell	nicht gerichtet; Strukturen mit hoher Koordination	räumlich gerichtet; Strukturen mit niedriger Koordination und Dichte	nicht gerichtet; Strukturen mit hoher Koordination und Dichte	formal entsprechend der Metallbindung
mechanisch	starke Bindung ↔ harte Kristalle	starke Bindung ↔ harte Kristalle	unterschiedliche Bindungsstärken; Duktilität	schwache Bindung ↔ weiche Kristalle
thermisch	kleine Ausdehnungskoeffizienten; hoher Schmelzpunkt ; Ionen in der Schmelze	kleine Ausdehnungskoeffizienten; hoher Schmelzpunkt ; Moleküle in der Schmelze	unterschiedliche Schmelzpunkte	niedriger Schmelzpunkt; große Ausdehnungskoeffizienten
elektrisch	mäßige Isolatoren; Ionenleitung	Isolatoren	Leitung durch Elektronen	Isolatoren
optisch	Absorption hängt von den Ionen ab; häufig transparent für sichtbares Licht	hoher Brechungsindex	metallischer Glanz; undurchsichtig	Eigenschaften entsprechen denen der Moleküle

Inhaltsverzeichnis

Kristallchemie und Kristallstruktur

Einführung

Bausteine von Kristallstrukturen: Atome, Ionen, Moleküle .

Einfache Kristallstrukturen nach Bindungstypen

Dichteste Kugelpackungen

Packungsdichte, Lücken

Chemische Bindung und Kristallstrukturen

Periodensystem, Elektronenkonfiguration, Elektronegativität und Chemische Bindung

Kristalle mit Ionenbindung

Strukturen einiger wichtiger Ionenkristalle

Ionenradien, Radienquotienten und Koordinationspolyeder

Gitterenergie von Ionenkristallen

Paulingsche Regeln für Ionenkristalle

Kristalle mit kovalenter Bindung

Elektronenzustände im freien Atom

Gerichtete Bindungen, σ - und π -Bindungen, Resonanz, Hybridisierung,

Schwach gebundene Kristalle:

Van-der-Waals- und Wasserstoffbrücken-Bindungen in Kristallen

Bindungsarten und damit verbundene strukturelle und physikalische Eigenschaften

Eigenschaft	Ionenbindung	Atombindung = kovalente Bindung	Metallbindung	Van-der-Waals Bindung
strukturell	nicht gerichtet; Strukturen mit hoher Koordination	räumlich gerichtet; Strukturen mit niedriger Koordination und Dichte	nicht gerichtet; Strukturen mit hoher Koordi- nation und Dichte	formal entsprechend der Metallbindung
mechanisch	starke Bindung \Leftrightarrow harte Kristalle	starke Bindung \Leftrightarrow harte Kristalle	unterschiedliche Bindungsstärken; Duktilität	schwache Bindung \Leftrightarrow weiche Kristalle
thermisch	kleine Ausdeh- nungskoeffizienten; hoher Schmelzpkt ; Ionen in der Schmelze	kleine Ausdeh- nungskoeffizienten; hoher Schmelzpunkt ; Moleküle in der Schmelze	unterschiedliche Schmelzpunkte	niedriger Schmelzpunkt; große Ausdeh- nungskoeffizienten
elektrisch	mäßige Isolatoren; Ionenleitung	Isolatoren	Leitung durch Elektronen	Isolatoren
optisch	Absorption hängt von den Ionen ab; häufig transparent für sichtbares Licht	hoher Brechungsindex	metallischer Glanz; undurchsichtig	Eigenschaften entsprechen denen der Moleküle

Atombindung - Kovalente Bindung - Elektronenpaarbindung

Starke gerichtete Bindungen A – B mit Bindungselektronen, die beiden

Bindungspartnern A und B gleichzeitig angehören

⇒ virtuell erreichen die Bindungspartner jeweils eine stabile
Elektronenkonfiguration z. B. der Edelgase

Koordinationszahl \leftrightarrow Valenz (Wertigkeit) der Atome

Richtung der Bindungen \leftrightarrow Lokalisierung der Bindungselektronen

Valenzbindungs(VB)-Theorie:

Elektronenwellenfunktion des Gesamtsystems \rightarrow partielle Überlagerung der
Wellenfunktionen der Atome A und B (Überlappung der Orbitale)

für die Bindung: nur unabgesättigte Orbitale (besetzt mit jeweils 1 e⁻)
kovalente Bindung \rightarrow Elektronenpaarbildung

Pauli-Prinzip:

jedes Orbital kann von max. 2 e⁻ mit antiparallelem Spin besetzt werden

Maß für die Bindungsstärke:

Überlappungsintegral der Elektronenwellenfunktion $S = \int \Psi_A \Psi_B dt$

Elektronenkonfigurationen der Elemente im Grundzustand

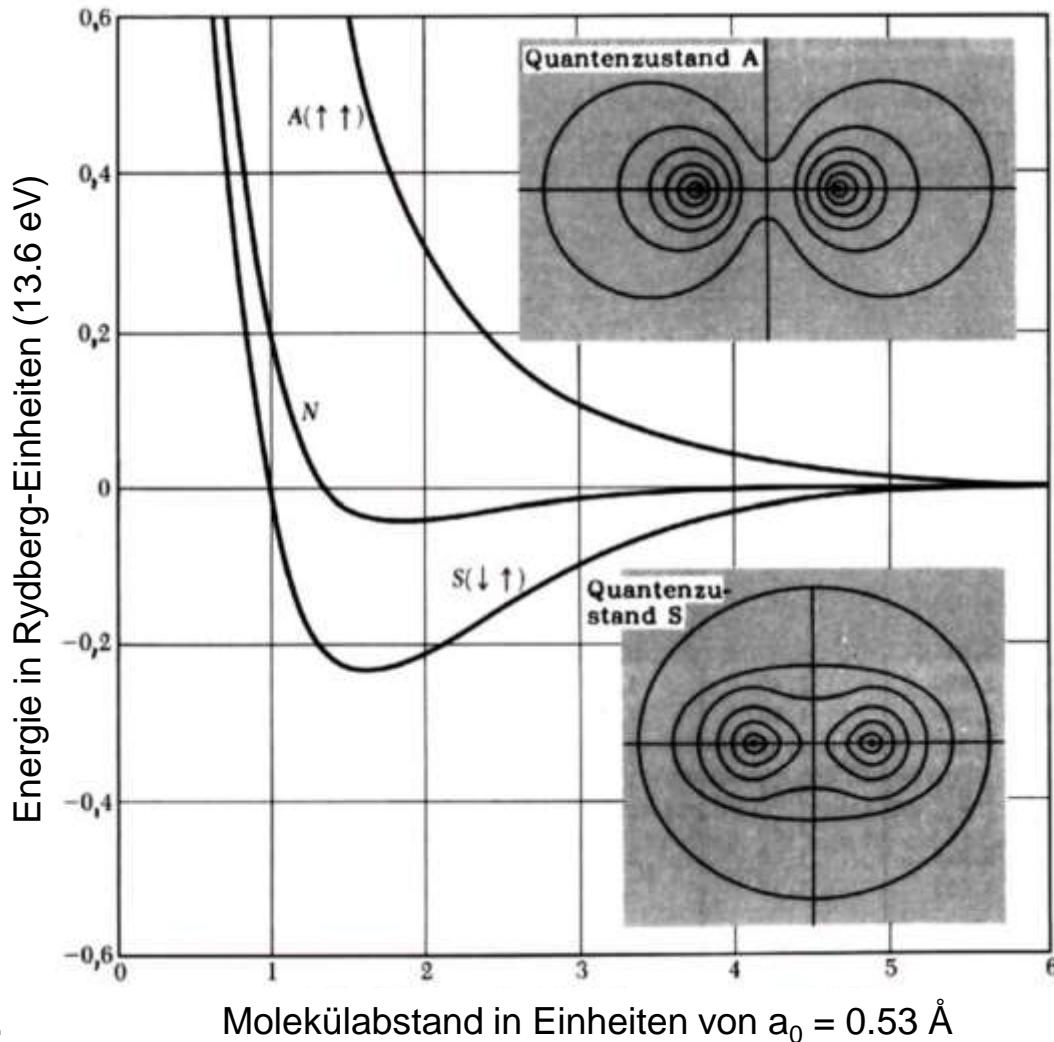
Periode, Element und Ordnungszahl	K	L	M	N Schalen	O	P	Q
	1s	2s 2p	3s 3p 3d	4s 4p 4d 4f	5s 5p 5d 5f	6s 6p 6d	7s
1 ● H 1	1						
He	2	2					
2 Li 3	2	1					
Be	4	2	2				
B	5	2	2 1				
● C	6	2	2 2				
N	7	2	2 3				
O	8	2	2 4				
F	9	2	2 5				
Ne	10	2	2 6				
3 Na 11	2	2 6	1				
Mg	12	2	2 6	2			
Al	13	2	2 6	2 1			
Si	14	2	2 6	2 2			
P	15	2	2 6	2 3			
S	16	2	2 6	2 4			
Cl	17	2	2 6	2 5			
Ar	18	2	2 6	2 6			

Wasserstoff besitzt die Elektronenkonfiguration
 $1s^1$

Kohlenstoff besitzt die Elektronenkonfiguration
 $1s^2 2s^2 2p^2 = [\text{He}] 2s^2 2p^2$

stabile Elektronenkonfigurationen
 der Edelgase

Beispiel: Wasserstoffmolekül $H_2 \rightarrow 1s^1 + 1s^1 \Rightarrow s-s$ Bindung



Energie des H_2 Moleküls:

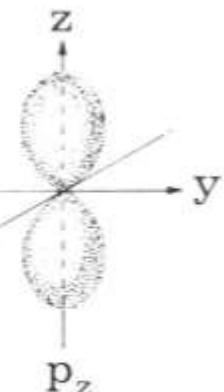
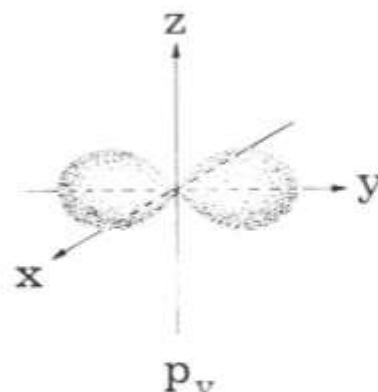
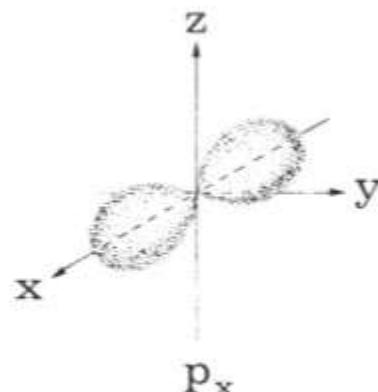
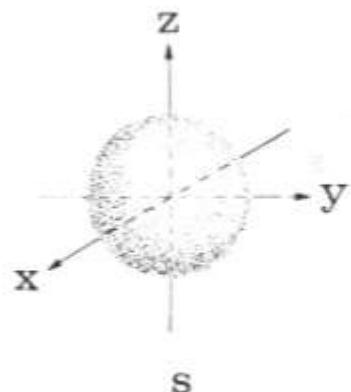
Molekülabstand in Einheiten von $a_0 = 0.53 \text{ \AA}$

N → klassische Rechnung mit den Ladungsdichten der freien Atome

A → Elektronen mit parallelem Spin (antibindend)

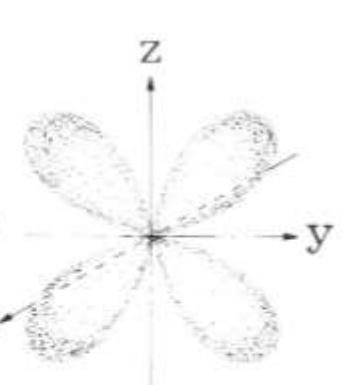
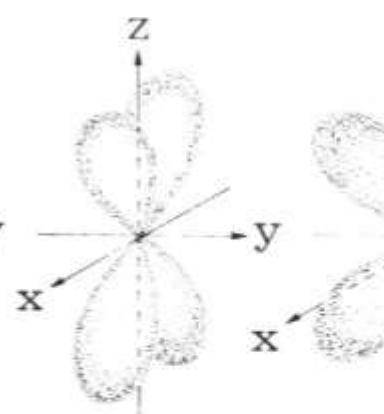
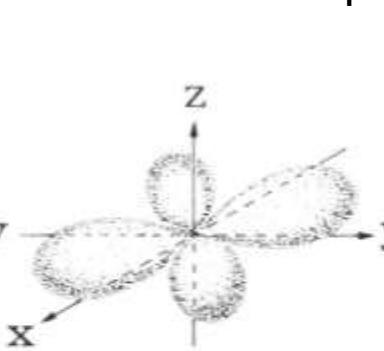
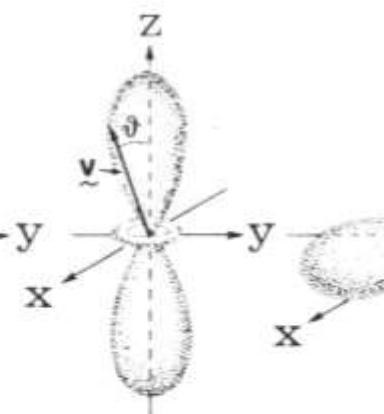
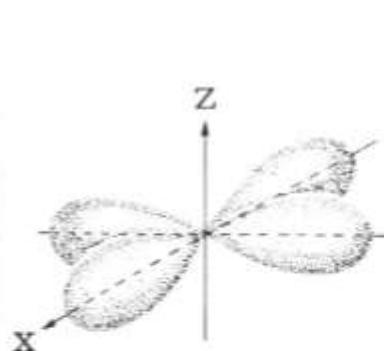
S → Elektronen mit antiparallelem Spin (bindend – Pauli-Prinzip))

Aufenthaltswahrscheinlichkeit der einzelnen Elektronenzustände (Orbitale)



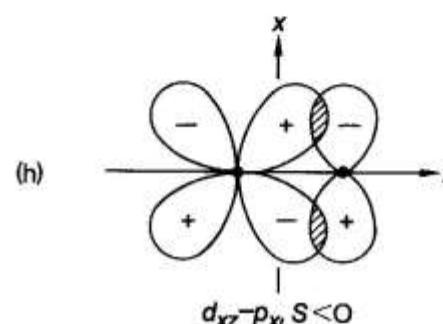
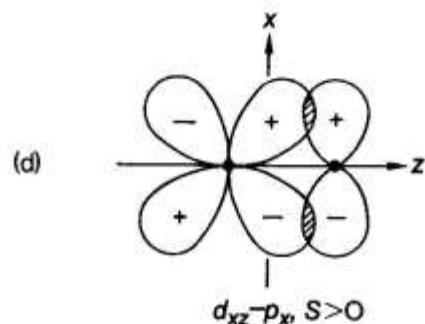
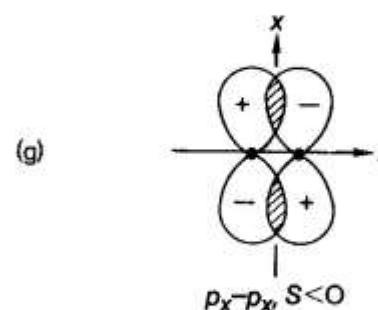
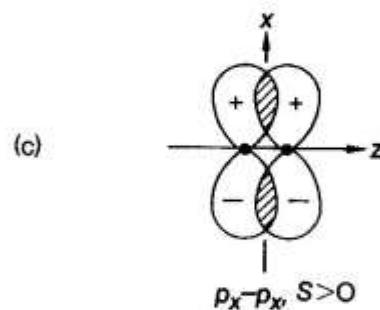
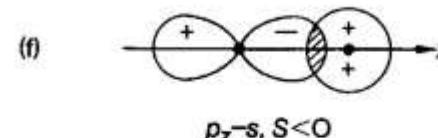
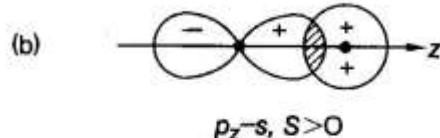
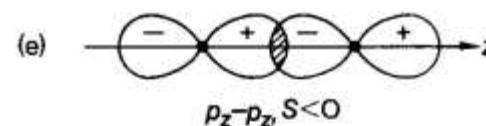
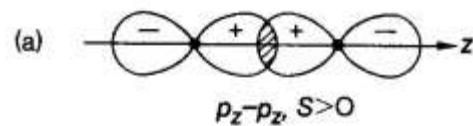
└ s-Elektronen ┘

└ p-Elektronen ┘



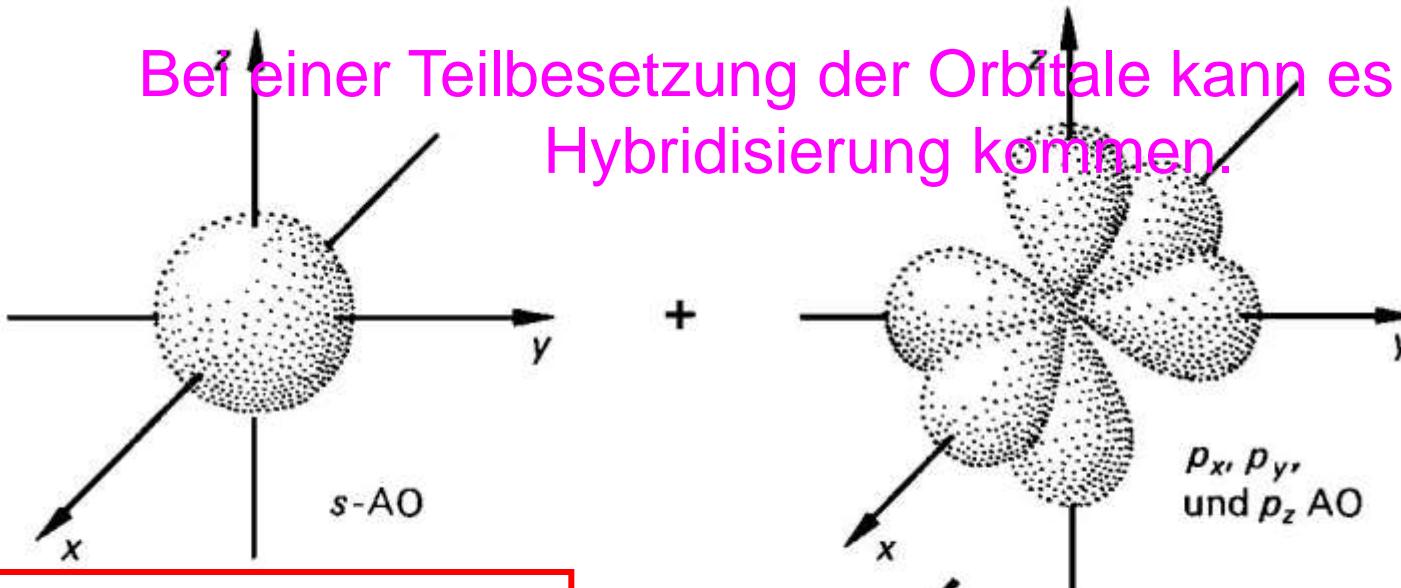
└ d-Elektronen ┘

Kovalente Bindung (Atombindung, Elektronenpaarbindung)



Wichtige bindende ($S < 0$) und antibindende ($S > 0$) Überlappungen
von Atomorbitalen (S: Überlappungsintegral)

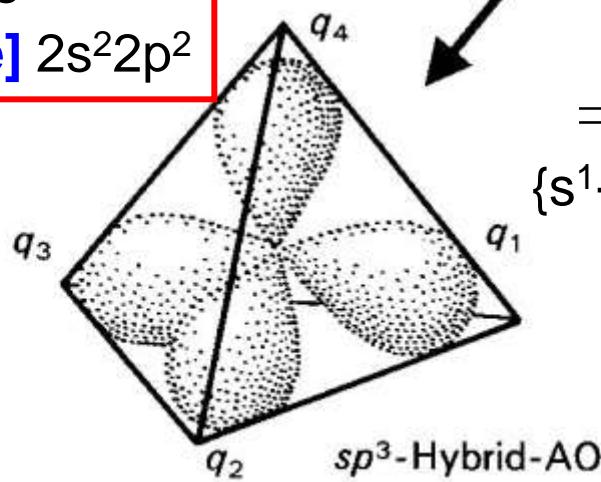
Bei einer Teilbesetzung der Orbitale kann es zu einer Hybridisierung kommen.



Kohlenstoff besitzt die Elektronenkonfiguration $1s^2 2s^2 2p^2 = [\text{He}] 2s^2 2p^2$

aus den Elektronenzuständen (atomic orbitals) $2s^2 + 2p^2$

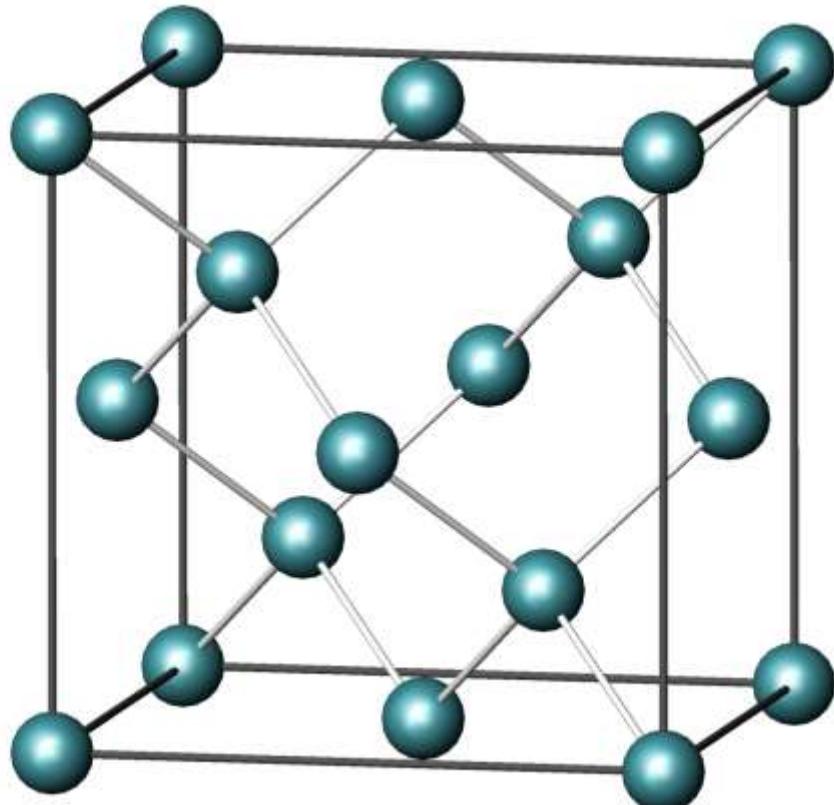
\Rightarrow energieerhöhter Valenzzustand
 $\{s^1 + p_x^1 + p_y^1 + p_z^1\} = \text{sp}^3\text{-Hybridisierung}$



Beispiel: C - $1s^2, 2s^2, 2p^2$
(4 Elektronen in der L-Schale)

$\Rightarrow \{2s^1 + 2p_x^1 + 2p_y^1 + 2p_z^1\}$
sp³-Hybridisierung im Diamant

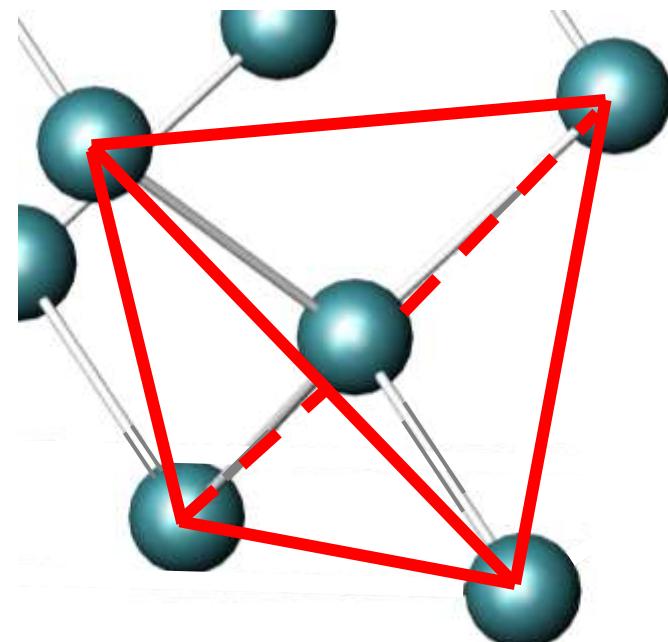
Diamant: jedes C hat 4 C Nachbarn in tetraedrischer Koordination



Diamantstruktur

Kohlenstoff, Silicium und Germanium kristallisieren in der Diamantstruktur, kubisch $Fd\bar{3}m$.

Darin sind alle C-Atome tetraedrisch von 4 C-Nachbarn umgeben.



sp² - Hybridisierung:

Elektronenkonfiguration von Bor → B - 1s², 2s², 2p¹ (3 e⁻ in der L-Schale)

⇒ energieerhöhter Valenzzustand: {s¹+p_x¹+p_y¹+0}

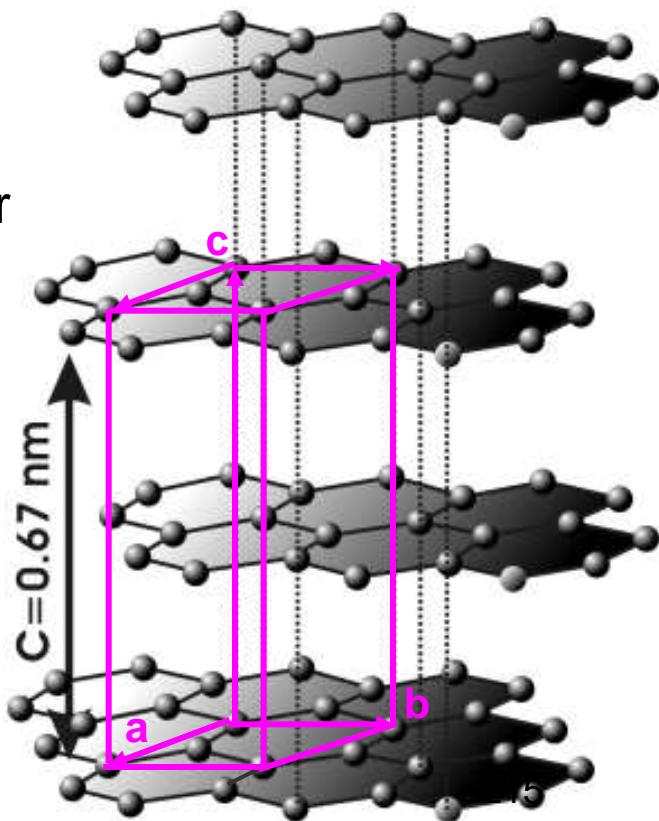
Hybridorbitale sp² liegen in einer Ebene, gerichtet nach den Ecken eines gleichseitigen Dreiecks.

Beispiel:

sp²-Hybridisierung von C im Graphit (2H)

⇒ das p_z¹ Orbital nimmt nicht an der Bindung teil;
quasifreie e⁻ führen zu einer elektrischen Leitfähigkeit
|| zu den Graphit-Schichten

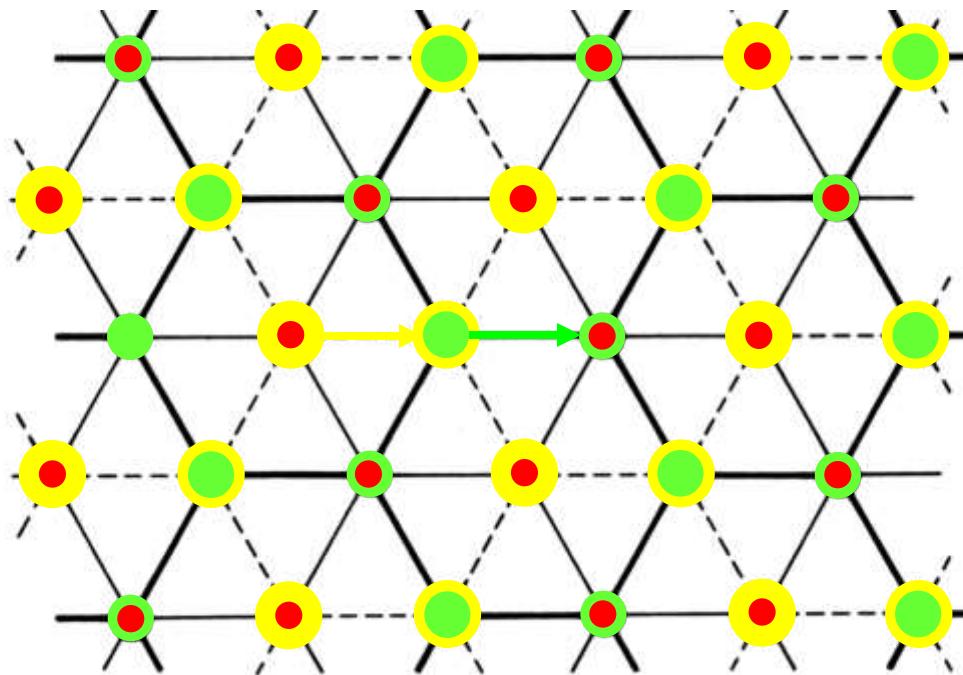
hexagonale Kristallstruktur von Graphit



Polytypie:

Verschiedene Strukturen, die aus gleichen Baueinheiten und nach gleichem Prinzip aufgebaut sind

- Polytypie tritt vor allem bei Schichtstrukturen auf z. B. Stapelvarianten ...ABAB... (Graphit 2H) und ...ABCABCABC... (Graphit 3R)



Graphit 3R rhomboedrische Raumgruppe $\bar{R}\bar{3}m$,
Stapelfolge ...ABCABCABC...

Graphit

Kohlenstoffatome in Honigwaben-Anordnung:

jedes C-Atom hat in einer Ebene 3
C-Nachbarn

Graphit 2H mit der Stapelfolge
...ABABABA...

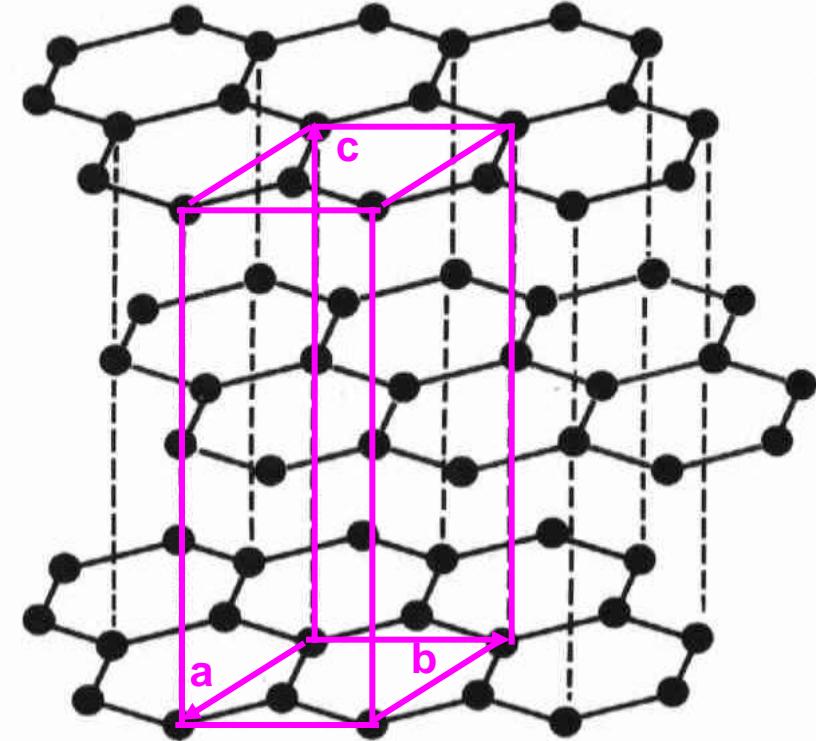
hexagonale Elementarzelle

Raumgruppe: P6₃/mmc

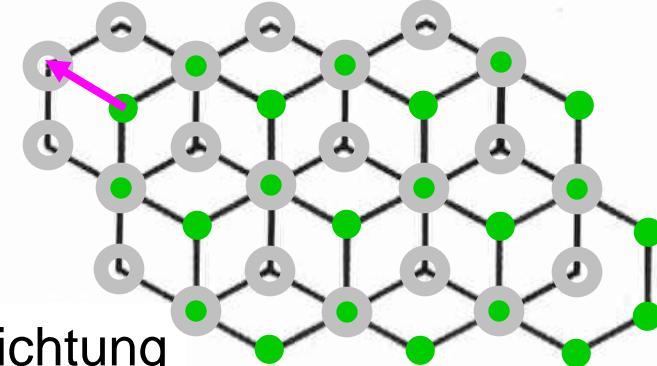
Gitterkonstanten:

a = 2.464(2) Å, c = 6.711(4) Å

ABABA Stapelfolge der Schichten



perspektivische Darstellung



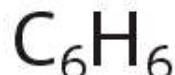
Draufsicht in c-Richtung

C in einer Schicht

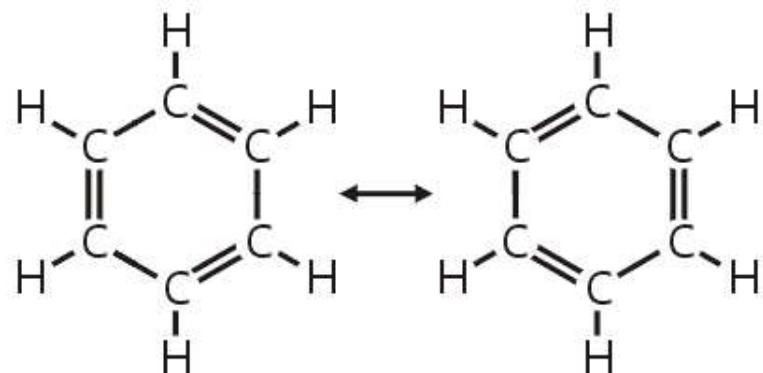
C-Schicht dagegen verschoben

Beispiel:

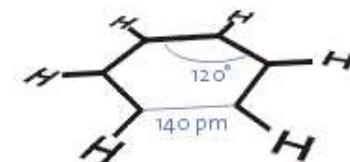
sp²-Hybridisierung von C im Benzolmolekül



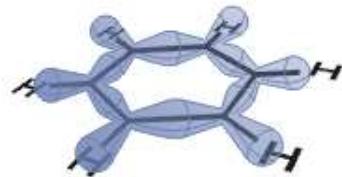
Benzol
Summenformel



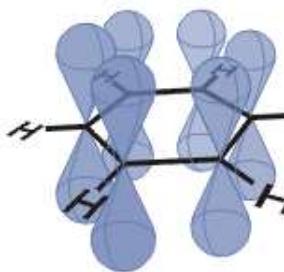
Benzol
Kekulé-Strukturformel
(Mesomerie)



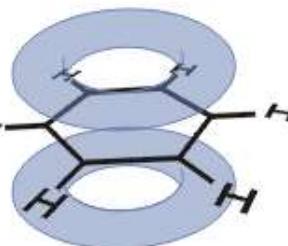
Benzol
planares Hexagon
Kantenlänge 140 pm



Benzol
σ-Bindungen mit hybridisierten sp²-Orbitalen



Benzol
6 p_z-Orbitale



Benzol
delokalisierte
π-Orbitalwolke



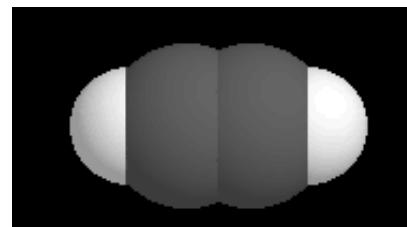
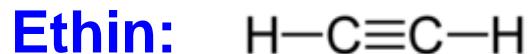
Benzolring,
vereinfachte
Darstellung

sp - Hybridisierung:

Elektronenkonfiguration von Beryllium → Be - 1s², 2s²
(2 e⁻ in der L-Schale, im Grundzustand keine ungepaarten e⁻)
⇒ energieerhöhter Valenzzustand: {s¹+p_x¹+0+0}

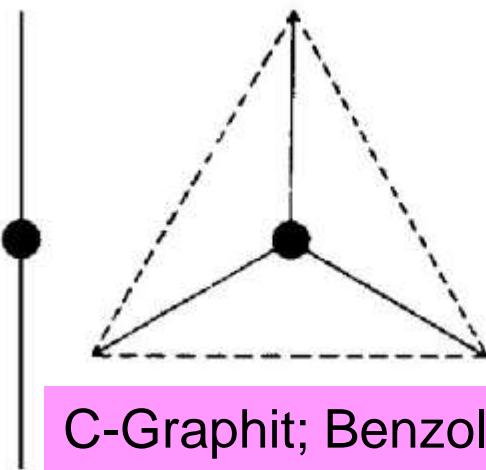
Hybridorbitale sp sind linear angeordnet und entgegengesetzt gerichtet.

Beispiel: **sp-Hybridisierung von C in der σ-Bindung von Acetylen C₂H₂**
1s² 2s² 2p² ⇒ zusätzliche π-Bindungen durch die p_y¹ und p_z¹ Orbitale:
Kohlenstoff-3fach-Bindung



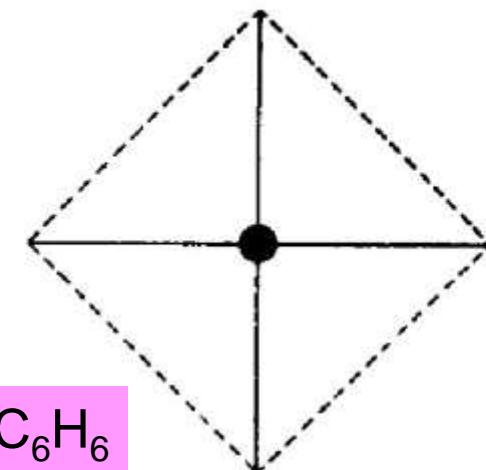
(Kalottenmodell)

Anordnung der Bindungen für wichtige Hybridorbitale

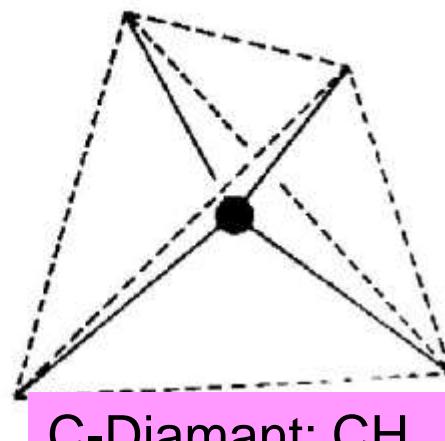


(a) sp

C-Graphit; Benzol: C_6H_6



(b) sp^2



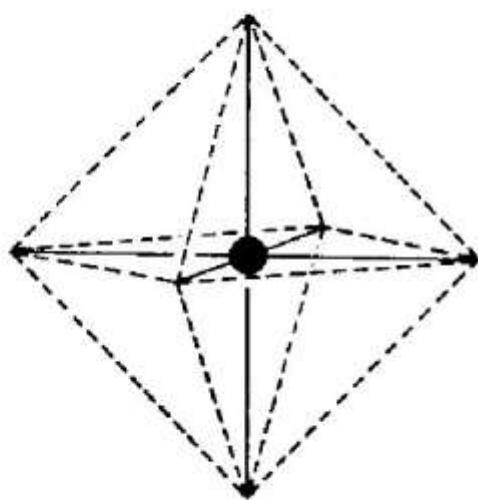
(c) dsp^2

C-Diamant; CH_4

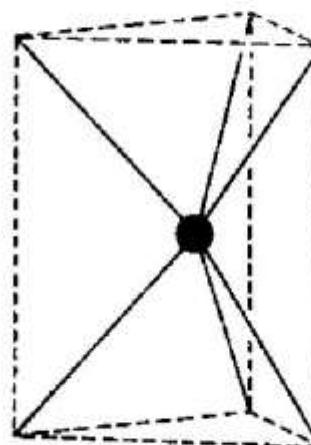
(d) sp^3

Acetylen:

C_2H_2



(e) $d^2 sp^3$ und $sp^3 d^2$



(f) $d^4 sp$

Wechselwirkungs-Radien in kovalenten Bindungen [Å] (Mehrfachbindungen mit σ - und π -Charakter aufgrund von Hybridisierungen)

(a) Normal-Radien

	H	C	N	O	F
Einfachbindung	0,30	0,77	0,74	0,74	0,72
Doppelbindung	—	0,67	0,62	0,62	—
Dreifachbindung	—	0,60	0,55	—	—
	Si	P	S	Cl	
Einfachbindung	1,17	1,10	1,04	0,99	
Doppelbindung	1,07	1,00	0,94	—	
Dreifachbindung	1,00	0,93	—	—	
	Ge	As	Se	Br	
Einfachbindung	1,22	1,21	1,17	1,14	
Doppelbindung	1,12	1,11	1,07	—	
	Sn	Sb	Te	J	
Einfachbindung	1,40	1,41	1,37	1,33	
Doppelbindung	1,30	1,31	1,27	—	

Mittlere Bindungsenergien [kJ/mol] von wichtigen Kohlenstoff- und Silizium-Bindungen

Bindung	X = C	X = Si
X – X	346	222
X – O	358	452
X – H	413	318

Die sehr große Stärke der Si – O Bindung



Bedeutung der Silikate in der Erdkruste

Elektronegativität (nach Pauling):

Versuch Anteile von kovalenter und ionischer Bindung zu quantifizieren

Bindungsenergie einer Atombindung A – B wird gleich dem geometrischen Mittel der Bindungsenergien von A – A und B – B gesetzt:

$$\frac{U_{A-A} + U_{B-B}}{2} = U_{A-B} \quad (\text{Bindung A-B unpolär})$$

Wenn Bindung A – B polar \Rightarrow Abweichung:

ionisch-kovalente Resonanzenergie $\Delta_{A-B} \propto (x_A - x_B)^2$

mit der Differenz der Elektronegativitäten $(x_A - x_B)$

Elektronegativitäten der Elemente nach Pauling

Die relativen Werte sind auf den Wert 4,0 für das elektronegativste Element Fluor normiert (willkürlich)

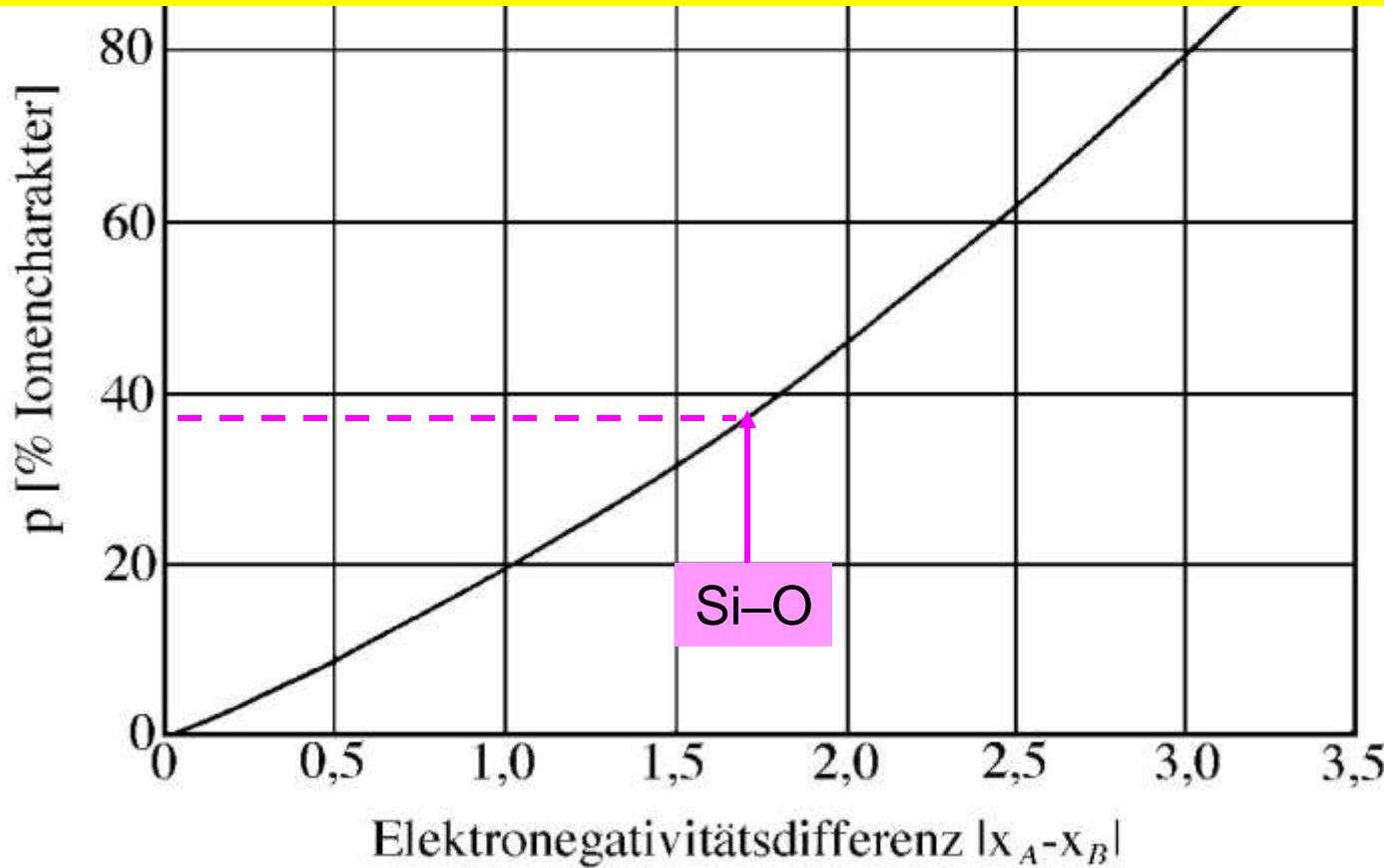
Die Lanthanoide und Actinoide

Ce-Lu Th Pa U Np-No

1,1-1,2 1,3 1,5 1,7 1,3

Ionenbindungscharakter p einer Bindung A-B als Funktion der Elektronegativitätsdifferenz $|x_A - x_B|$

Für Si($x_{Si} = 1.8$) – O($x_O = 3.5$): $p = 16|3.5 - 1.8| + 3,5|3.5 - 1.8|^2 = 37.3$



Empirische Formel nach Pauling: $p = 16|x_A - x_B| + 3,5|x_A - x_B|^2$

Inhaltsverzeichnis

Kristallchemie und Kristallstruktur

Einführung

Bausteine von Kristallstrukturen: Atome, Ionen, Moleküle .

Einfache Kristallstrukturen nach Bindungstypen

Dichteste Kugelpackungen

Packungsdichte, Lücken

Chemische Bindung und Kristallstrukturen

Periodensystem, Elektronenkonfiguration, Elektronegativität und Chemische Bindung

Kristalle mit Ionenbindung

Strukturen einiger wichtiger Ionenkristalle

Ionenradien, Radienquotienten und Koordinationspolyeder

Gitterenergie von Ionenkristallen

Paulingsche Regeln für Ionenkristalle

Kristalle mit kovalenter Bindung

Elektronenzustände im freien Atom

Gerichtete Bindungen, σ - und π -Bindungen, Resonanz, Hybridisierung,

Schwach gebundene Kristalle:

Van-der-Waals- und Wasserstoffbrücken-Bindungen in Kristallen

Bindungsarten und damit verbundene strukturelle und physikalische Eigenschaften

Eigenschaft	Ionenbindung	Atombindung = kovalente Bindung	Metallbindung	Van-der-Waals Bindung
strukturell	nicht gerichtet; Strukturen mit hoher Koordination	räumlich gerichtet; Strukturen mit niedriger Koordination und Dichte	nicht gerichtet; Strukturen mit hoher Koordi- nation und Dichte	formal entsprechend der Metallbindung
mechanisch	starke Bindung \Leftrightarrow harte Kristalle	starke Bindung \Leftrightarrow harte Kristalle	unterschiedliche Bindungsstärken; Duktilität	schwache Bindung \Leftrightarrow weiche Kristalle
thermisch	kleine Ausdeh- nungskoeffizienten; hoher Schmelzpkt ; Ionen in der Schmelze	kleine Ausdeh- nungskoeffizienten; hoher Schmelzpunkt ; Moleküle in der Schmelze	unterschiedliche Schmelzpunkte	niedriger Schmelzpunkt; große Ausdeh- nungskoeffizienten
elektrisch	mäßige Isolatoren; Ionenleitung	Isolatoren	Leitung durch Elektronen	Isolatoren
optisch	Absorption hängt von den Ionen ab; häufig transparent für sichtbares Licht	hoher Brechungsindex	metallischer Glanz; undurchsichtig	Eigenschaften entsprechen denen der Moleküle

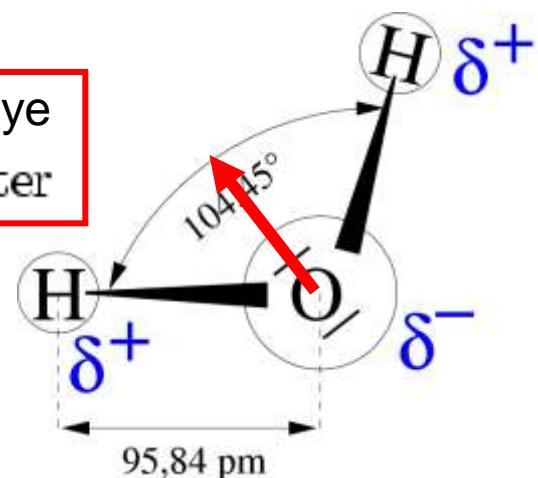
Van-der-Waals Bindung :

schwache Bindung zwischen **un geladenen Molekülen oder Edelgasatomen**,
beruht auch – wie die Ionenbindung auf Anziehung von gegensätzlichen
elektrischen Ladungen (Coulomb-Wechselwirkung)

- **Dipol-Dipol Wechselwirkung:**

Anziehungskräfte zwischen permanenten elektrischen Dipolen
(polare Moleküle wie H₂O)

Elektrisches Dipolmoment von H₂O: 1,844 Debye
 $[p] = 1 \text{ Debye} = 3,336 \cdot 10^{-30} \text{ Coulomb} \cdot \text{Meter}$



Van-der-Waals Bindungen sind etwa um einen Faktor 100 schwächer
als kovalente oder ionare Bindungen

Van-der-Waals Bindung :

schwache Bindung zwischen **un geladenen Molekülen oder Edelgasatomen**,
beruht auch – wie die Ionenbindung auf Anziehung von gegensätzlichen
elektrischen Ladungen (Coulomb-Wechselwirkung)

- **Dipol-Dipol Wechselwirkung:**

Anziehungskräfte zwischen permanenten elektrischen Dipolen
(polare Moleküle wie H₂O)

- **Dipol-induzierte Dipol Wechselwirkung (Induktionseffekt):**

Anziehungskräfte zwischen einem permanenten Dipol und einem durch
Polarisation der Elektronenverteilung induzierten Dipol

- **Induzierte Dipol-induzierte Dipol Wechselwirkung (Dispersionseffekt):**

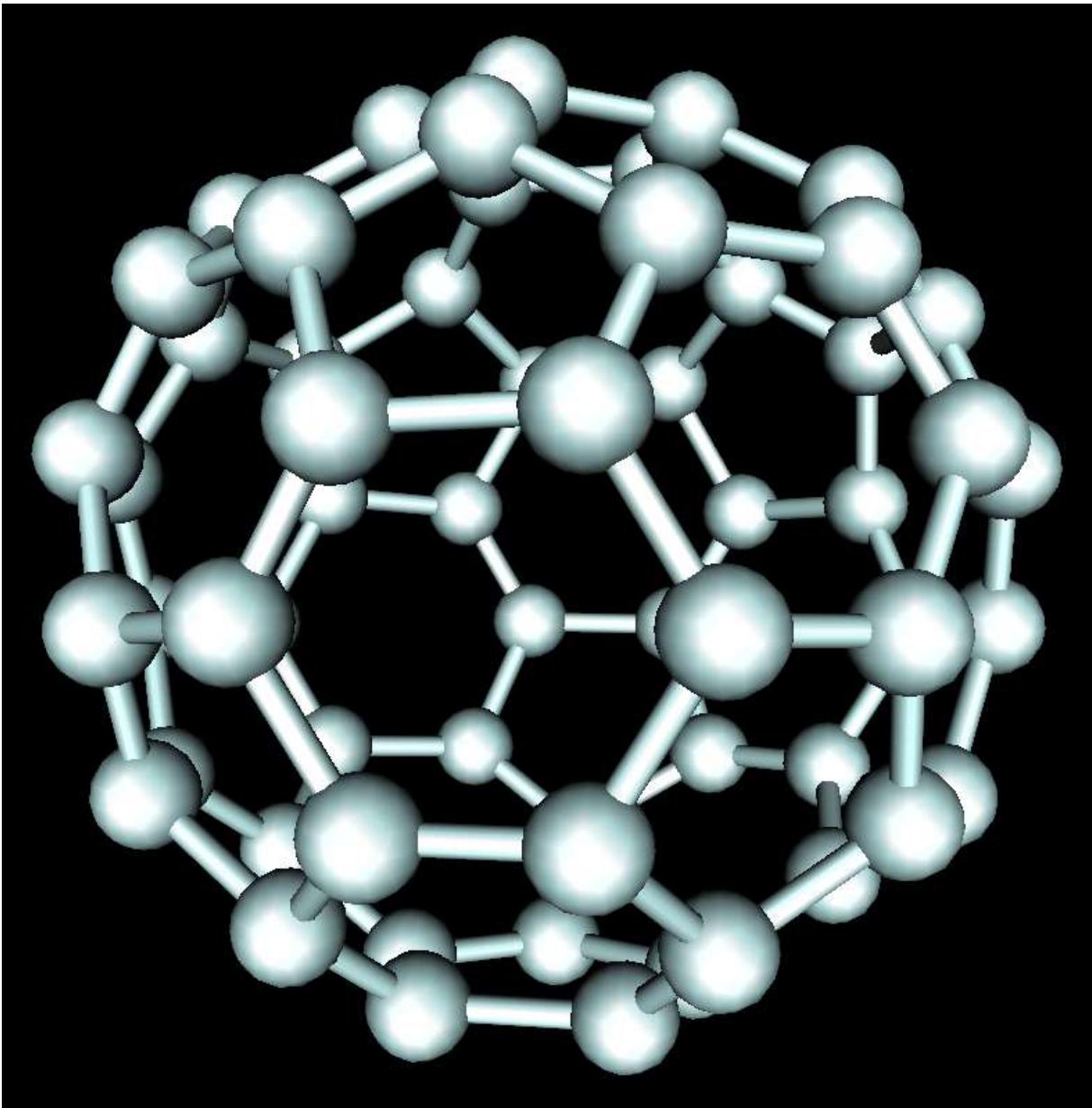
Anziehung zwischen Dipolen, die aufgrund von fluktuiierenden
Elektronendichteverteilungen temporär entstehen

Van-der-Waals Bindungen sind etwa um einen Faktor 100 schwächer
als kovalente oder ionare Bindungen

Wechselwirkungsradien von Van-der-Waals Bindungen [Å] (sehr viel größer als Atomradien!!)

N	1,5	O	1,4	H	1,2	Ne	1,6
P	1,9	S	1,85	F	1,35	Ar	1,9
As	2,0	Se	2,0	Cl	1,8	Kr	2,0
Sb	2,2	Te	2,2	Br	1,95	Xe	2,2
				J	2,15		

Fulleren C₆₀



Symmetrie der nicht-kristallographischen
Punktgruppe:

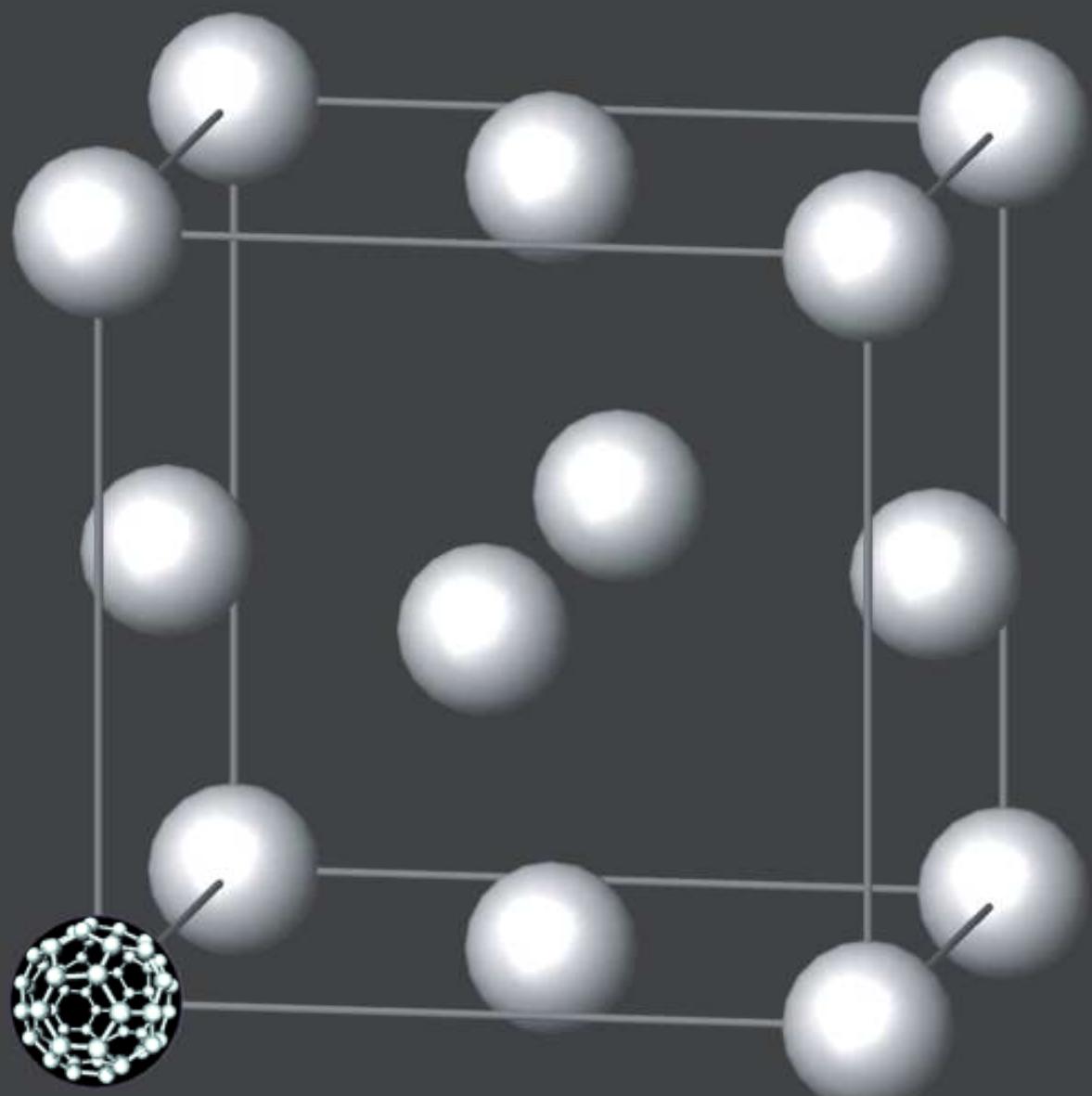
$$\frac{2}{m} \bar{3}\bar{5}$$

Blickrichtungen analog kubisch:
 $\langle 100 \rangle, \langle 111 \rangle, \langle 1\tau 0 \rangle$

(Ikosaedersymmetrie)

Pentagon-Dodekaeder
besteht aus 60 Ecken,
90 gleich langen Kanten,
20 Hexagonen und
12 Pentagonen

Durchmesser: 7,1 Å



232

Fullerenen C₆₀: Kristallstruktur bei Raumtemperatur Fm $\overline{3}m$; a = 14,17 Å

Bindungsarten und damit verbundene strukturelle und physikalische Eigenschaften

Eigenschaft	Ionenbindung	Atombindung = kovalente Bindung	Metallbindung	Van-der-Waals Bindung
strukturell	nicht gerichtet; Strukturen mit hoher Koordination	räumlich gerichtet; Strukturen mit niedriger Koordination und Dichte	nicht gerichtet; Strukturen mit hoher Koordi- nation und Dichte	formal entsprechend der Metallbindung
mechanisch	starke Bindung \Leftrightarrow harte Kristalle	starke Bindung \Leftrightarrow harte Kristalle	unterschiedliche Bindungsstärken; Duktilität	schwache Bindung \Leftrightarrow weiche Kristalle
thermisch	kleine Ausdeh- nungskoeffizienten; hoher Schmelzpkt ; Ionen in der Schmelze	kleine Ausdeh- nungskoeffizienten; hoher Schmelzpunkt ; Moleküle in der Schmelze	unterschiedliche Schmelzpunkte	niedriger Schmelzpunkt; große Ausdeh- nungskoeffizienten
elektrisch	mäßige Isolatoren; Ionenleitung	Isolatoren	Leitung durch Elektronen	Isolatoren
optisch	Absorption hängt von den Ionen ab; häufig transparent für sichtbares Licht	hoher Brechungsindex	metallischer Glanz; undurchsichtig	Eigenschaften entsprechen denen der Moleküle

Wasserstoffbrückenbindung

A – H ... B (normalerweise asymmetrisch)

schwache bis mittelstarke Bindung zwischen Molekülen
(organische und biologische Kristalle):

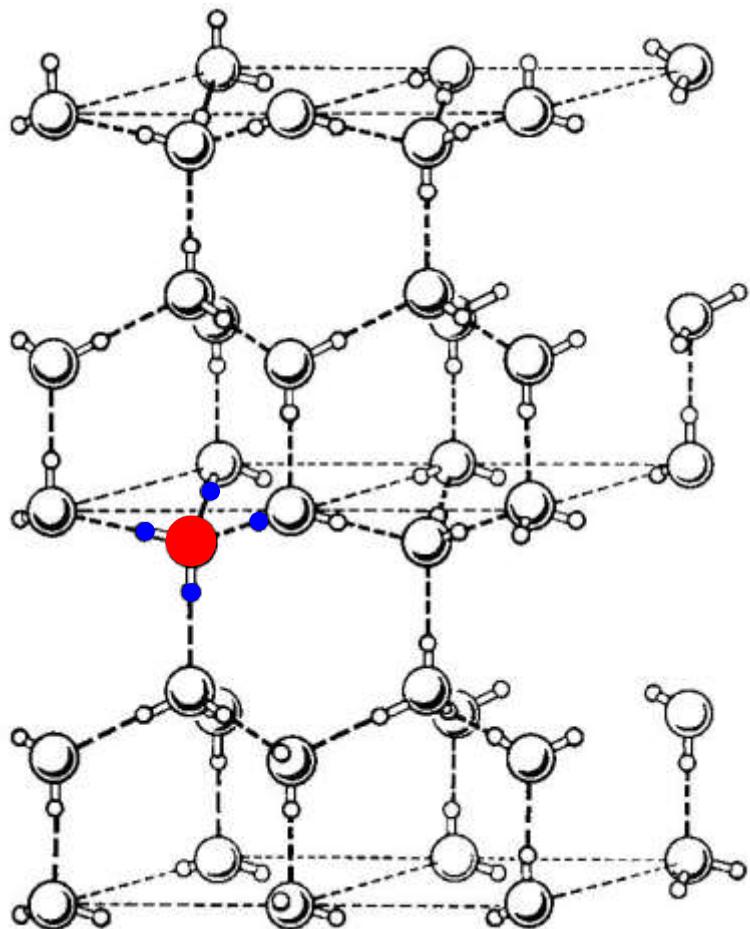
20 – 100 kJ/mol; ca. 1/10 der Atombindung

Abstand A – H ... B → 2.5 – 3.0 Å

A^{δ-} (Donator) – H^{δ+} ... B^{δ-} (Akzeptor)
kovalenter Anteil vorwiegend elektrostatisch

Die Stärke der H-Brückenbindung hängt von der Elektronegativität der beteiligten Atome A und B ab:

H-Brücken nur wichtig für F, O, N, Cl, ...



hexagonale Eisstruktur:

Die H_2O -Moleküle sind durch Wasserstoffbrückenbindungen vernetzt.

Damit hat jedes **Sauerstoffatom** 4 **Wasserstoff**-Nachbarn in tetraedrischer Koordination (2x als Donor und 2x als Akzeptor).

Bei Molekülkristallen kann es mehrere Bindungstypen nebeneinander geben:

- kovalente Bindungen (z. B. C-C-Bindungen) innerhalb der Moleküle
- Coulomb-WW (Ionenbindung) zwischen geladenen Molekülgruppen (z. B. CO_3^{2-})
- Van-der-Waals Bindungen zwischen neutralen Molekülen (z. B. C_{60})
- Wasserstoffbrückenbindung zwischen Molekülen oder auch innerhalb eines Moleküls (z. B. O-H...O)

Inhaltsverzeichnis

Kristallchemie und Kristallstruktur (Fortsetzung)

Metalle und Legierungen

Strukturen von Metallen und Legierungen, Metallradien

Elektronentheorie, Bändertheorie, Metall-Halbleiter-Isolator

Legierungen, Hume-Rothery-Phasen

Eigenschaften und Anwendungen von Metallen und Legierungen

Bindungsarten und damit verbundene strukturelle und physikalische Eigenschaften

Eigenschaft	Ionenbindung	Atombindung = kovalente Bindung	Metallbindung	Van-der-Waals Bindung
strukturell	nicht gerichtet; Strukturen mit hoher Koordination	räumlich gerichtet; Strukturen mit niedriger Koordination und Dichte	nicht gerichtet; Strukturen mit hoher Koordination und Dichte	formal entsprechend der Metallbindung
mechanisch	starke Bindung ↔ harte Kristalle	starke Bindung ↔ harte Kristalle	unterschiedliche Bindungsstärken; Duktilität	schwache Bindung ↔ weiche Kristalle
thermisch	kleine Ausdehnungskoeffizienten; hoher Schmelzpunkt ; Ionen in der Schmelze	kleine Ausdehnungskoeffizienten; hoher Schmelzpunkt ; Moleküle in der Schmelze	unterschiedliche Schmelzpunkte	niedriger Schmelzpunkt; große Ausdehnungskoeffizienten
elektrisch	mäßige Isolatoren; Ionenleitung	Isolatoren	Leitung durch Elektronen	Isolatoren
optisch	Absorption hängt von den Ionen ab; häufig transparent für sichtbares Licht	hoher Brechungsindex	metallischer Glanz; undurchsichtig	Eigenschaften entsprechen denen der Moleküle

Metallische Bindung – Metallstrukturen

- Die Valenzelektronen bilden ein sog. **Elektronengas** zwischen den positiv geladenen Atomrümpfen
- Sie werden nicht mehr den einzelnen Atomen zugeordnet
 - auch nicht einzelnen Bindungen, wie bei der kovalenten Bindung
- Aufgrund dieser „freien“ e^- → **metallische Leitfähigkeit**
- Die metallische Bindung ist ungerichtet (isotrop);
sie ist für alle Atome attraktiv (auch für solche verschiedener Elemente)
- Prinzip höchstmöglicher Koordination ⇒ **dichteste Packung**
kubisch dichteste Kugelpackung – Schichtfolge ABCABC – **Cu-Typ**
hexagonal dichteste Kugelpackung – Schichtfolge ABABAB – **Mg-Typ**
- keine Beschränkungen wie elektrische Neutralität (Ionenkristalle) oder
Bildung von e^- -Paaren (kovalente Bindung)
⇒ **Metallstrukturen sind** bez. des atomaren Aufbaus **vielfältig mischbar (Legierungen)**
- **Intermetallische Phasen A_xB** haben breite Stabilitätsbereiche ihrer
chemischen Zusammensetzung (und Stöchiometrie),
dabei muss x nicht ganzzahlig sein

Strukturen der metallischen Elemente

Periode	1	2	3	4	5	6	7	He
1	H 1							He 2
2	Li 3	Be 4					B 5	C 6
3	Na 11	Mg 12					N 7	O 8
4	K 19	Ca 20	Sc 21	Ti 22	V 23	Cr 24	Mn 25	Fe 26
5	Rb 37	Sr 38	Y 39	Zr 40	Nb 41	Mo 42	Tc 43	Ru 44
6	Cs 55	Ba 56	La 57	Hf 72	Ta 73	W 74	Re 75	Os 76
7	Fr 87	Ra 88	Ac 89				Ir 77	Pt 78

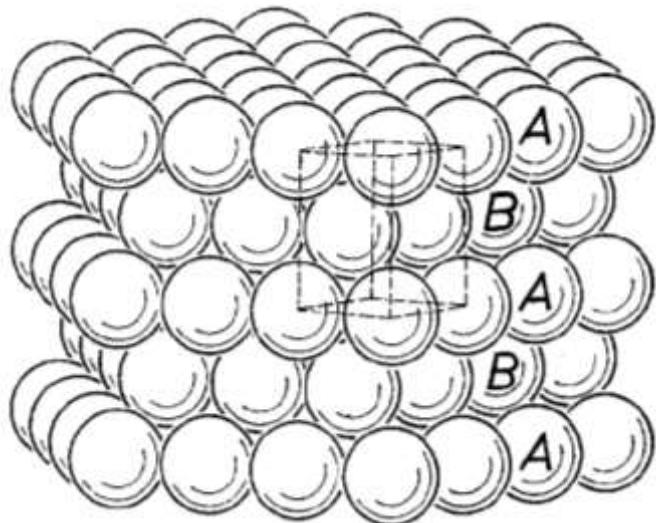
A₁ - kubisch dichteste Kugelpackung (Cu-Typ)

A₃ - hexagonal dichteste Kugelpackung (Mg-Typ)

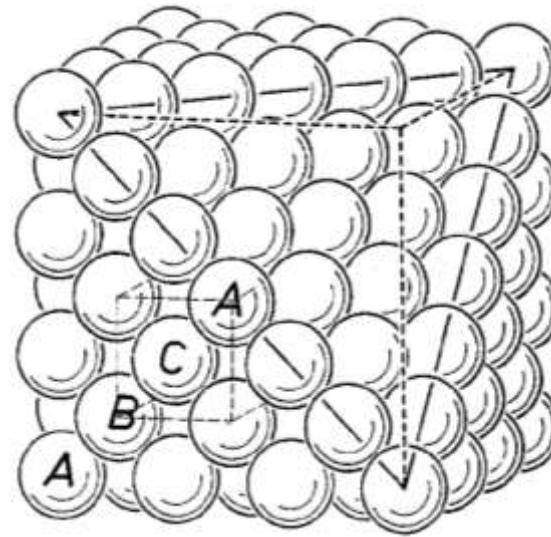
A₂ - kubisch innenzentrierte Packung (W-Typ)

mögliche Polymorphie:
A₁ + A₂ + A₃

Elementstrukturen: Metalle

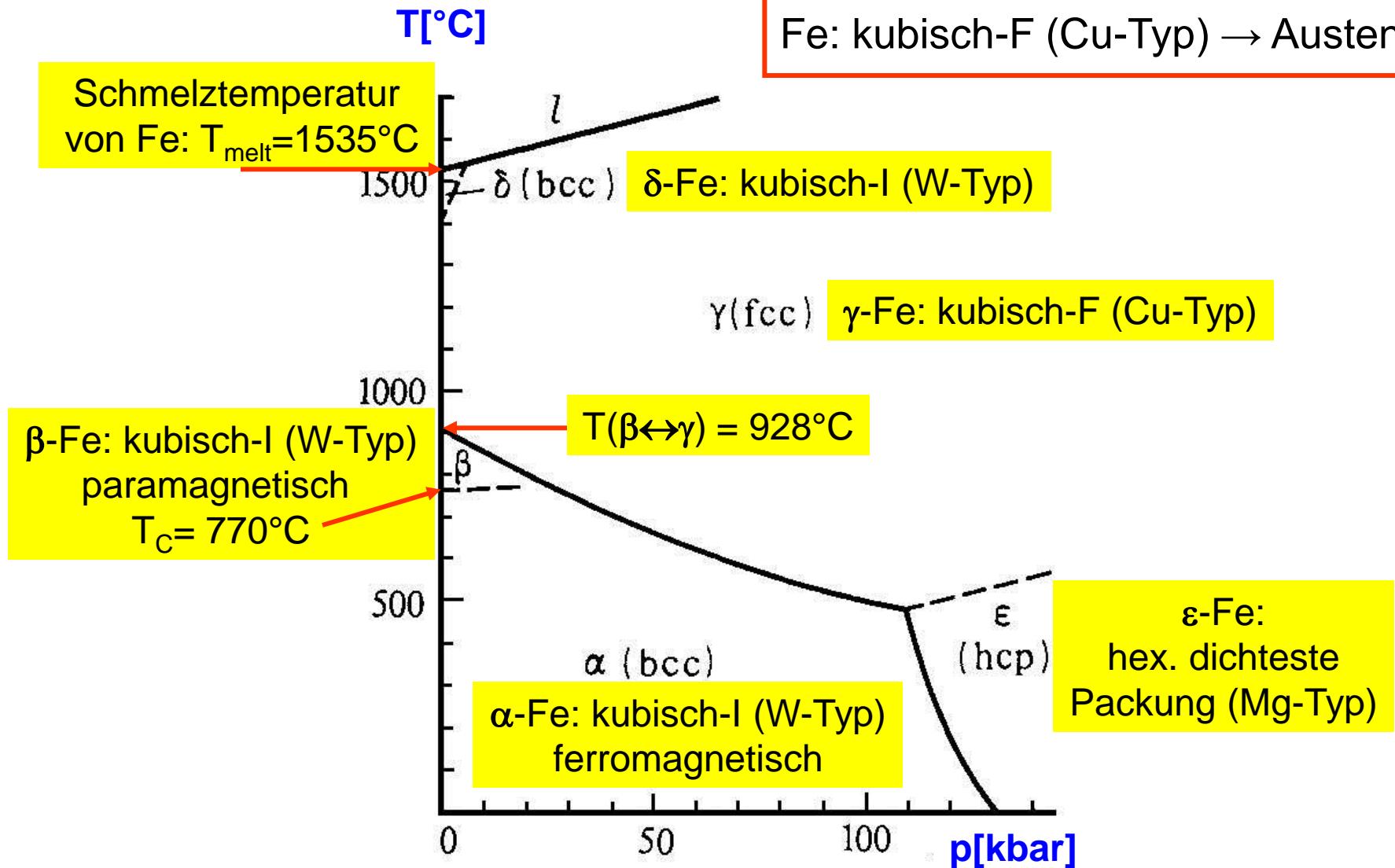


Hexagonal dichteste
Kugelpackung (A,B,A,...)
(hcp) $P6_3/mmc$,
Raumerfüllung 74%,
Beispiel: Mg
 $c/a = 1.633 \Rightarrow$ s. Übung



Kubisch dichteste
Kugelpackung (A,B,C,A,...)
(kfz, fcc) $F\bar{d}3m$,
Raumerfüllung 74%,
Beispiel: Cu

Fe: kubisch-I (W-Typ) → Ferrit
 Fe: kubisch-F (Cu-Typ) → Austenit



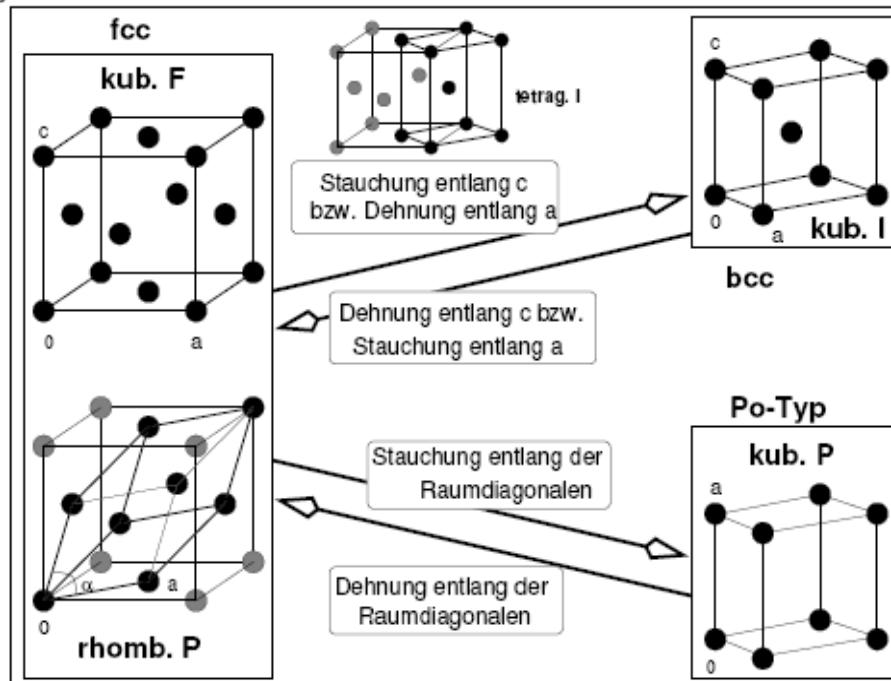
Druck-Temperatur-Diagramm für Eisen (Polymorphie von Fe)

Elementstrukturen: Metalle

Stapelvarianten

Zahl der Schichten	Schichtfolge	Jagodzinski-Symbol	Beispiele
2	: AB :	h	Mg-Typ
3	: ABC :	c	Cu-Typ
4	: ABAC :	hc	La, Pr, Nd, Pm
5	: ABCBC :	chc	
6	: ABCACB :	cch	
9	: ABABCBCAC :	hhc	Sm

Verzerrungsvarianten



Valenzelektronen in Metallen

Jedem e^- kommt eine Wellenlänge zu (Welle-Teilchen Dualismus, de Broglie)

$$\lambda = \frac{h}{m \cdot v} = \frac{2\pi}{k}; \quad m = 9.11 \cdot 10^{-28} \text{ g} \text{ (Masse des } e^-) \text{ und } v [\text{cm/sec}] \Rightarrow \lambda [\text{cm}]$$

$k = 2\pi/\lambda$ ist die Wellenzahl (Betrag des Wellenvektors)

mit $h = 6.625 \cdot 10^{-27}$ erg·sec (Planck'sches Wirkungsquantum)

oder $h = 6.625 \cdot 10^{-34}$ J/Hz

SI-Einheiten: Joule = Newton·Meter = N·m [$\text{m}^2 \cdot \text{kg/sec}^2$]

1Joule = 10^{-7} erg [$\text{cm}^2 \cdot \text{g/sec}^2$]

1Hz = 1/sec

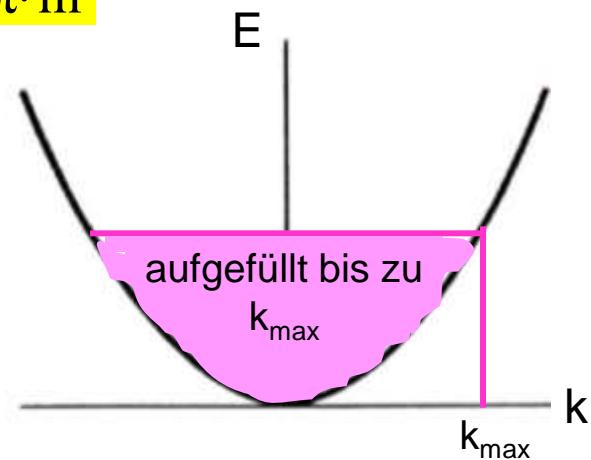
Daraus ergibt sich für die Geschwindigkeit

$$v = \frac{h \cdot k}{2\pi \cdot m}$$

Die kinetische Energie eines bewegten e^- wird beschrieben durch

$$E_{\text{kin}} = \frac{1}{2} mv^2 = \frac{h^2}{8\pi^2 m} k^2$$

parabolischer Zusammenhang



Nach Sommerfeld wird ein Kristall als Potentialtopf angenommen.

Die e^- bewegen sich in einem Kristall unter Einwirkung einer potentiellen Energie, die eine periodische Funktion des Gitters ist.

Erlaubt sind nur e^- -Wellenlängen (Energien), die an der Oberfläche des Kristalls einen Knoten haben. Im Außenbereich ist $U_{\text{pot}} = 0$ und innen $U_{\text{pot}} < 0$.

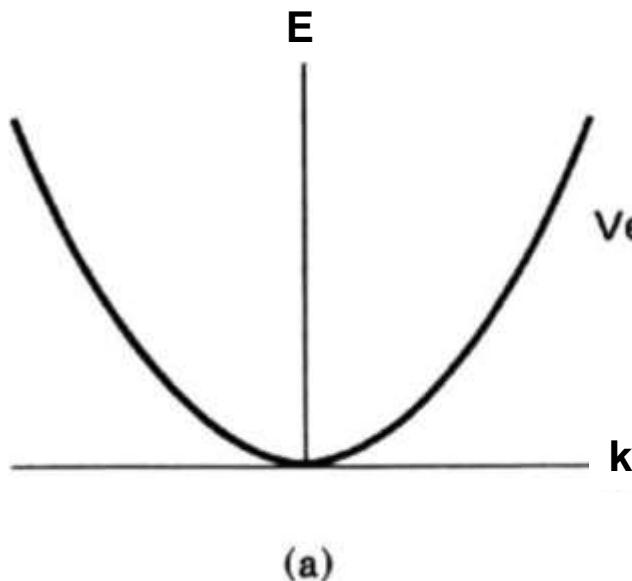
Für einen 1dim Potentialtopf der Länge L gilt $\lambda = 2L/n$ mit $n = 1, 2, 3, \dots$



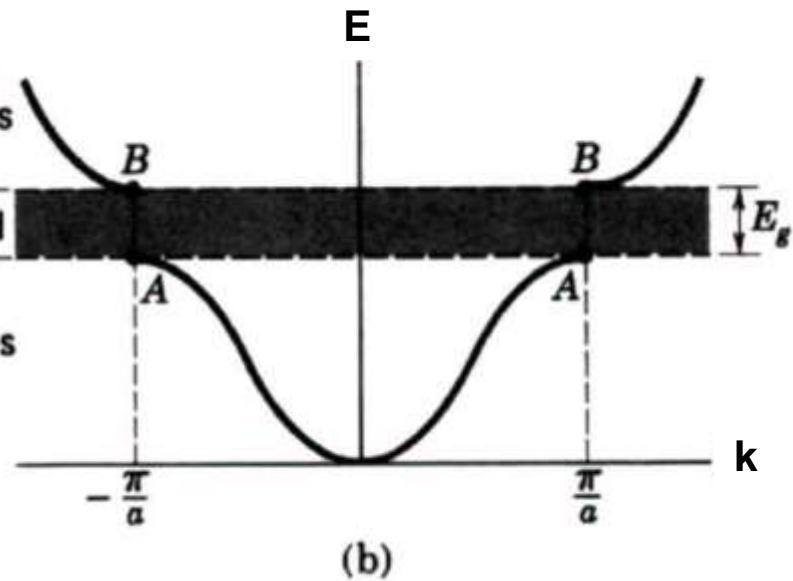
Diskrete Energiewerte:

$$E = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} k^2 = \frac{\hbar^2}{8mL^2} n^2$$

Die ersten 3 Energieniveaus und Wellenfunktionen eines Elektrons in einem Potentialkasten der Länge L

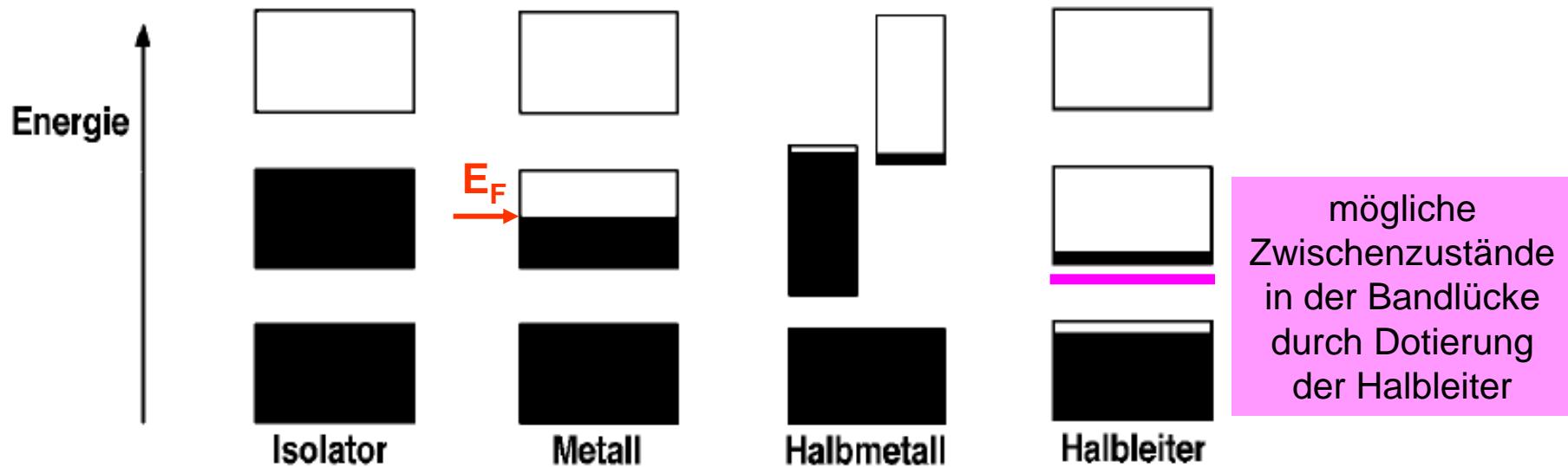


Zweites
erlaubtes
Band
Verbortenes Band
Erstes
erlaubtes
Band



- (a): Energie der e^- im Potentialkasten (1dim.) ohne Translationssymmetrie
- (b): e^- in einem periodischen Potential mit der Gitterkonstante a

Wegen der Periodizität des Kristalls interferieren die Elektronenwellen mit dem periodischen Gitterpotential (der Atomrümpfe)
 Elektronenwellen mit $k = \pi/a \cdot n$ bilden stehende Wellenfelder aus
 \Rightarrow Zugehörige Energie ist erlaubt.
 \Rightarrow Es gibt erlaubte und verbotene Bereiche in der Energie,
 \Rightarrow **Bänder und Bandlücken**



Zur Bandstruktur der Elektronen in Kristallen:

- vollständig gefülltes Band → Valenzband
- unvollständig besetztes (oder leeres) Band → Leitungsband
- Elektronen mit der höchsten Energie im Leitungsband (Fermi-Energie) sind bei angelegtem E-Feld leicht beweglich (elektrische Leitfähigkeit)
- Bei Ionenkristallen und kovalenten Kristallen → voll gefüllte Valenzbänder mit großer Energiefülle zum leeren Leitungsband

Strukturen der metallischen Elemente

Periode	Typ II		Typ III							Typ II					Typ I			
	1A	2A	3A	4A	5A	6A	7A	8	1B	2B	3B	4B	5B	6B	7B			
1	H 1															He 2		
2	Li 3	Be 4									B 5	C 6	N 7	O 8	F 9	Ne 10		
3	Na 11	Mg 12									Al 13	Si 14	P 15	S 16	Cl 17	Ar 18		
4	K 19	Ca 20	Sc 21	Ti 22	V 23	Cr 24	Mn 25	Fe 26	Co 27	N 28	Cu 29	Zn 30	Ga	Ge 32	As 33	Se 34	Br 35	Kr 36
5	Rb 37	Sr 38	Y 39	Zr 40	Nb 41	Mo 42	Tc 43	Ru 44	Rh 45	Pd 46	Ag 47	Cd 48	In 49	Sn 50	Sb 51	Te 52	J 53	Xe 54
6	Cs 55	Ba 56	La 57	Hf 72	Ta 73	W 74	Re 75	Os 76	Ir 77	Pt 78	Au 79	Hg 80	Tl 81	Pb 82	Bi 83	Po 84	At 85	Rn 86
7	Fr 87	Ra 88	Ac 89															

A₁ - kubisch dichteste Kugelpackung (Cu-Typ)

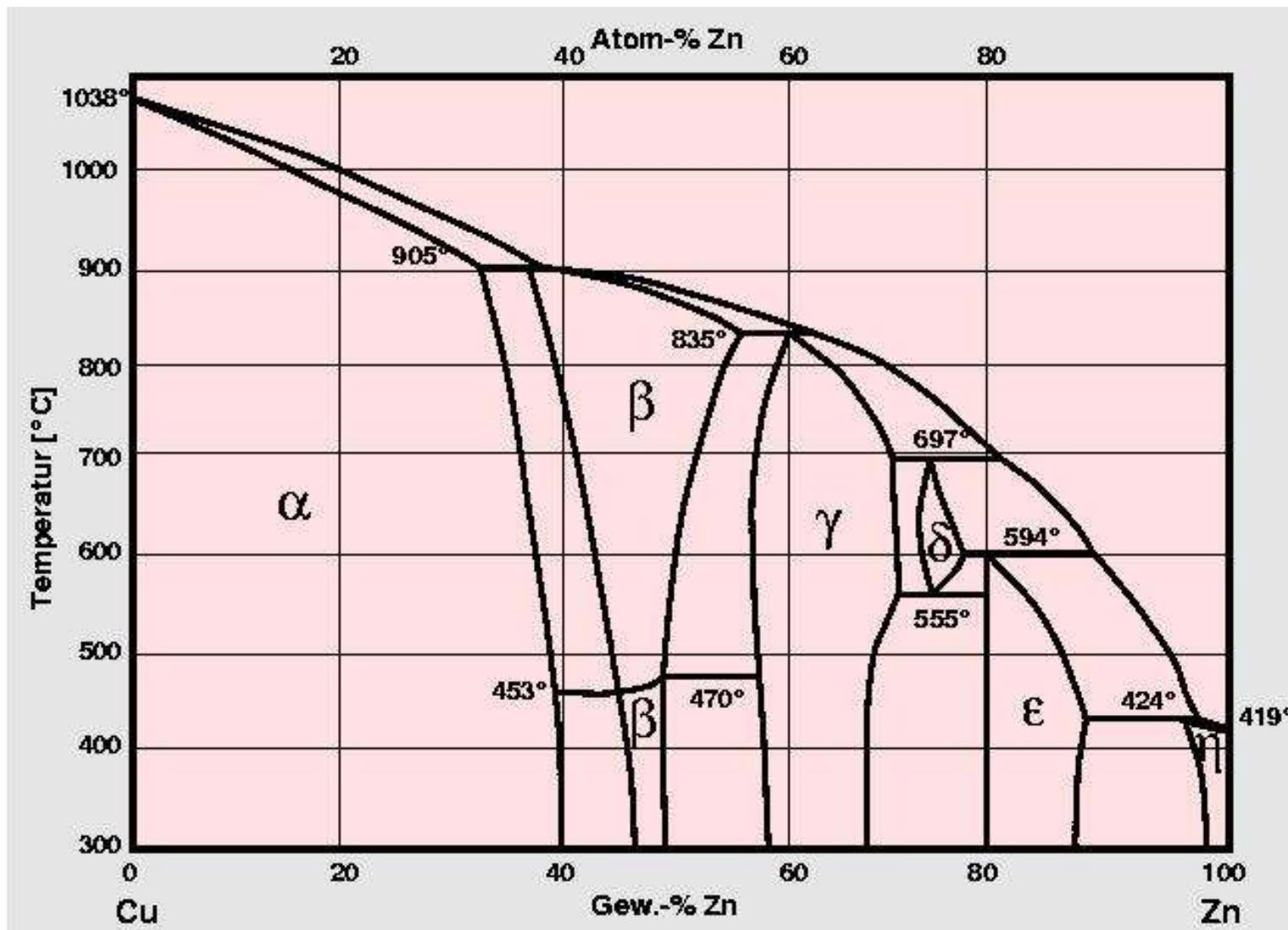
A₃ - hexagonal dichteste Kugelpackung (Mg-Typ)

A₂ - kubisch innenzentrierte Packung (W-Typ)

Cu-Zn Legierungen

mögliche Polymorphie:
A₁ + A₂ + A₃

Intermetallische Verbindungen:

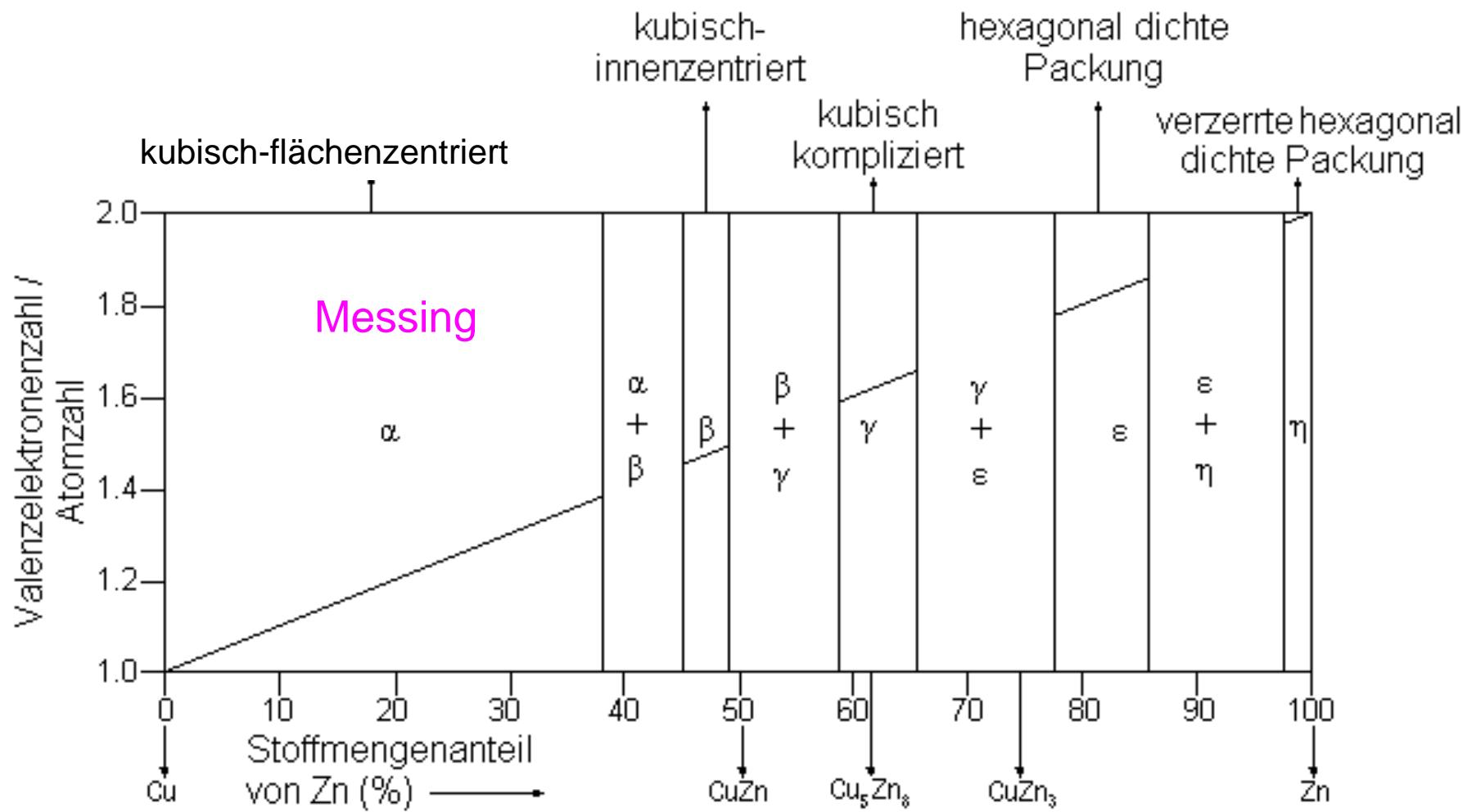


Phasendiagramm des Systems Cu-Zn

		K	L	M	N	O		
4	K	19	2	2 6	2 6	1		
	Ca	20	2	2 6	2 6	2		
	Sc	21*	2	2 6	2 6	1	2	
	Ti	22*	2	2 6	2 6	2	2	
	V	23*	2	2 6	2 6	3	2	
	Cr	24*	2	2 6	2 6	5	1	
	Mn	25*	2	2 6	2 6	5	2	
	Fe	26*	2	2 6	2 6	6	2	
	Co	27*	2	2 6	2 6	7	2	
	Ni	28*	2	2 6	2 6	8	2	
	Cu	29*	2	2 6	2 6	10	1	
	Zn	30*	2	2 6	2 6	10	2	
	Ga	31	2	2 6	2 6	10	2 1	
	Ge	32	2	2 6	2 6	10	2 2	
	As	33	2	2 6	2 6	10	2 3	
	Se	34	2	2 6	2 6	10	2 4	
	Br	35	2	2 6	2 6	10	2 5	
	Kr	36	2	2 6	2 6	10	2 6	
5	Rb	37	2	2 6	2 6	10	2 6	1
	Sr	38	2	2 6	2 6	10	2 6	2
	Y	39*	2	2 6	2 6	10	2 6	1
	Zr	40*	2	2 6	2 6	10	2 6	2
	Nb	41*	2	2 6	2 6	10	2 6	4
	Mo	42*	2	2 6	2 6	10	2 6	5
	Tc	43*	2	2 6	2 6	10	2 6	6
	Ru	44*	2	2 6	2 6	10	2 6	7
	Rh	45*	2	2 6	2 6	10	2 6	8
	Pd	46*	2	2 6	2 6	10	2 6	10
	Ag	47*	2	2 6	2 6	10	2 6	10
	Cd	48*	2	2 6	2 6	10	2 6	10
	In	49	2	2 6	2 6	10	2 6	10
	Sn	50	2	2 6	2 6	10	2 6	10
	Sb	51	2	2 6	2 6	10	2 6	10
	Te	52	2	2 6	2 6	10	2 6	10
	J	53	2	2 6	2 6	10	2 6	10
	Xe	54	2	2 6	2 6	10	2 6	10
6	Cs	55	2	2 6	2 6	10	2 6	10

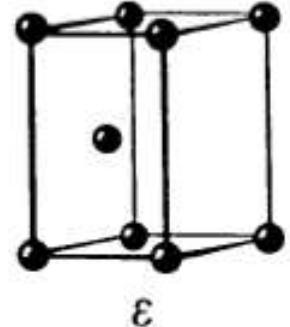
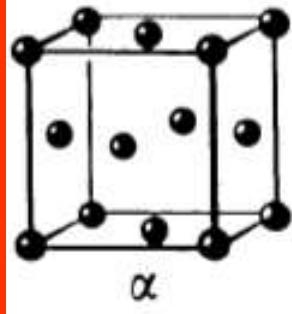
Elektronenkonfiguration der Elemente

Valenzelektronen

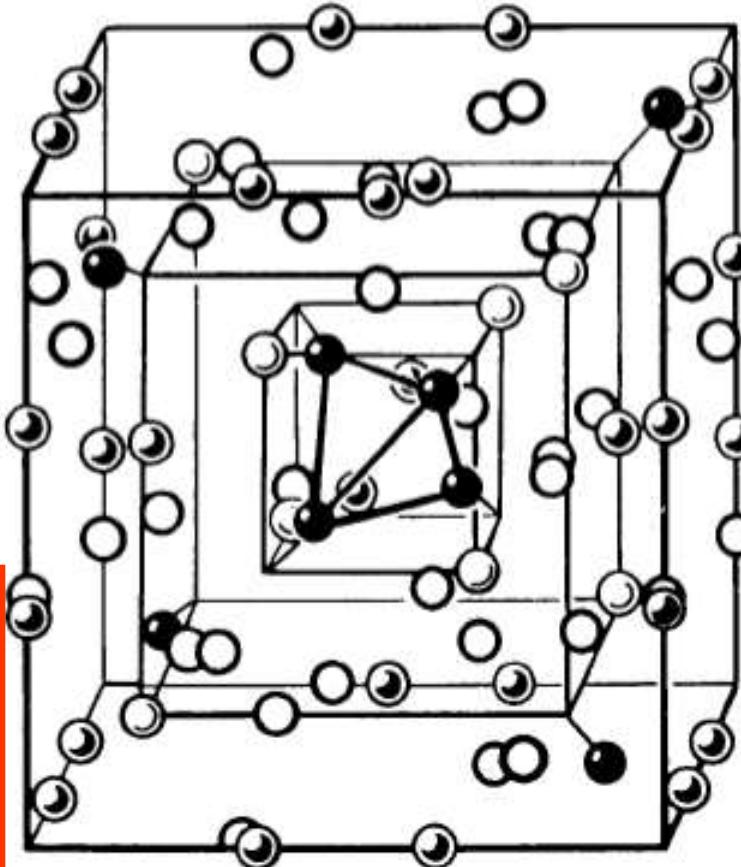


Phasenfolge des Systems Kupfer-Zink bei Raumtemperatur

fcc-Struktur
von Cu
 $e/A: 1.0$



hex.-dicht. Packung $c/a=1.57$
 $e/A: 1.75$

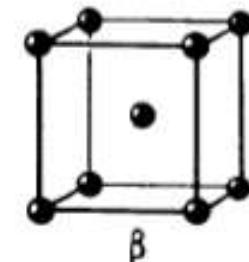


komplexe kubische Struktur

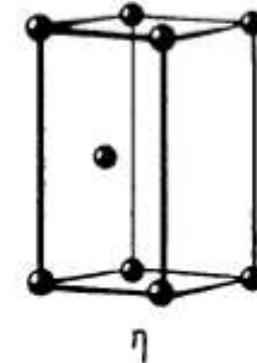
$e/A: 1.62$

Fehlgeordnete bcc-Struktur
statistische Verteilung der
Cu, Zn + geordnete □

$e/A: 1.50$



β



η

hcp-Struktur von Zn
 $e/A: 2.0$

Kristallstrukturen der Hume-Rothery-Phasen:
 α -, β -, γ -, ε - und η -Phasen im Cu-Zn System (α -Phase = Messing)

Beispiele typischer Hume-Rothery-Phasen

Cubic Phases			Hexagonal Phases				
Fehlgeordnete bcc-Struktur statistische Verteilung der Cu, Zn + geordnete □ e/A: 1.50		e/A: 1.62	e/A: 1.40-1.54	hex.-dicht. Packung c/a=1.633	hex.-dicht. Packung c/a=1.57		
β	γ	μ	ζ	ϵ			
Cu-Be	Ag-Zn	Au-Al	Cu₅Zn₈	Mn-Zn	Cu-Si	Cu-Ga	CuZn₃
CuZn	Ag-Cd		Cu-Cd	Mn-In	Ag-Al	Cu-Si	Ag-Zn
Cu-Al	Ag-Al		Cu-Hg	Fe-Zn	Au-Al	Cu-Ge	Ag-Cd
Cu-Ga	Ag-In		Cu-Al	Co-Zn	Co-Zn	Cu-As	Au-Zn
Cu-In			Cu-Ga	Ni-Zn		Cu-Sb	Au-Cd
Cu-Si			Ci-In	Ni-Cd		Ag-Cd	Li-Zn
Cu-Sn			Cu-Si	Ni-Ga		Ag-Hg	Li-Cd
Mn-Zn			Cu-Sn	Ni-In		Ag-Al	
			Ag-Li	Pd-Zn		Ag-Ga	
			Ag-Zn	Pt-Zn		Ag-In	
			Ag-Cd	Pt-Cd		Ag-Sn	
			Ag-Hg			Ag-As	
			Ag-In			Ag-Sb	
			Au-Zn			Au-Cd	
			Zn-Cd			Au-Hg	
			Au-Ga			Au-In	
			Au-In			Au-Sn	
						Mn-Zn	

Cu-Zn System

Valenzelektronen/Atom:

e/A

z. B. e/A(Cu) = 1

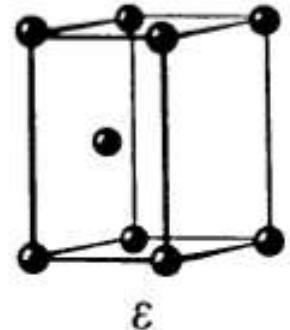
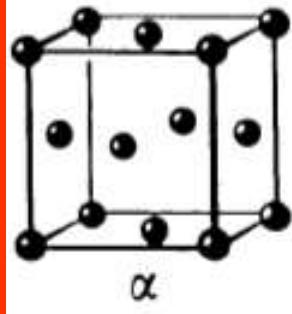
e/A(Zn) = 2

Die **Stabilität** der **Hume-Rothery-Phasen** hängt ab von der Elektronenkonzentration:
 Verhältnis Valenzelektronenzahl : Zahl der Metallatome

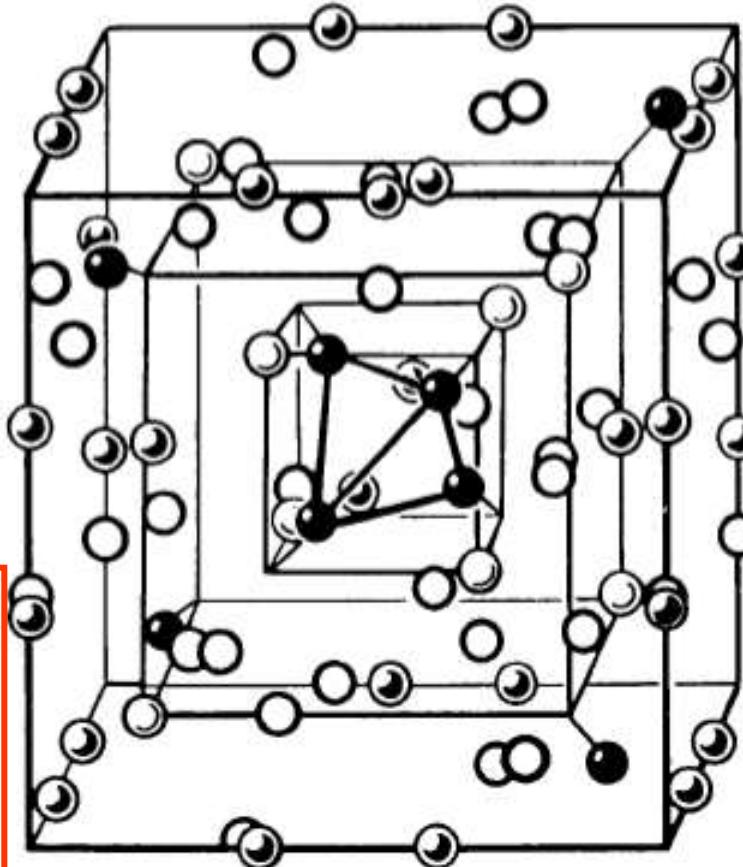
Phase	Zusammensetzung	Valenz-elektronenzahl	Atomzahl	Valenzelektronenzahl : Atomzahl
β-Phase	CuZn , AgCd	1 + 2	2	3 : 2 = 21 : 14 = 1,50
	CoZn ₃	0 + 6	4	6 : 4 = 21 : 14 = 1,50
	Ag ₃ Al	3 + 3	4	6 : 4 = 21 : 14 = 1,50
	FeAl	0 + 3	2	3 : 2 = 21 : 14 = 1,50
	Cu ₅ Sn	5 + 4	6	9 : 6 = 21 : 14 = 1,50
γ-Phase	Cu₅Zn₈ , Ag ₅ Cd ₈	5 + 16	13	21 : 13 = 1,62
	Fe ₅ Zn ₂₁ , Pt ₅ Zn ₂₁	0 + 42	26	42 : 26 = 21 : 13 = 1,62
	Cu ₉ Al ₄	9 + 12	13	21 : 13 = 1,62
	Cu ₃₁ Sn ₈	31 + 32	39	63 : 39 = 21 : 13 = 1,62
ε-Phase	CuZn₃	1 + 6	4	7 : 4 = 21 : 12 = 1,75
	Ag ₅ Al ₃	5 + 9	8	14 : 8 = 21 : 12 = 1,75
	Cu ₃ Sn	3 + 4	4	7 : 4 = 21 : 12 = 1,75

Berechnung der Elektronenkonzentration in Hume-Rothery-Phasen

fcc-Struktur
von Cu
 $e/A: 1.0$



hex.-dicht. Packung $c/a=1.57$
 $e/A: 1.75$

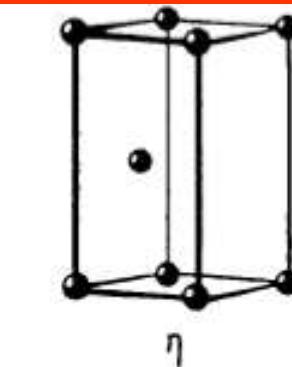
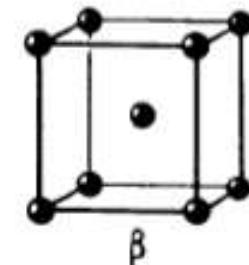


γ
komplexe kubische Struktur

$e/A: 1.62$

Fehlgeordnete bcc-Struktur
statistische Verteilung der
Cu, Zn + geordnete □

$e/A: 1.50$



hcp-Struktur von Zn
 $e/A: 2.0$

Kristallstrukturen der Hume-Rothery-Phasen:
 α -, β -, γ -, ε - und η -Phasen im Cu-Zn System (α -Phase = Messing)

Grundzüge der Kristallographie

Aufbau der Vorlesung:

- **Symmetrie:** Grundlage des Kristallbaus,
geometrische Beschreibung der Kristalle
- **Kristallchemie und Kristallstruktur:**
Atomarer Aufbau der Kristalle
- **Untersuchungsmethoden von Kristallen:**
Beugungsmethoden
- **Defekte und Fehlordnung:**
Abweichungen vom idealen Kristallbau
- **Kristallphysik:** Zusammenhang zwischen physikalischen
Eigenschaften und Kristallstruktur

Inhaltsverzeichnis

Untersuchungsmethoden von Kristallen

Beugungsmethoden

Röntgenstrahlung:

Eigenschaften

Erzeugung, Bremsstrahlung, charakteristische Strahlung

Nachweis

Röntgenbeugung am Einkristall

Interferenz, Gangunterschiede, Bragg'sche Gleichung

Röntgenbeugung an kristallinen Pulvern

Beugungsgeometrie, Beugungswinkel, Netzebenenabstand d_{hkl}

Informationsgehalt, Identifizierung von Substanzen mittels Datenbanken

Quadratische Form der Bragg'schen Gleichung

Indizierung unbekannter Substanzen

Beugungsintensitäten

Strukturfaktor, komplexe Zahlenebenen

Systematische Auslöschungen von Reflexen durch

zentrierte Gittertypen, Gleitspiegelebenen, Schraubenachsen

Untersuchungsmethoden von Kristallstrukturen:

Beugung von Röntgen, Neutronen, Elektronen, ... =
kohärente elastische Streuung

aus den Messungen der Reflexionsbedingungen der Bragg-Reflexe
(Beugungswinkel: 2θ)



Kristallsysteme + Netzebenenabstände $d(hkl)$

\Rightarrow Gitterkonstanten: $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$

aus der Messung der Intensitäten der Bragg-Reflexe $I(hkl)$

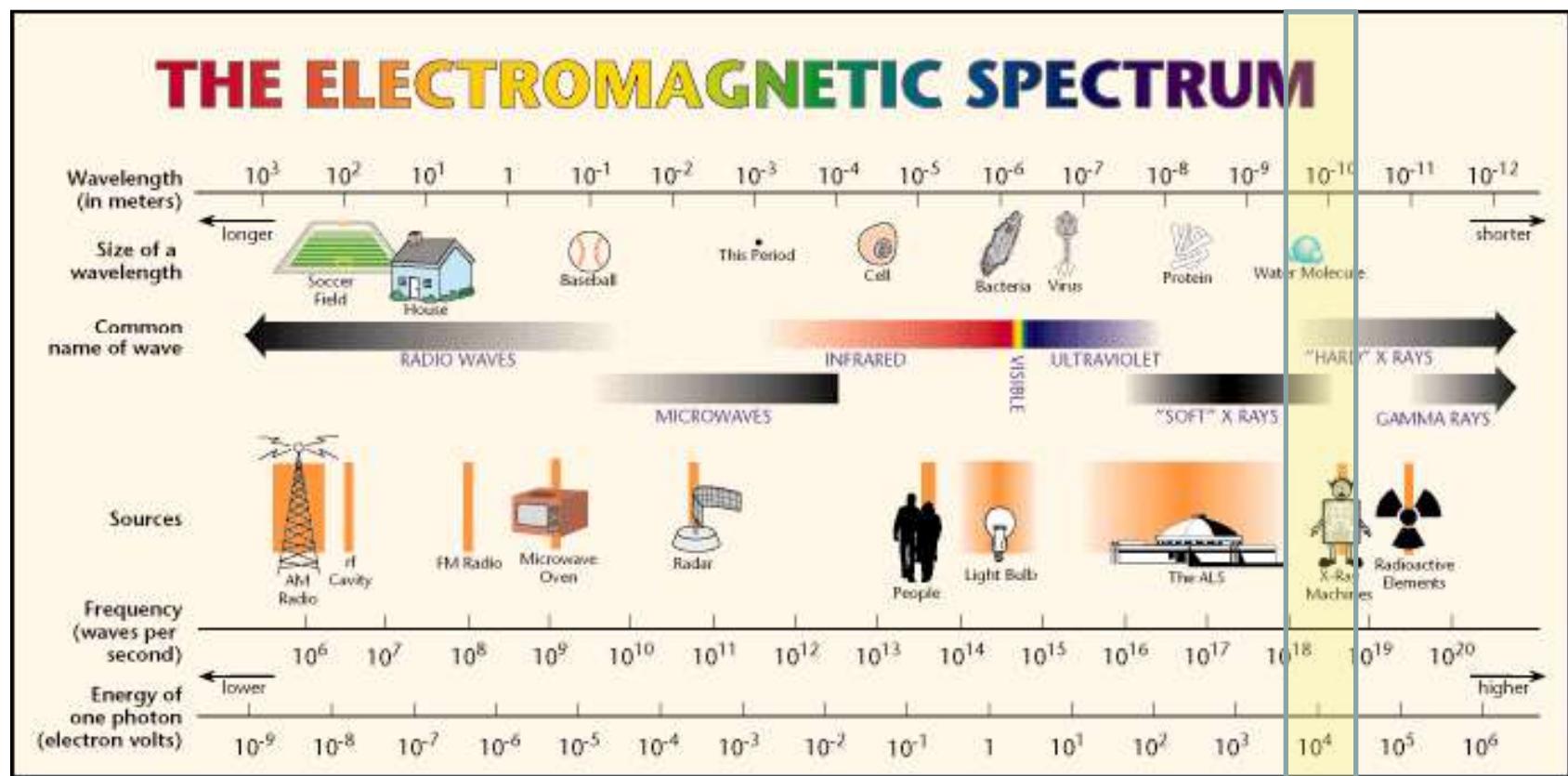


Raumgruppen + Atomkoordinaten: x_j, y_j, z_j

Durch die Sequenz der $d(hkl)$ -Werte kann ein kristallines Material fast eindeutig bestimmt werden. Dabei werden Beugungsuntersuchungen zur sog. Phasenanalyse durchgeführt (unter Verwendung von Datenbanken mit ca. 350.000 bekannten Kristallstrukturen).

Untersuchung von Kristallstrukturen => Röntgen-Beugung:

Das Elektromagnetische Spektrum

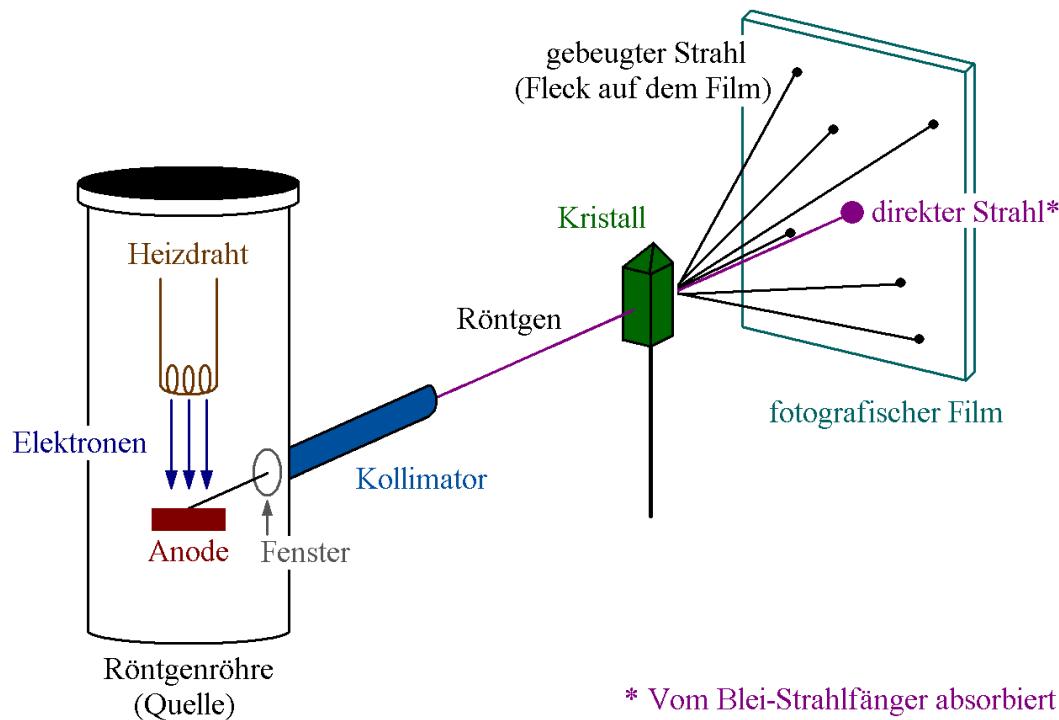


Direkte Abbildung: Wellenlänge $\lambda \ll$ lin. Dimension des abzubildenden Objektes

Beugung: Wellenlänge $\lambda \cong$ lin. Dimension des abzubildenden Objektes

Röntgenstrahlung: $\lambda \cong 1 \cdot 10^{-10} \text{ m} = 1 \text{ \AA} = 100 \text{ pm} = 0.1 \text{ nm}$

Prinzip der Röntgen-Beugung



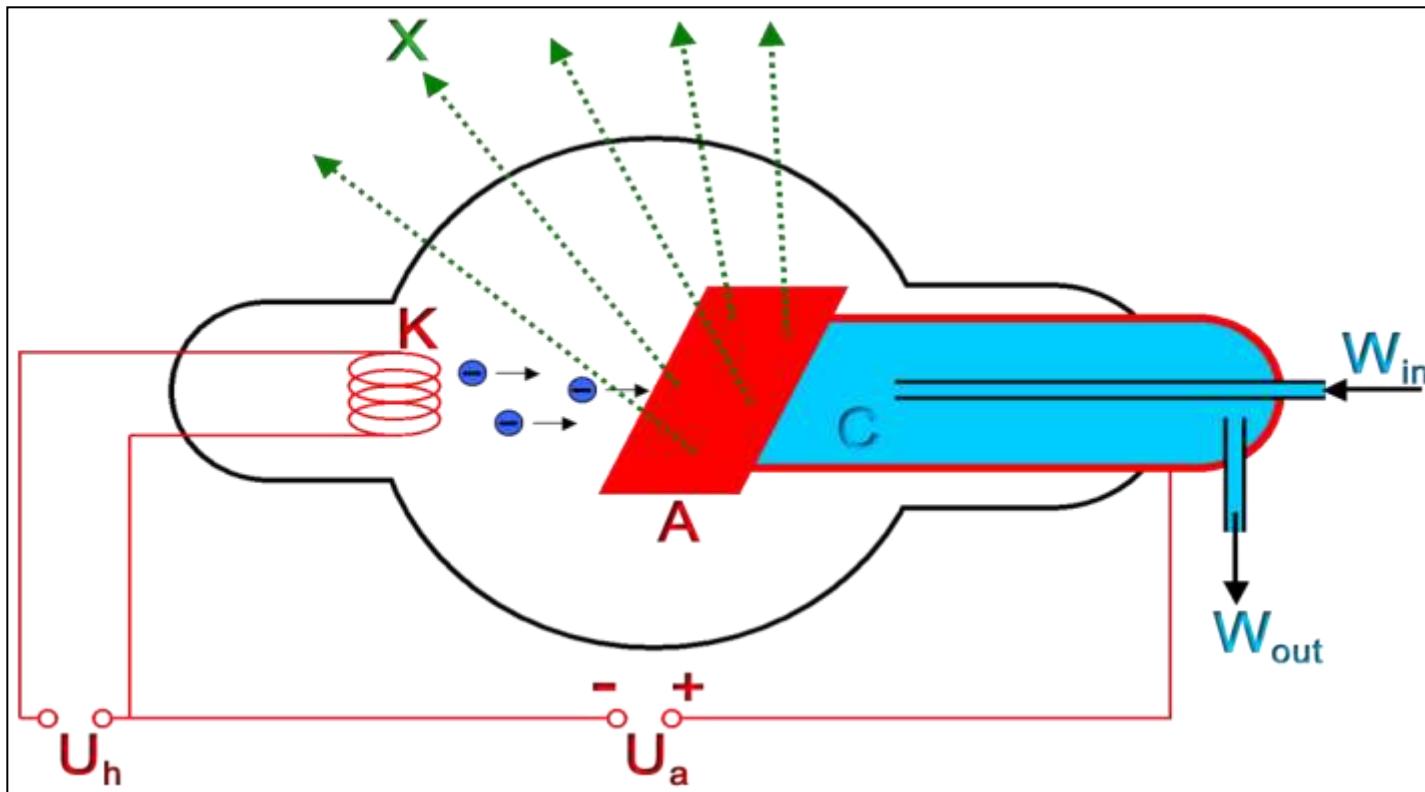
Experimenteller Aufbau für Einkristall-Röntgen-Beugung

Die wichtigsten Teile sind die **Röntgenröhre**, um einen Röntgenstrahl zu erzeugen, der **Kristall** als Beugungsgitter für Röntgenstrahlen und der **Detektor**, z. B. ein fotografischer Film, um die Richtungen und Intensitäten des gebeugten Strahls zu messen.

Die Intensitäten sind proportional zu den Quadraten der Amplituden der gebeugten Wellen, aber die Information über die relativen Phasen geht dabei verloren.

Max von Laue, Nobelpreis für Physik 1914

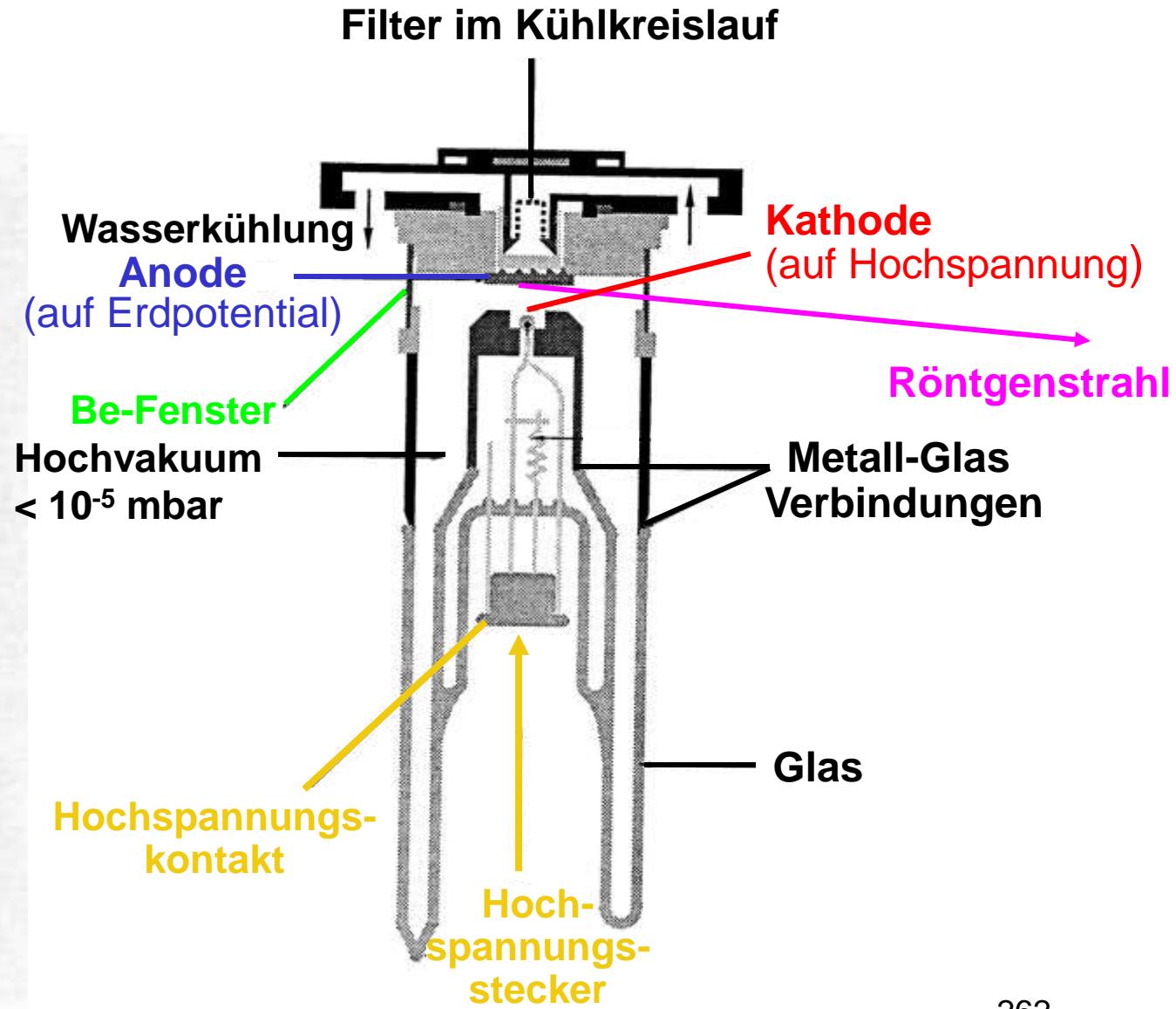
Erzeugung von Röntgenstrahlen



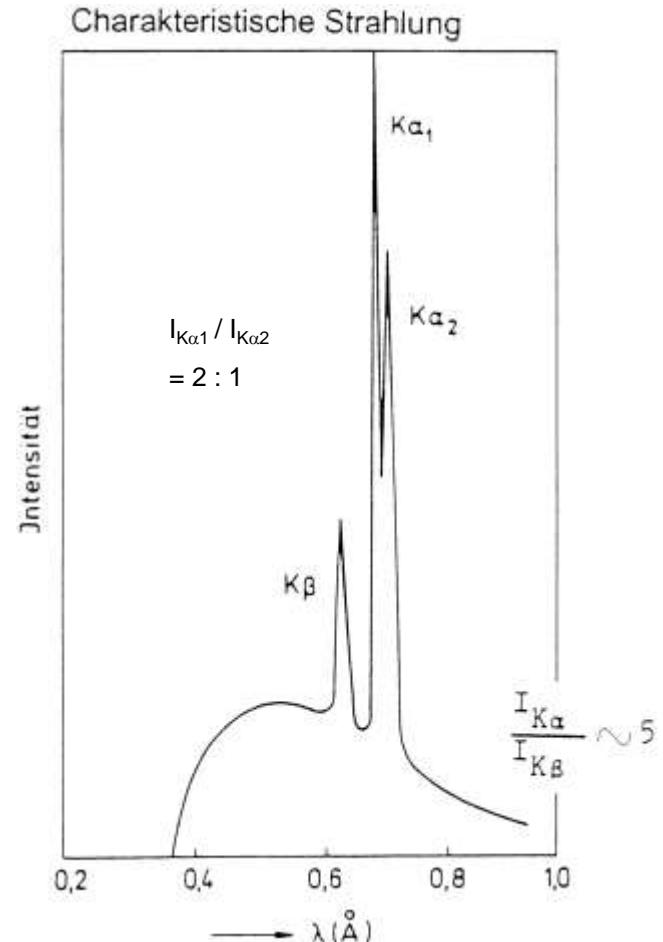
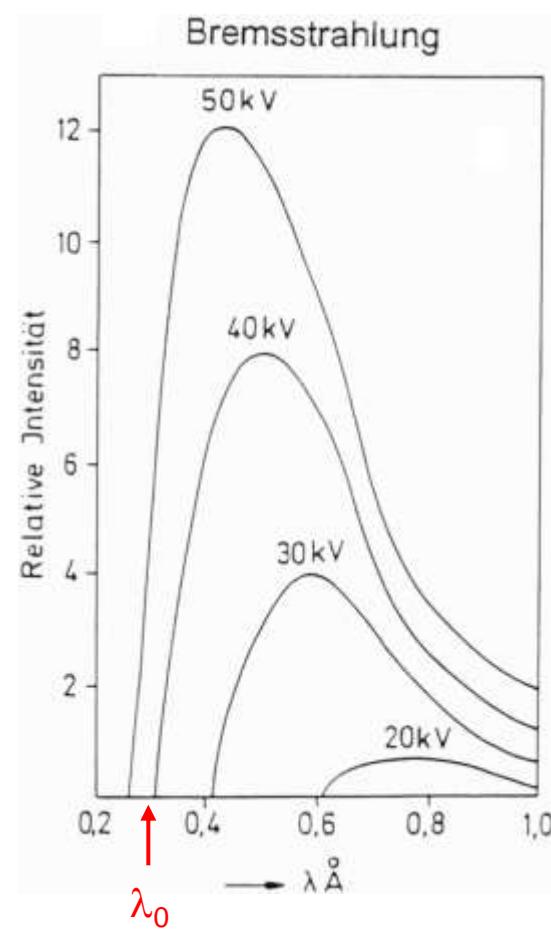
In der Hochvakuum-Röntgenröhre werden die aus einer **Glühkathode** austretenden Elektronen durch eine Hochspannung beschleunigt und treffen auf die gekühlte **Metallanode**.

Dort werden sie abrupt abgebremst => "Bremsstrahlung"
Beschleunigte Ladungen => Elektromagnetische Strahlung

Röntgen-Feinfokus-Röhre für Diffraktion



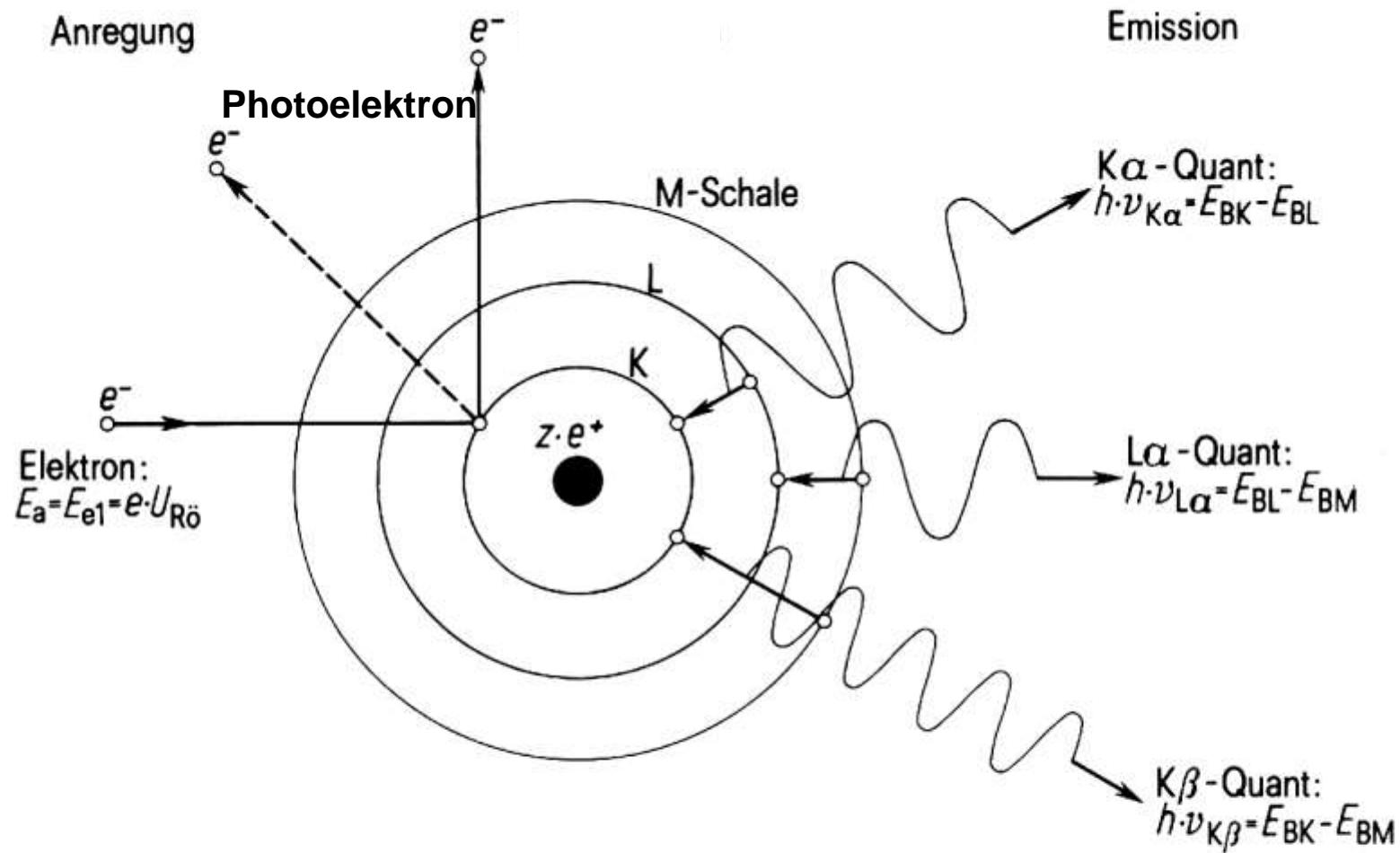
Erzeugung von Röntgenstrahlen



$$\frac{1}{2}mv^2 = eV = h\nu = h\frac{c}{\lambda_0}$$

$$\lambda_0[A] = \frac{hc}{eV} = \frac{12,398}{V[kV]}$$

Das charakteristische Röntgenspektrum ist der Bremsstrahlung überlagert.
(Hier: Molybdän-Anode).



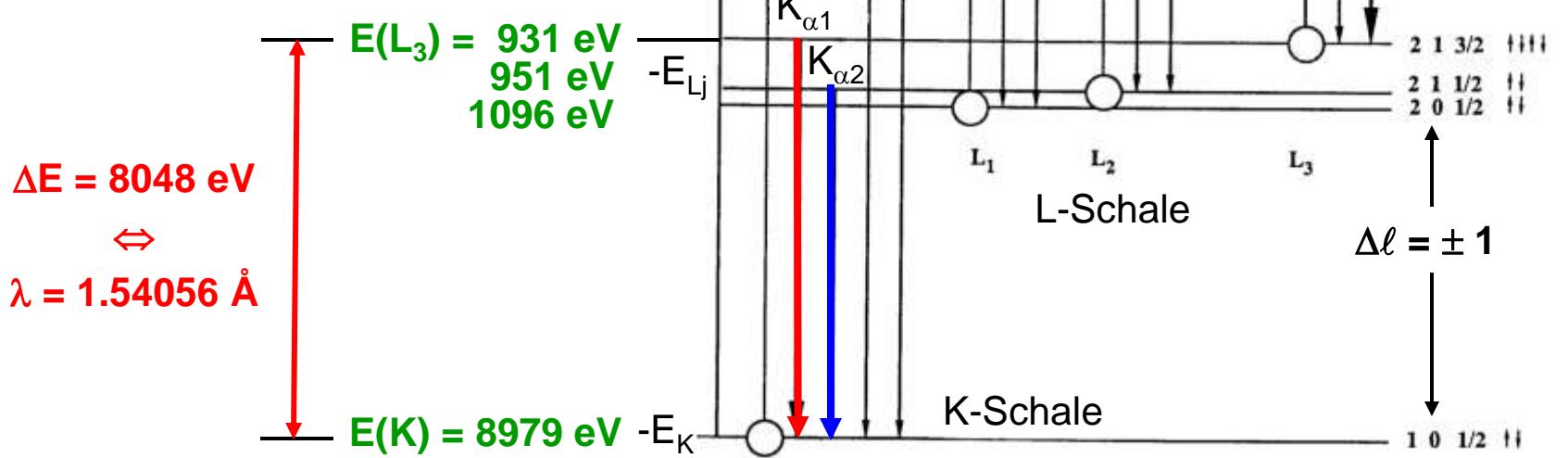
Bohr'sches Schalenmodell für
die Entstehung der charakteristischen Röntgenstrahlung

Energieniveaus eines Atoms

\Leftrightarrow

charakteristische Röntgenstrahlung

für Cu E[eV]



- Absorption von Röntgenstrahlen durch Photoemission von Elektronen
- Emission charakteristischer Röntgenstrahlen durch Elektronenübergänge zwischen inneren Schalen

Daten für Anodenmaterialien von Röntgenröhren

Element	Z	λ_{ch} [Å]				U_{\min} [kV]	Filter
		$K\alpha_1$	$K\alpha_2$	$K\alpha$	$K\beta_1$		
W	74	0.209105	0.213833	0.210621	0.184379	69.50	Hf
Ag	47	0.559421	0.563812	0.560884	0.497081	25.50	Pd/Rh
Mo	42	0.709319	0.713609	0.710749	0.632305	20.00	Zr
Cu	29	1.540598	1.544426	1.541874	1.39225	8.98	Ni
Co	27	1.78901	1.79290	1.79030	1.62083	7.71	Fe
Fe	26	1.93609	1.94003	1.93740	1.75665	7.11	Mn
Cr	24	2.28976	2.293663	2.29106	2.08492	5.99	V

Z: Ordnungszahl

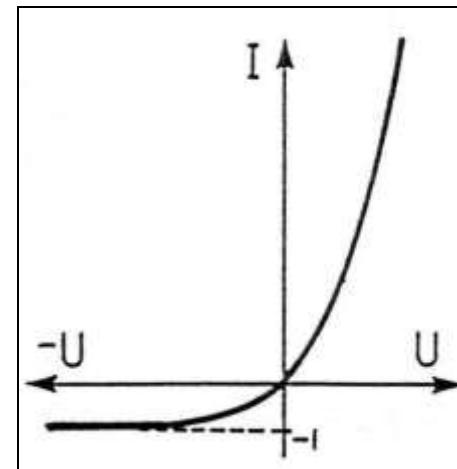
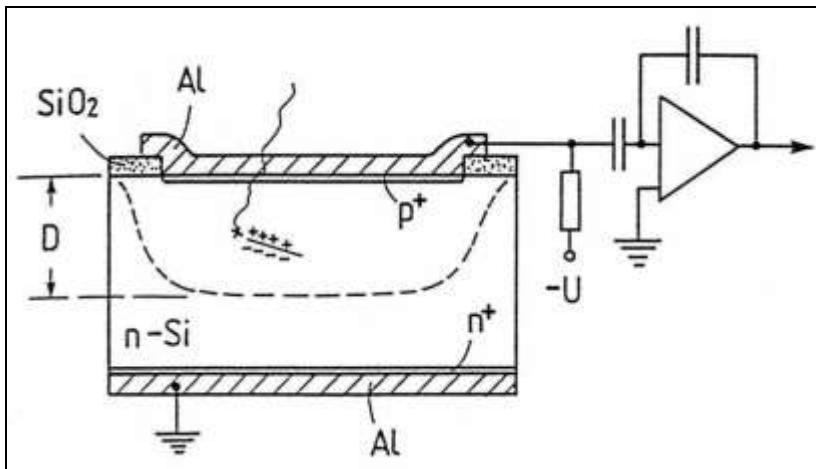
λ_{ch} [Å]: Wellenlängen der charakteristischen Linien

$\lambda(K\alpha) = 1/3\{2 \cdot \lambda(K\alpha_1) + \lambda(K\alpha_2)\}$: Mittelwert für die Wellenlänge $\lambda(K\alpha_{1,2})$

U_{\min} [kV]: minimale Anregungsspannung

Filter: Filtermaterial zur Absorption der $K\beta$ -Strahlung

Nachweis von Röntgenstrahlung: Halbleiter-Zähler (Si:Li)



Photodiode: In **Sperrrichtung gepolter p-n-Übergang**
 → Dunkelstrom vernachlässigbar

Bei „Beleuchtung“ mit Röntgenstrahlung:

- Erzeugung von Elektron-Loch-Paaren
 - Trennung der Paare im Feld des p-n-Übergangs
- „Photo-Strom“ durch die Diode
 proportional zur Leuchtstärke

U-I-Kennlinie einer (Photo-)Diode.

Vorteile:

- Gute Quantenausbeute bei kleinem Detektor-Volumen (Festkörper)
 - Gute Energieauflösung (≈ 100 eV)
- „Energiedispersive Messungen“

Nachteile:

- Kühlung nötig (wg. elektronischem Rauschen und Bauteilalterung)
- Erhebliche Totzeit.

Inhaltsverzeichnis

Untersuchungsmethoden von Kristallen

Beugungsmethoden

Röntgenstrahlung:

Eigenschaften

Erzeugung, Bremsstrahlung, charakteristische Strahlung

Nachweis

Röntgenbeugung am Einkristall

Interferenz, Gangunterschiede, Bragg'sche Gleichung

Röntgenbeugung an kristallinen Pulvern

Beugungsgeometrie, Beugungswinkel, Netzebenenabstand d_{hkl}

Informationsgehalt, Identifizierung von Substanzen mittels Datenbanken

Quadratische Form der Bragg'schen Gleichung

Indizierung unbekannter Substanzen

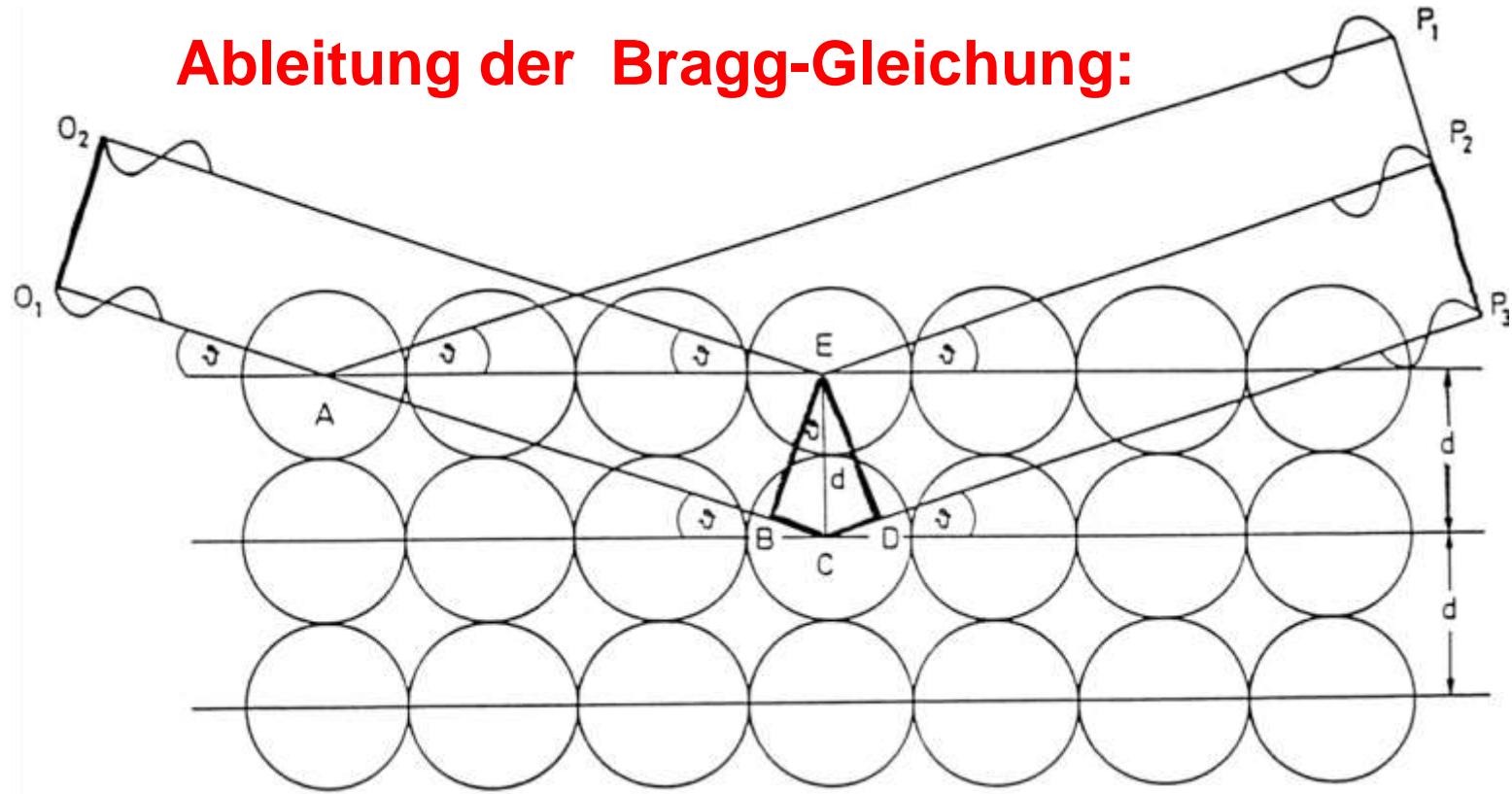
Beugungsintensitäten

Strukturfaktor, komplexe Zahlenebenen

Systematische Auslöschungen von Reflexen durch

zentrierte Gittertypen, Gleitspiegelebenen, Schraubenachsen

Ableitung der Bragg-Gleichung:



Wegunterschied O₂-E-P₂ und O₁-C-P₁: $\Delta = B \dots C + C \dots D = 2 \cdot (B \dots C)$

Die Strecke B...C im rechtwinkligen Dreieck E-B-C: $B \dots C = d \cdot \sin \delta$

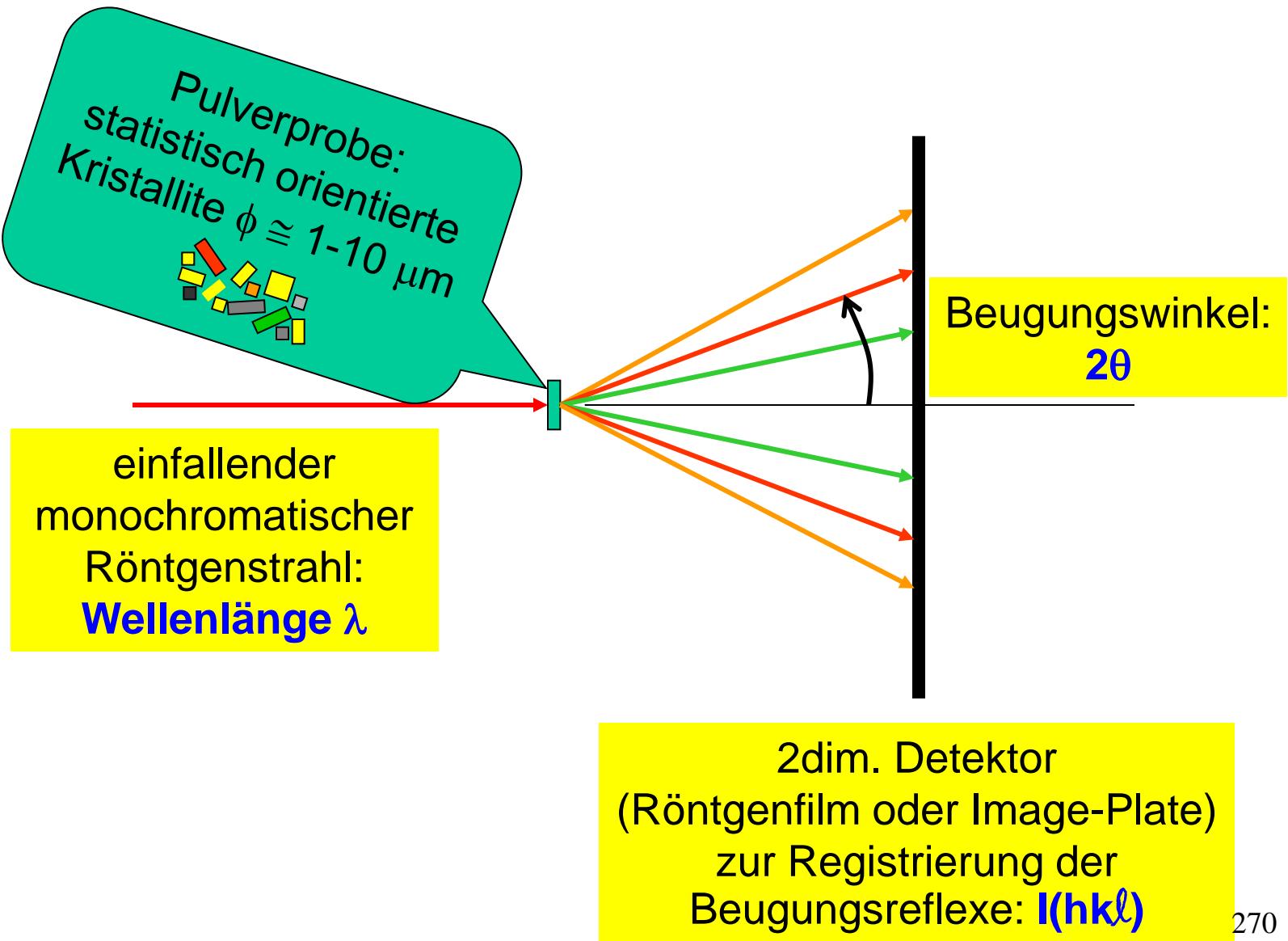
Konstruktive Interferenz der Wellen wenn:

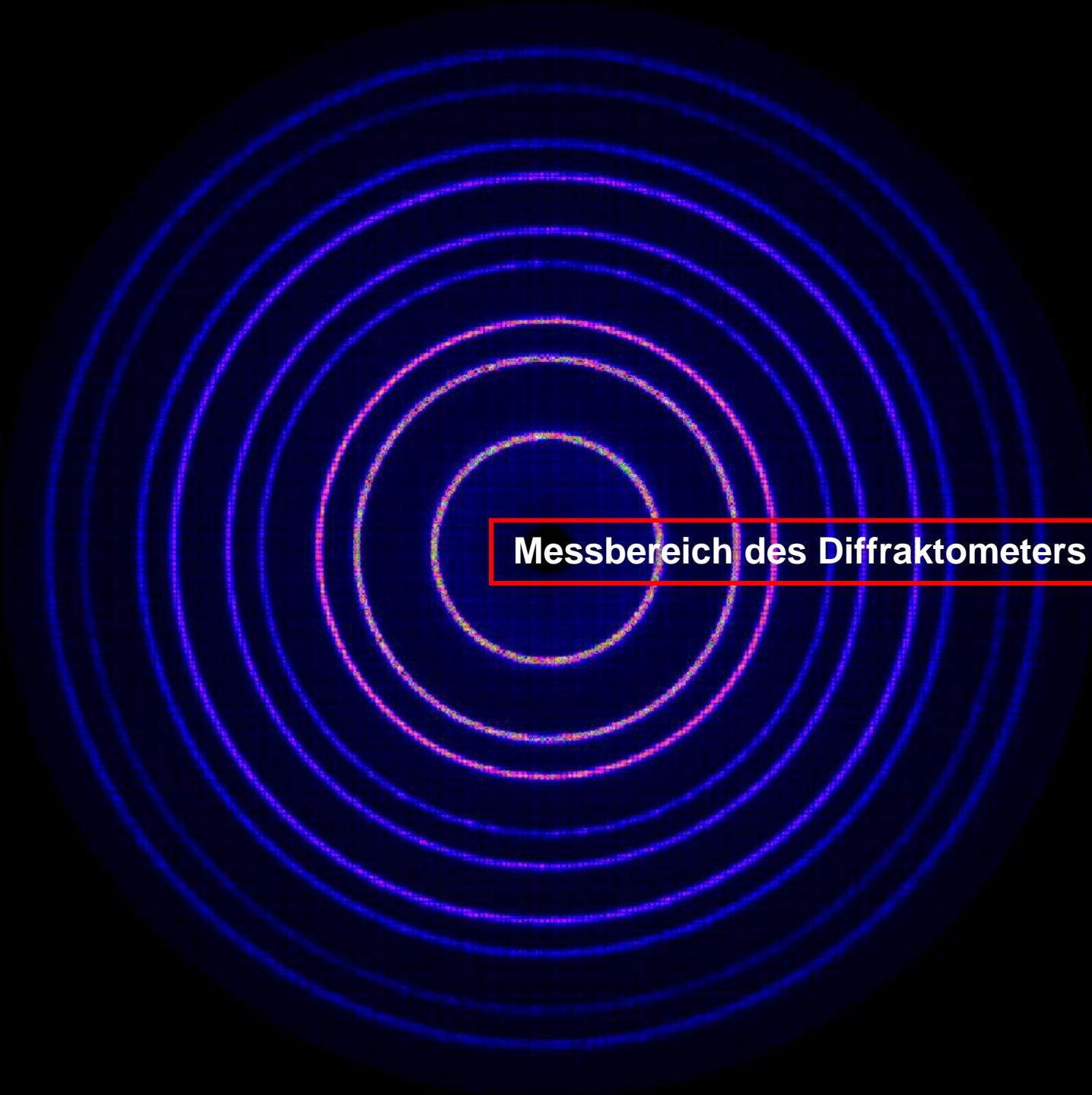
$$\Delta = n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \delta$$

n: ganze Zahl, λ: Wellenlänge der Röntgenstrahlung

d: Netzebenenabstand des Kristalls, δ: Beugungswinkel

Prinzip der Röntgenbeugung an Pulverproben





2 dim.
Aufnahme der
Beugungskegel
der
Pulverdiffraktion

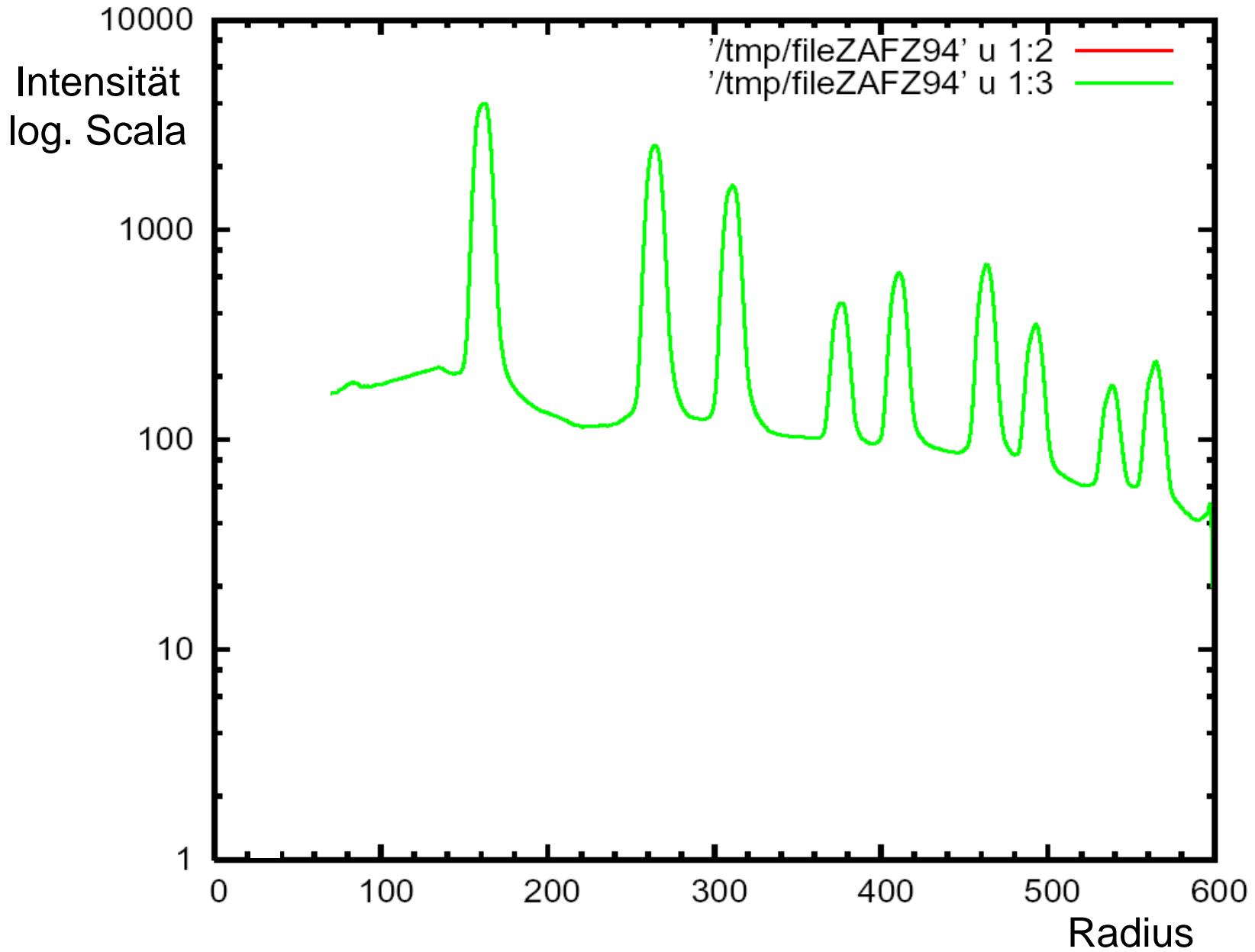
Substanz:
Si-Pulver

Röntgenstrahlung:
 MoK_{α} -Strahlung
0.71 Å

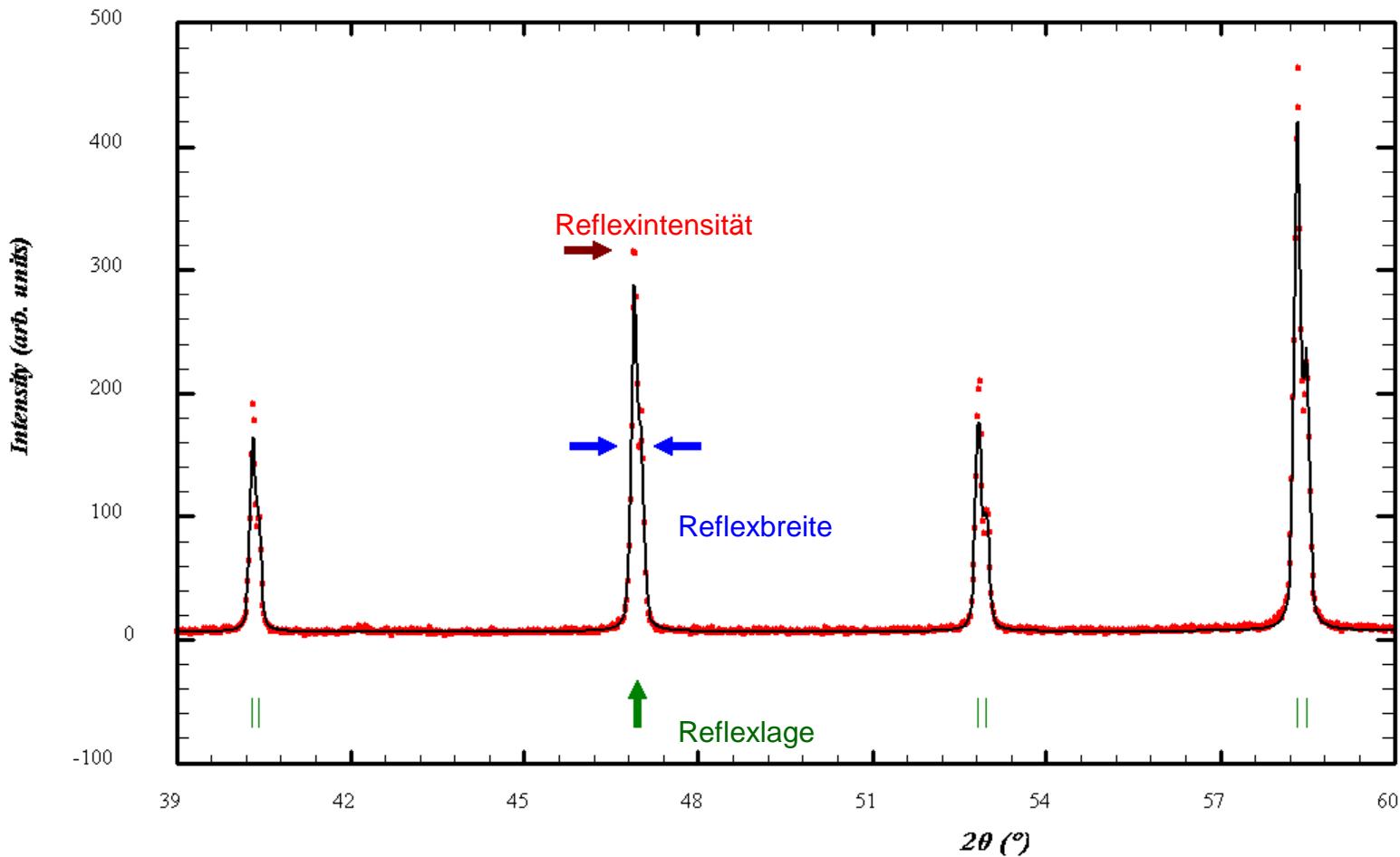
Detektor:
Image-Plate

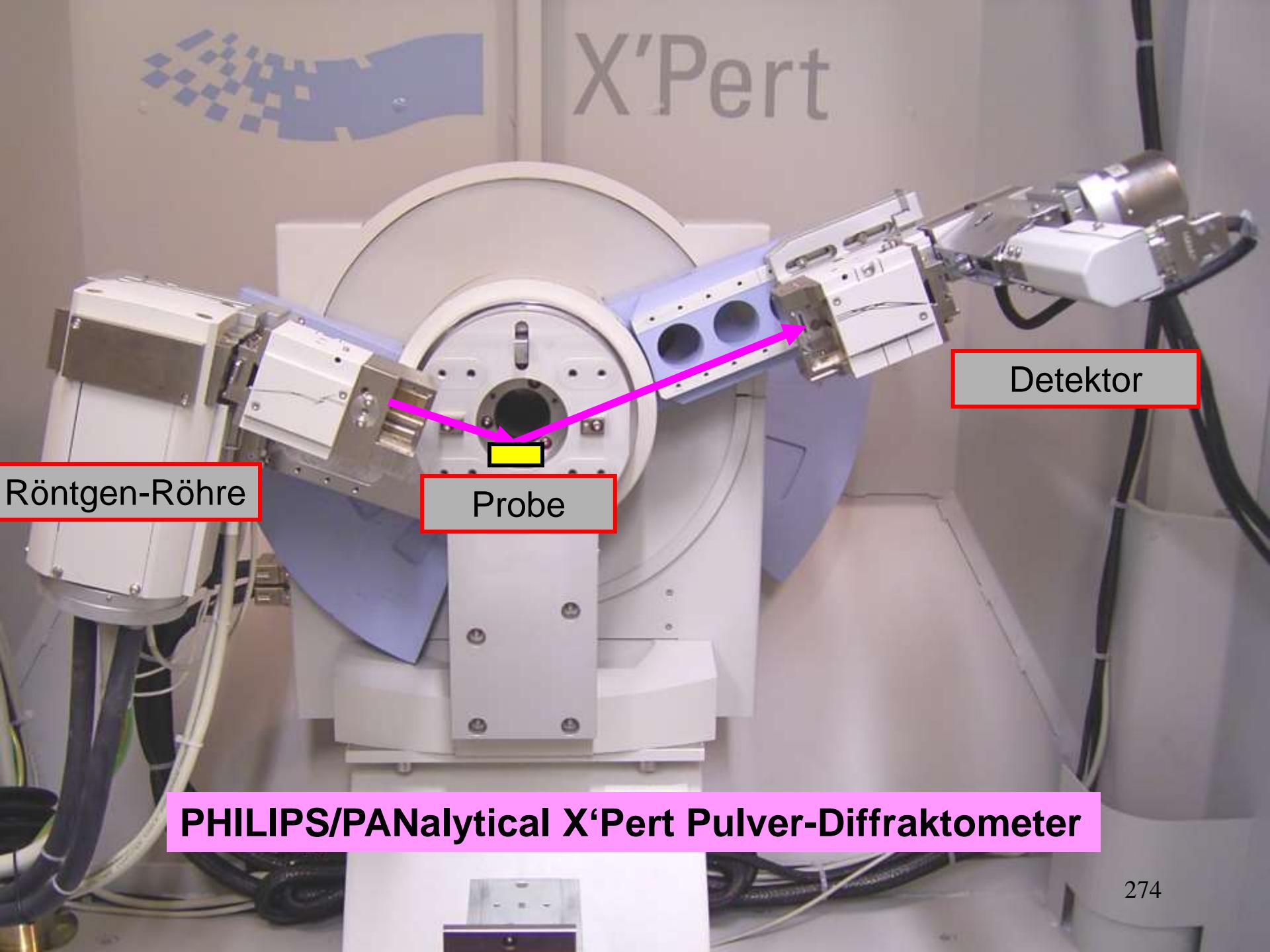
Messgrößen:
Öffnungswinkel 40°
Linien-Intensität

Integriertes Pulverdiagramm I(Radius → 2θ)



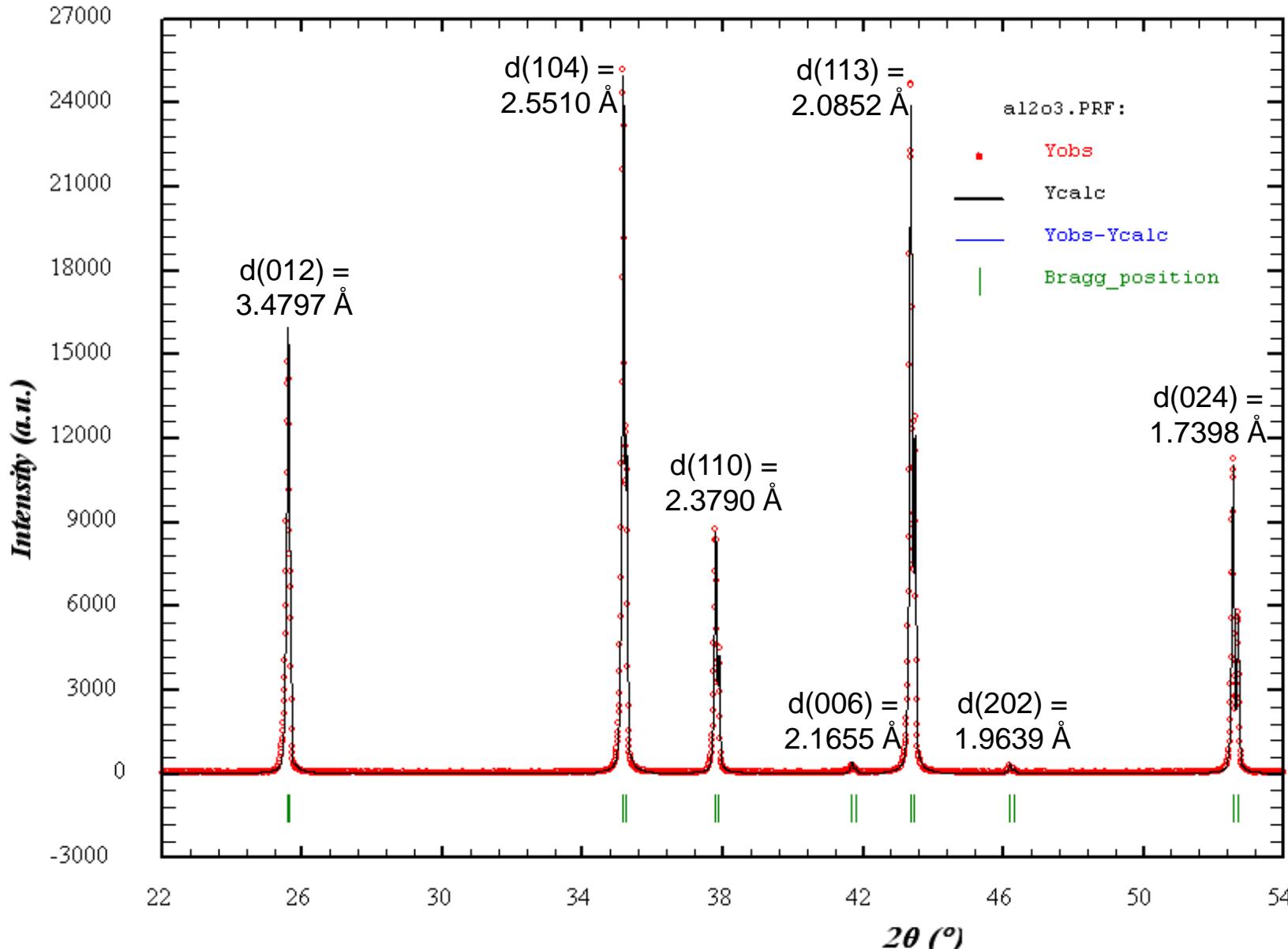
Pulverdiffraktometrie: Informationsgehalt





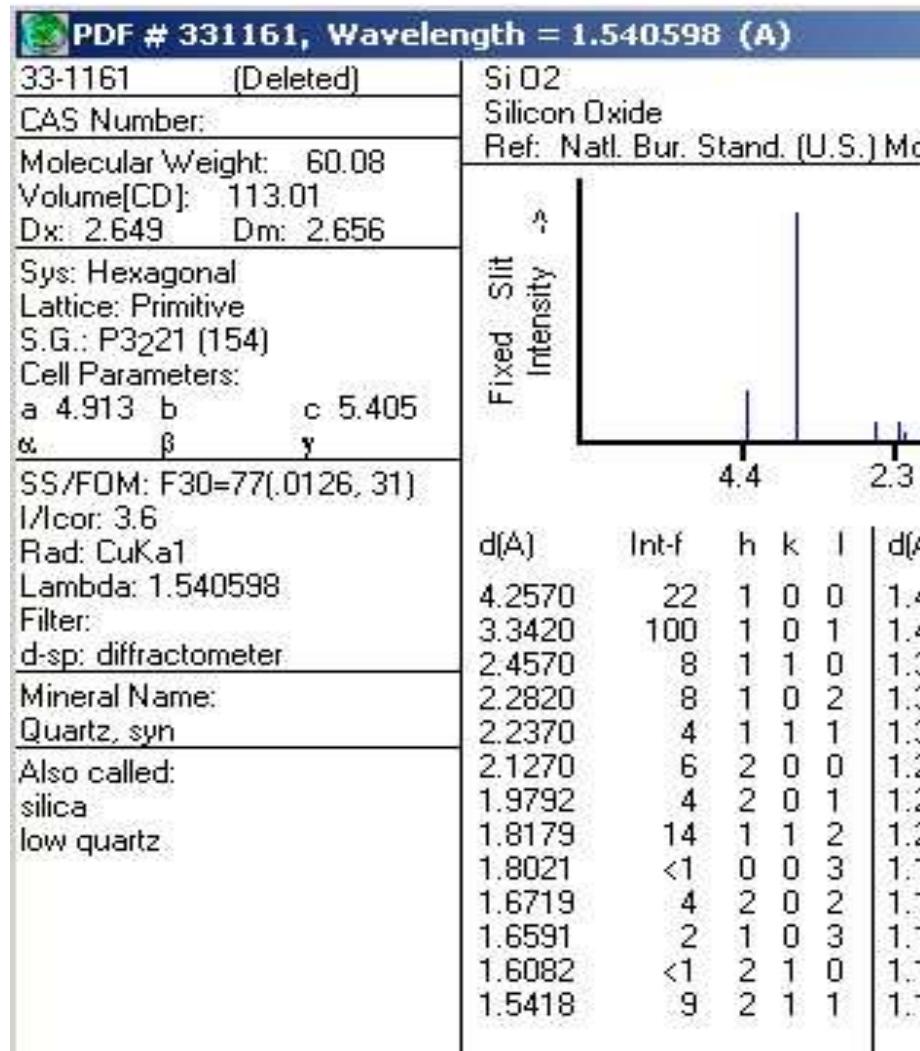
PHILIPS/PANalytical X'Pert Pulver-Diffraktometer

Ausschnitt des Pulverdiagramms von Al_2O_3 (Korund), Kleinwinkelbereich



\Rightarrow Bragg-Gleichung : $2 \cdot d(hkl) \cdot \sin\theta(hkl) = n\lambda$
 θ -Winkel $\Rightarrow d(hkl)$ -Werte

Identifizierung kristalliner Substanzen: Datenbank PDF(Powder Diffraction File)



Datenbank-Eintrag für Quarz:

Röntgenwellenlänge: 1.54 Å

Kristallsystem: Hex.

Gittertyp: Primitiv

Raumgruppe: P3₂21

Gitterparameter: a=4.91Å, c=5.40Å

Rechts unten: Liste mit:

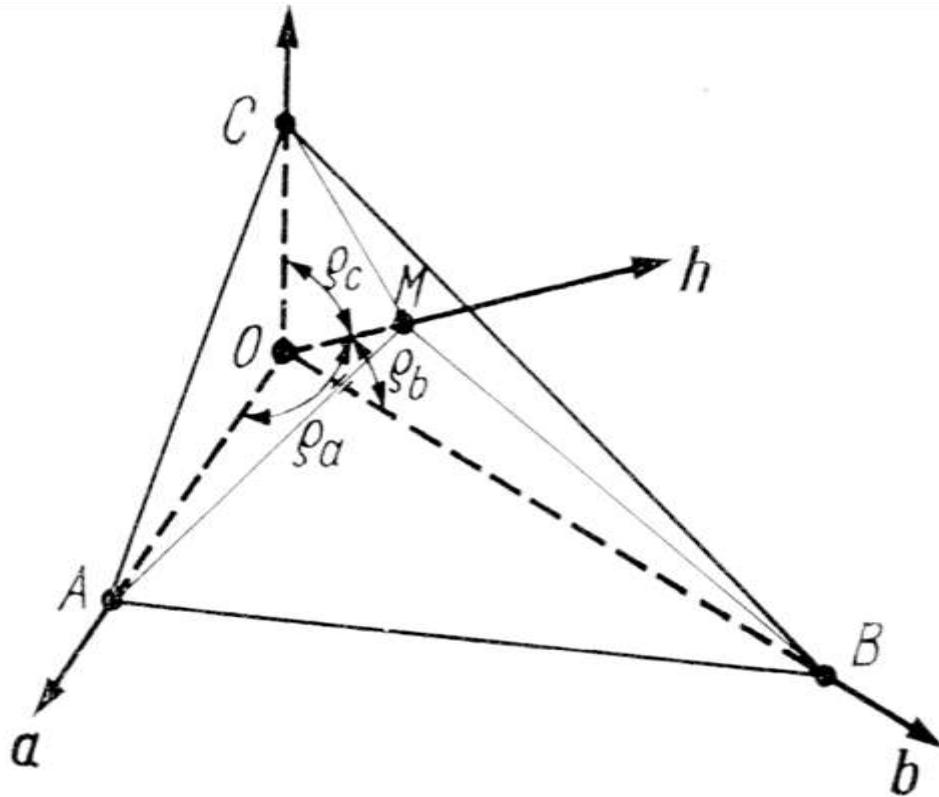
d-Wert, Intensität, h,k,l

Die d-Wert-Liste allein reicht meist schon aus, um eine Substanz in einer unbekannten Probe zu identifizieren.

Zusätzlich helfen noch die Intensitäten der Reflexe.

Das geht auch in Gemischen von mehreren kristallinen Phasen.

Zusammenhang zwischen a,b,c, h,k,l und d_{hkl} ?



$$\cos \rho_a : \cos \rho_b : \cos \rho_c = \frac{1}{OA} : \frac{1}{OB} : \frac{1}{OC} =$$

$$\frac{1}{ma} : \frac{1}{nb} : \frac{1}{pc} = \frac{h}{a} : \frac{k}{b} : \frac{l}{c}$$

- Beschreibung einer Netzebene über ihre **Flächennormale h**
- Verhältnis der Achsenabschnitte $OA:OB:OC=ma:nb:pc$ ist für jede Flächennormale charakteristisch, egal welchen Abstand zum Ursprung der Fußpunkt M der Fläche hat

- In den **Dreiecken AOM, BOM, COM** gilt wegen der rechten Winkel am **Fußpunkt M**:

$$\cos \rho_a = OM/OA; \cos \rho_b = OM/OB; \cos \rho_c = OM/OC$$

- Mit $OM = d_{hkl}$:

$$\cos \rho_a = d_{hkl} \cdot h/a; \cos \rho_b = d_{hkl} \cdot k/b; \cos \rho_c = d_{hkl} \cdot l/c$$

- für **rechtwinklige Achsensysteme** gilt: $\cos^2 \rho_a + \cos^2 \rho_b + \cos^2 \rho_c = 1$,

also z. B. im Orthorhombischen:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \left(\frac{h}{a}\right)^2 + \left(\frac{k}{b}\right)^2 + \left(\frac{l}{c}\right)^2$$

Allgemeiner Fall der quadratischen Form:

Triklines Kristallsystem: ($a \neq b \neq c$, $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$)

$$\frac{1}{d^2_{hkl}} = \frac{\frac{h^2}{a^2} \sin^2 \alpha + \frac{k^2}{b^2} \sin^2 \beta + \frac{l^2}{c^2} \sin^2 \gamma + \frac{2kl}{bc} (\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha) + \frac{2lh}{ca} (\cos \gamma \cos \alpha - \cos \beta) + \frac{2hk}{ab} (\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma)}{1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma}$$

A B C D E F

Vereinfachte Schreibweise:

$$\frac{1}{d^2_{hkl}} = Q_{hkl} = h^2 \cdot A + k^2 \cdot B + l^2 \cdot C + k \cdot l \cdot D + l \cdot h \cdot E + h \cdot k \cdot F$$

Damit:

-- Indizierung eines Pulverdiffraktogramms

Suchen einer mögl. kleinen Zelle, die alle beobachteten Q_{hkl} erzeugt (s. Übung)

-- Gitterparameter-Verfeinerung

Anpassung der GP so dass die beob. Q_{hkl} optimal mit den berechneten übereinstimmt

Indizierung eines Röntgenpulverdiffraktogramms

- Messung des **Pulverdiffraktogramms**
- Bestimmung der **Reflexlagen 2θ**
- Berechnung der **Q-Werte** der **quadratischen Form**
Rechenvorschrift: Im kubischen:

$$Q = \frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4 \sin^2 \theta}{\lambda^2} = \frac{1}{a^2} \cdot (h^2 + k^2 + l^2) = \frac{1}{a^2} \cdot N$$

- Alle Qs müssen sich als Produkt aus $1/a^2$ und einer ganzen Zahl (Quadratsumme dreier ganzer Zahlen) hinschreiben lassen

Untersuchungsmethoden von Kristallstrukturen:

Beugung von Röntgen, Neutronen, Elektronen, ... =
kohärente elastische Streuung

aus den Messungen der Reflexionsbedingungen der Bragg-Reflexe
(2θ -Winkel)



Kristallsysteme + Netzebenenabstände $d(hkl)$

\Rightarrow Gitterkonstanten: $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$

aus der Messung der Intensitäten der Bragg-Reflexe $I(hkl)$



Raumgruppen + Atomkoordinaten: x_j, y_j, z_j

Durch die Sequenz der $d(hkl)$ -Werte kann ein kristallines Material fast eindeutig bestimmt werden. Dabei werden Beugungsuntersuchungen zur sog. Phasenanalyse durchgeführt (unter Verwendung von Datenbanken mit ca. 350.000 bekannten Kristallstrukturen).

Inhaltsverzeichnis

Untersuchungsmethoden von Kristallen

Beugungsmethoden

Röntgenstrahlung:

Eigenschaften

Erzeugung, Bremsstrahlung, charakteristische Strahlung

Nachweis

Röntgenbeugung am Einkristall

Interferenz, Gangunterschiede, Bragg'sche Gleichung

Röntgenbeugung an kristallinen Pulvern

Beugungsgeometrie, Beugungswinkel, Netzebenenabstand d_{hkl}

Informationsgehalt, Identifizierung von Substanzen mittels Datenbanken

Quadratische Form der Bragg'schen Gleichung

Indizierung unbekannter Substanzen

Beugungsintensitäten

Strukturfaktor, komplexe Zahlenebenen

Systematische Auslöschungen von Reflexen durch

zentrierte Gittertypen, Gleitspiegelebenen, Schraubenachsen

Intensität der Bragg-Reflexe $I(hkl) \sim (\text{Strukturfaktor } F(hkl))^2$:

$$I(hkl) \sim |F(hkl)|^2$$

Der **Strukturfaktor** ist die Streuamplitude:

$$F(hkl) = \sum_{j=1}^{\text{alle Atome in der EZ}} f_j \cdot \exp 2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j) \cdot T_j$$

f_j : Streuamplitude des Atoms j

T_j : Temperatursfaktor des Atoms j

Integrale Auslösungen/erlaubte Reflexe:

für I-Gitter: (hkl) mit $h + k + l = 2n+1$ (ungerade Zahl)

für C-Gitter: (hkl) mit $h + k = 2n+1$ (ungerade Zahl)

für F-Gitter: (hkl) erlaubt nur wenn h, k und l gleiche Parität haben.

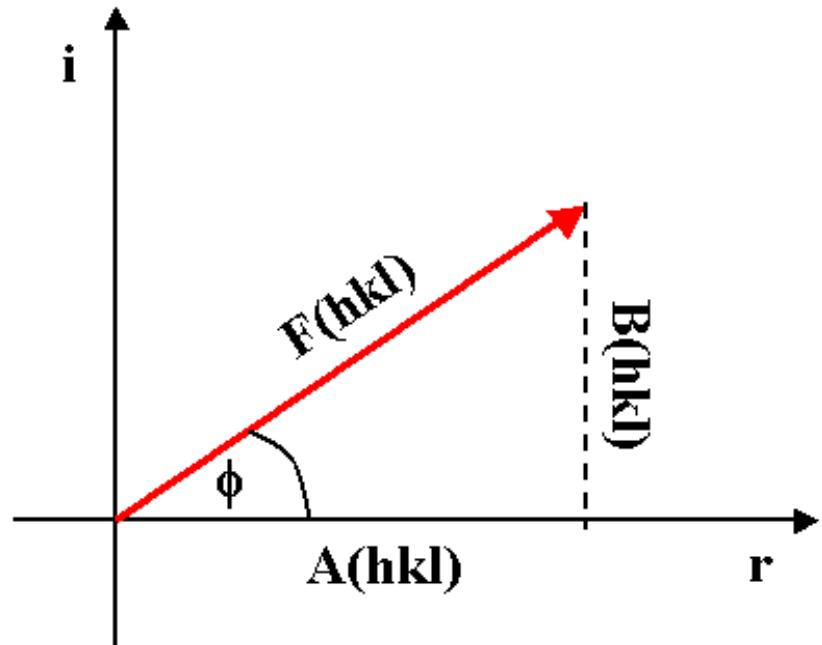
Die Beugungsintensität: $I \propto |F(\mathbf{H})|^2$

Die Strukturfaktoren (Streuamplituden) sind im allgemeinen **komplexe Größen**, die als Summe von Real- und Imaginärteil dargestellt werden können:

$$F(\mathbf{H}) = A(\mathbf{H}) + iB(\mathbf{H}),$$

die zugehörigen konjugiert komplexen Größen sind $F^*(\mathbf{H}) = A(\mathbf{H}) - iB(\mathbf{H})$

$$|F(\mathbf{H})|^2 = F(\mathbf{H}) \cdot F^*(\mathbf{H}) = A^2(\mathbf{H}) + B^2(\mathbf{H}).$$



Die Intensitätsmessung liefert nur den Betrag des Strukturfaktors und nicht die Phase $F(\mathbf{H}) = |F(\mathbf{H})| \cdot \exp(i\phi)$ mit dem Phasenwinkel ϕ .
⇒ Phasenproblem der Kristallographie!

Beispiel der integralen Auslöschungen für ein I-Gitter:

Für jedes Atom/Ion j bei x_j, y_j, z_j gibt es ein Symmetrie-äquivalentes (gleiches) Atom/Ion j' bei $x_j + \frac{1}{2}, y_j + \frac{1}{2}, z_j + \frac{1}{2}$.

Damit kann man einen partiellen Strukturfaktor $F_{jj'}(hkl)$ für dieses Paar von Atomen/Ionen berechnen:

$$\begin{aligned} F_{jj'}(hkl) &= f_j \{ \exp(2\pi i[hx_j + ky_j + lz_j]) + \exp(2\pi i[h(x_j + \frac{1}{2}) + k(y_j + \frac{1}{2}) + l(z_j + \frac{1}{2})]) \} \\ &= f_j \{ \exp(2\pi i[hx_j + ky_j + lz_j]) + \exp(2\pi i[hx_j + ky_j + lz_j]) \cdot \exp(2\pi i[\frac{1}{2}h + \frac{1}{2}k + \frac{1}{2}l]) \} \\ &= f_j \cdot \exp(2\pi i[hx_j + ky_j + lz_j]) \{ 1 + \exp(\pi i[h + k + l]) \} \end{aligned}$$

$$\text{für } h + k + l = 2n \Rightarrow \exp(\pi i[h + k + l]) = +1 \Rightarrow F_{jj'}(hkl) = 2 \cdot f_j \cdot \exp(2\pi i[hx_j + ky_j + lz_j])$$

$$\text{für } h + k + l = 2n + 1 \Rightarrow \exp(\pi i[h + k + l]) = -1 \Rightarrow F_{jj'}(hkl) = 0$$

$$\dots \exp(\pi i[2n+1]) = \cos(\pi[2n+1]) + i \cdot \sin(\pi[2n+1]) = -1 + i \cdot 0 \dots$$

Für eine ungerade Summe $h + k + l = 2n + 1$ ist der Strukturfaktor $F(hkl)$ (und damit die Intensität des zugehörigen Bragg-Peaks) null!

Integrale Auslöschungen $I(hkl) = 0$ und damit $F(hkl) = 0$

\Rightarrow Gesetzmäßigkeiten gelten für alle Reflexe h, k, l

Zentrierungs-Typ	Zentrierungvektoren $1/na + 1/mb + 1/oc$ $\Leftrightarrow 1/n, 1/m, 1/o$	Auslöschungsbedingungen gelten für alle h, k, l
P	keiner	keine
I	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	$h + k + l = 2n + 1$ (ungerade)
A	$0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	$k + l = 2n + 1$ (ungerade)
B	$\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$	$h + l = 2n + 1$ (ungerade)
C	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$	$h + k = 2n + 1$ (ungerade)
F	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$ $\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$ $0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	$h + k = 2n + 1$ und $h + l = 2n + 1$ und $k + l = 2n + 1$ (ungerade) \Leftrightarrow alle h, k, l gerade oder ungerade erlaubt

Zonale Auslöschungen

Gesetzmäßigkeiten gelten nur

für Reflexe einer Ebene des reziproken Gitters, z.B. $h, k, 0$

Gleitspiegelung: Spiegelung + Gleitkomponente \parallel Spiegelebene

Gleitspiegelebene $\perp c$: für die $h, k, 0$ Reflexe (Zone für $[uvw] = [001]$)

→ systematische Auslöschungen abhängig von der Gleitkomponente

(Entsprechendes gilt bei Gleitspiegelebenen senkrecht **b** für die $h, 0, l$

Reflexe und bei Gleitspiegelebenen senkrecht **a** für die $0, k, l$ Reflexe.)

Gleitspiegelebene $\perp c$	Gleitkomponente	Auslöschungsbedingungen für $hk0$
m	keine	keine
a	$\frac{1}{2} \mathbf{a} + 0 \mathbf{b} + 0 \mathbf{c}$	$h = 2n + 1$
b	$0 \mathbf{a} + \frac{1}{2} \mathbf{b} + 0 \mathbf{c}$	$k = 2n + 1$
n	$\frac{1}{2} \mathbf{a} + \frac{1}{2} \mathbf{b} + 0 \mathbf{c}$	$h + k = 2n + 1$
d	$\pm \frac{1}{4} \mathbf{a} \pm \frac{1}{4} \mathbf{b} + 0 \mathbf{c}$	$h + k = 2n + 1$ und $h + k = 4n + 2$ \Leftrightarrow nur Reflexe mit $h + k = 4n$ erlaubt

Serielle Auslöschungen

Gesetzmäßigkeiten gelten nur
für Reflexe einer Achsenrichtung des reziproken Gitters, z.B. 0, 0, I
Translationskomponenten der Schraubungen \Leftrightarrow systematischen
Auslöschungen von Reflexen mit Netzebenen \perp Schraubenachse

Bei Schraubenachsen $\parallel \mathbf{c}$ gilt dies für die 0, 0, I Reflexe.

(Bei SA parallel \mathbf{b} gilt dies für 0, k, 0 und bei SA parallel \mathbf{a} für h, 0, 0.)

Schraubenachsen $\parallel \mathbf{c}$	Schraubenkomponente	mögliche 0, 0, I Reflexe
2, 3, 4 und 6	keine	keine Auslöschungen
2_1 , 4_2 und 6_3	$0\mathbf{a} + 0\mathbf{b} + \frac{1}{2}\mathbf{c}$	nur mit $I = 2n$
3_1 , 3_2 und 6_2 , 6_4	$0\mathbf{a} + 0\mathbf{b} \pm \frac{1}{3}\mathbf{c}$	nur mit $I = 3n$
4_1 und 4_3	$0\mathbf{a} + 0\mathbf{b} \pm \frac{1}{4}\mathbf{c}$	nur mit $I = 4n$
6_1 und 6_5	$0\mathbf{a} + 0\mathbf{b} \pm \frac{1}{6}\mathbf{c}$	nur mit $I = 6n$

Grundzüge der Kristallographie

Aufbau der Vorlesung:

- **Symmetrie:** Grundlage des Kristallbaus,
geometrische Beschreibung der Kristalle
- **Kristallchemie und Kristallstruktur:**
Atomarer Aufbau der Kristalle
- **Untersuchungsmethoden von Kristallen:**
Beugungsmethoden
- **Defekte und Fehlordnung:**
Abweichungen vom idealen Kristallbau
- **Kristallphysik:** Zusammenhang zwischen physikalischen
Eigenschaften und Kristallstruktur

Inhaltsverzeichnis

Der Realkristall

Defekte und Fehlordnung in Kristallen

Null-dimensionale Fehler: Punktdefekte

Schottky, Frenkel, Chemische Fehlordnung, Farbzentren, Dotierung in Halbleitern

Eindimensionale Fehler: Versetzungen

Stufenversetzungen und Schraubenversetzungen

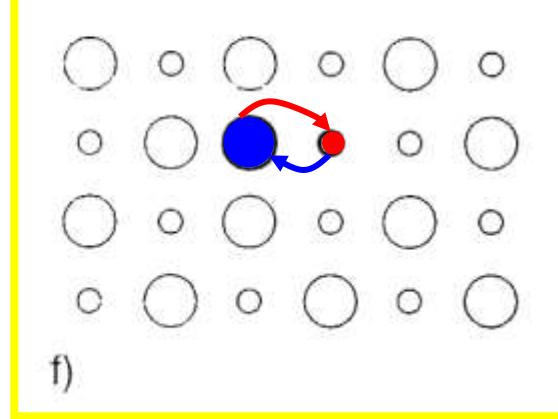
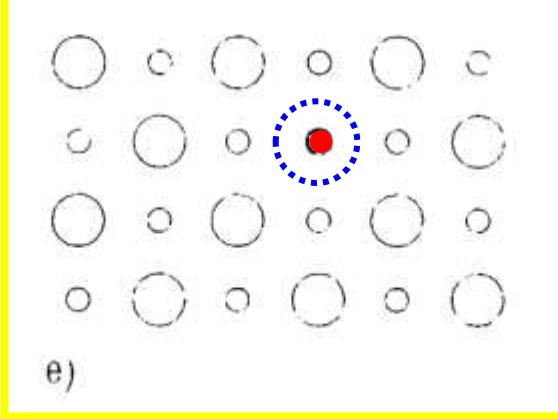
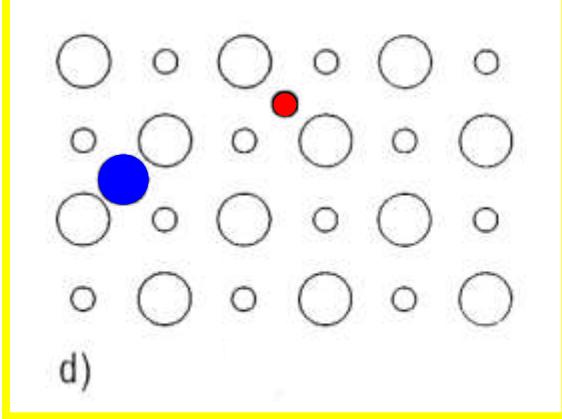
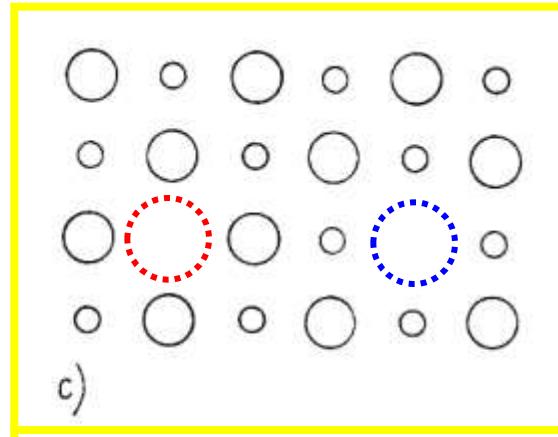
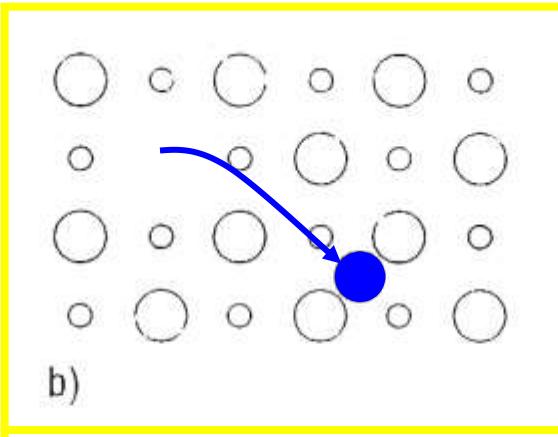
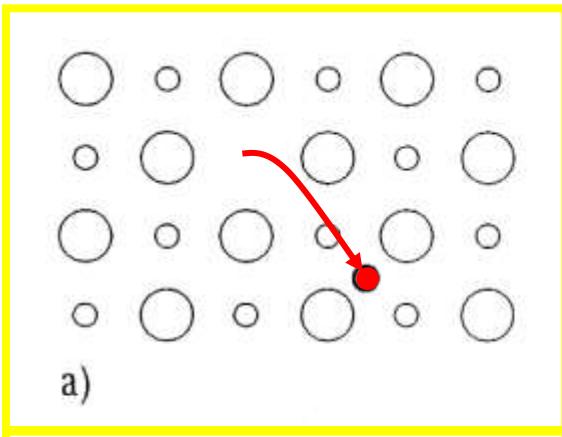
Bedeutung der Versetzungen für Kristallwachstum und Plastizität

Zweidimensionale Fehler:

Korngrenzen, Stapelfehler, Zwillingsgrenzen

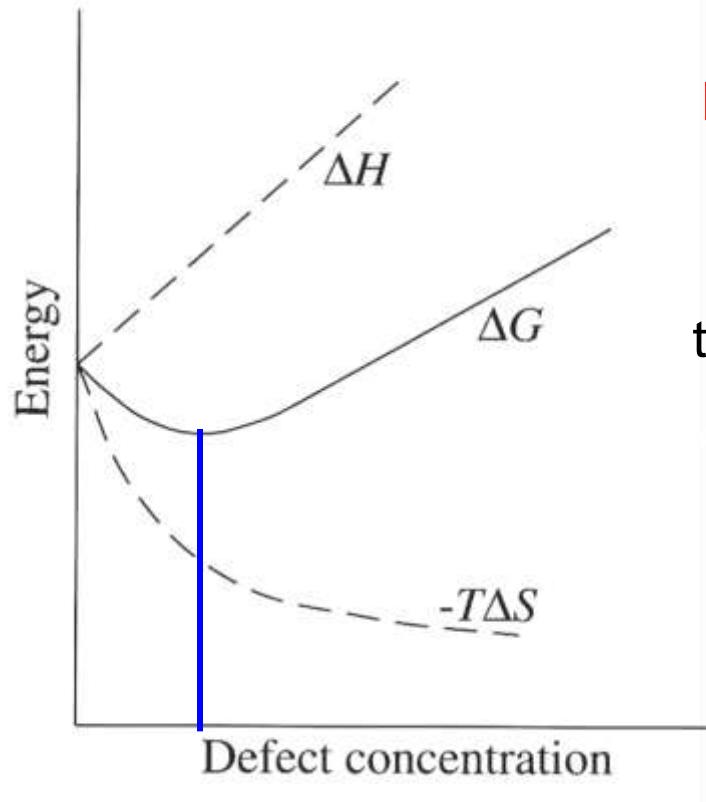
Dreidimensionale Fehler:

Ausscheidungen, Einschlüsse, Poren



0-dimensionale Kristallbaufehler: Punktdefekte in binären Ionenkristallen

- a) **Frenkel-Fehlordnung:** Leerstellen im Kationengitter und **Kationen** auf Zwischengitterplätzen
- b) **Anti-Frenkel-FO:** Leerstellen im Anionengitter und **Anionen** auf Zwischengitterplätzen
- c) **Schottky-Fehlordnung:** Leerstellen im Kationen- **und** Anionengitter
- d) **Anti-Schottky-FO:** Kationen und Anionen auf Zwischengitterplätzen
- e) **Anti-Struktur-Defekte:** Kationen ersetzen Anionen oder umgekehrt;
diese Defekte verändern die Stöchiometrie
- f) **Anti-Lagen-Defekte:** Platztausch zwischen Anionen und Kationen



Die freie Energie (Gibbs'sche freie Energie)

$$G = H - T \cdot S$$

hat ein Minimum, wenn ein Kristall sich im thermodynamischen Gleichgewicht befindet.

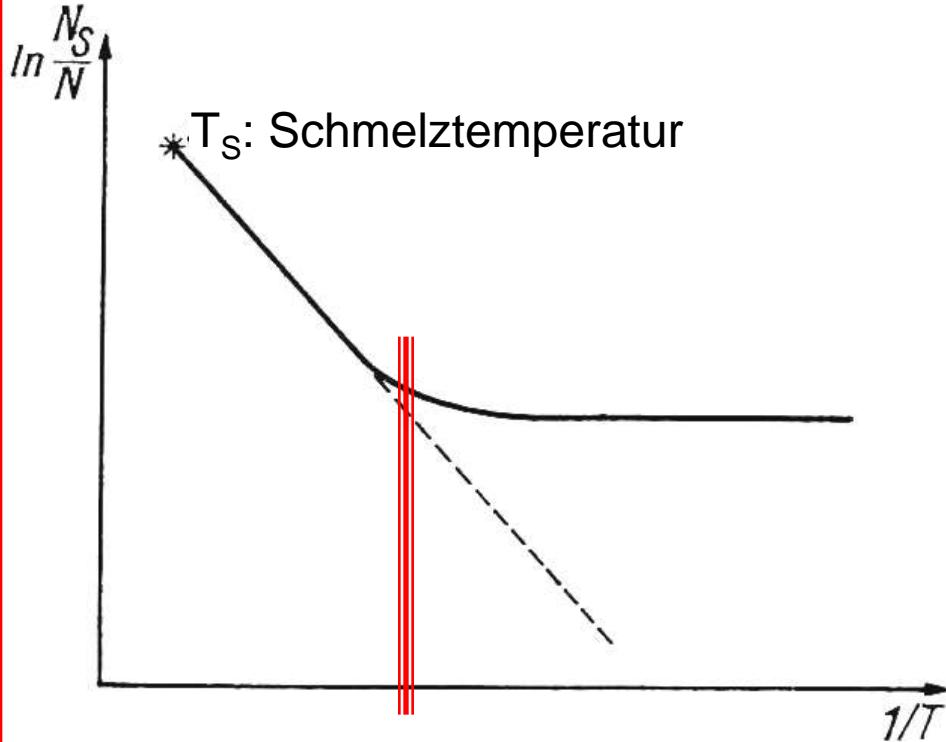
H: Enthalpie (innere Energie);

S: Entropie;

T: Temperatur [K]

Mit steigender Defektkonzentration steigen sowohl H als auch S an
 $(\Delta H > 0 \text{ und } \Delta S > 0)$.

Die Änderung der freien Energie ΔG erreicht bei einer gegebenen Temperatur ein Minimum (Gleichgewichtszustand) für eine bestimmte Defektkonzentration, ab der $T \cdot \Delta S < \Delta H$.



Bei Absenken der Temperatur nimmt die Konzentration der Punktdefekte ab:
Durch Diffusion und Platzwechselvorgänge „heilt“ der Kristall.

Für $E_s > k_B T$
friert die Defektkonzentration ein.

Die Konzentration von Punktdefekten in einem Kristall hängt von ihrer Bildungsenergie und von der Temperatur ab:

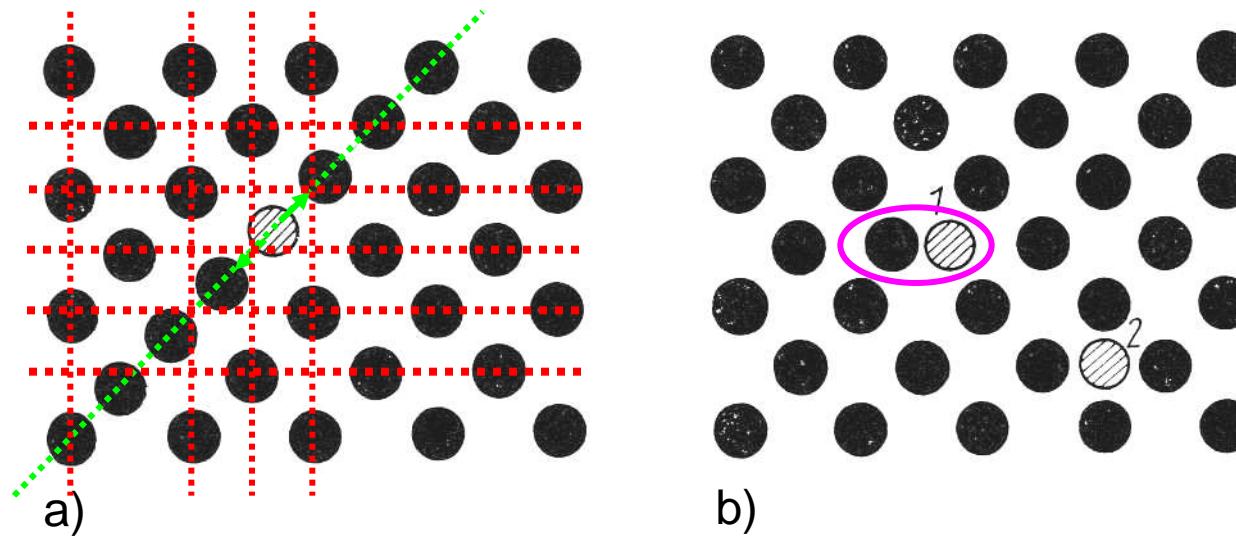
$$\frac{N_s}{N} = \exp\left(-\frac{E_s}{k_B T}\right)$$

N_s : Anzahl der Defekte;
 N : Anzahl der Atome des Kristalls;
 k_B : Boltzmann-Konstante;
 T : Temperatur [K]

Gilt nur im Zustand des thermodynamischen Gleichgewichtes!

Ein Cu-Kristall hat bei 1100 K (ca. $250 \text{ K} < T_M$):
 $N_s/N \approx 10^{-5}$
 (Leerstellen/Schottky-Defekte überwiegen)

Weitere Beispiele von 0-dimensionalen Kristallbaufehlern:

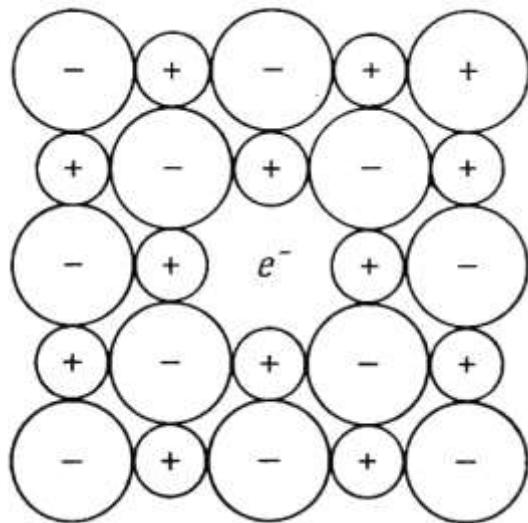


Zwischengitteratome in einer kubisch-dichtesten Kugelpackung:

Blick auf eine (100)-Ebene; schraffiert sind zusätzliche Zwischengitteratome

- a) **Crowdion**
- b) **Hantelförmiges Atompaar auf einem Gitterplatz (1)**
Zwischengitteratom in einer Oktaederlücke (2)

Weiteres Beispiel für Punktdefekte: Farbzentren

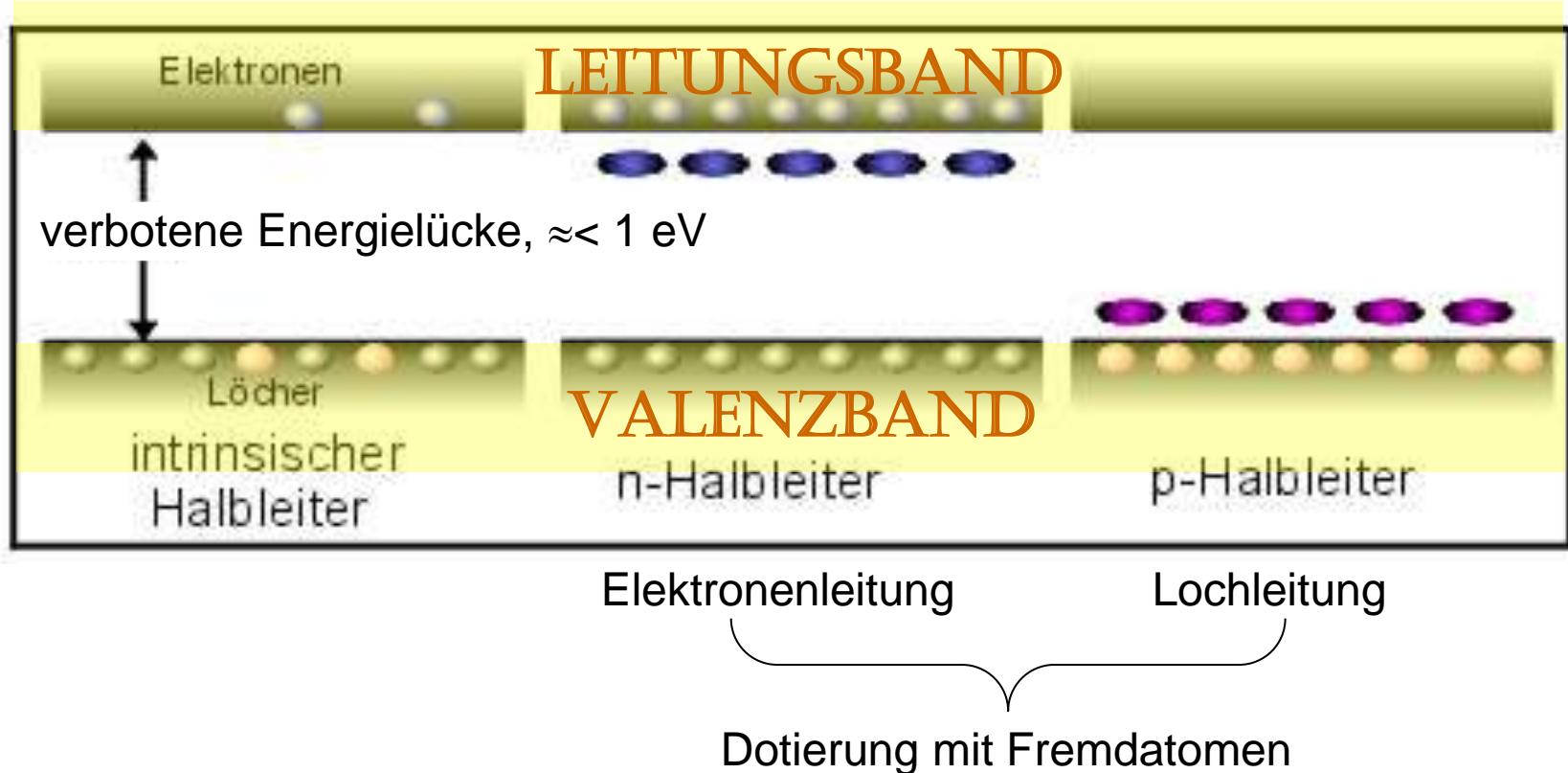


Modell des F-Zentrums in der NaCl-Struktur:

Anionenleerstellen werden durch Elektronen kompensiert (Ladungsneutralität)

Die Kristalle verfärben sich. Durch optische Absorptionsspektroskopie werden F-Zentren nachgewiesen: z. B. F-Bande bei 465 nm für NaCl. Das eigentliche F-Zentrum in NaCl ist schwach Bernsteinfarben, die blaue Farbe entsteht durch kleine Na-Cluster, die durch die Reaktion von F-zentren mit benachbarten Na^+ -Ionen entstehen: $\text{Na}^+ + e^- \rightarrow \text{Na}$

Elektronische Bandstruktur von Halbleitern

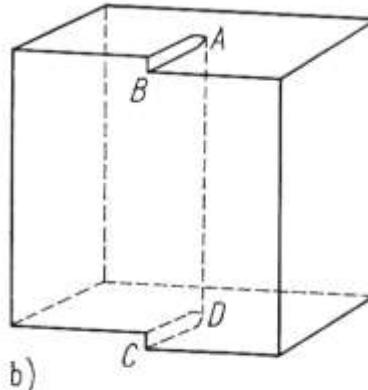
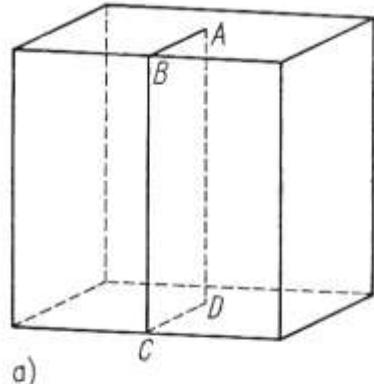


n-Halbleiter: z. B. können in einem Si-Kristall die Si mit 4 Valenzelektronen durch Atome mit 5 Valenzelektronen (z.B. P) sog. Donatoratome ersetzt werden \Rightarrow überschüssige e^- für die elektrische Leitung

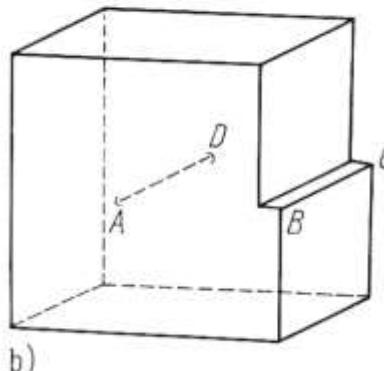
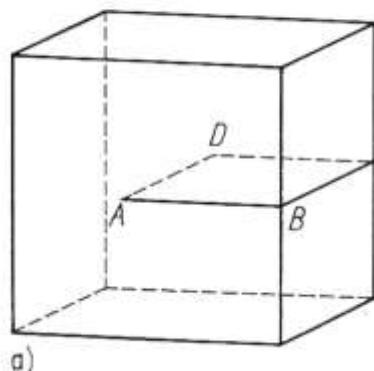
p-Halbleiter: z. B. können in einem Si-Kristall die Si mit 4 Valenzelektronen durch Atome mit 3 Valenzelektronen (z.B. B) sog. Akzeptoratome ersetzt werden \Rightarrow fehlende e^- (Löcher) für die elektrische Leitung

1-dimensionale Kristallbaufehler:

- **Stufenversetzungen**
- **Schraubenversetzungen**

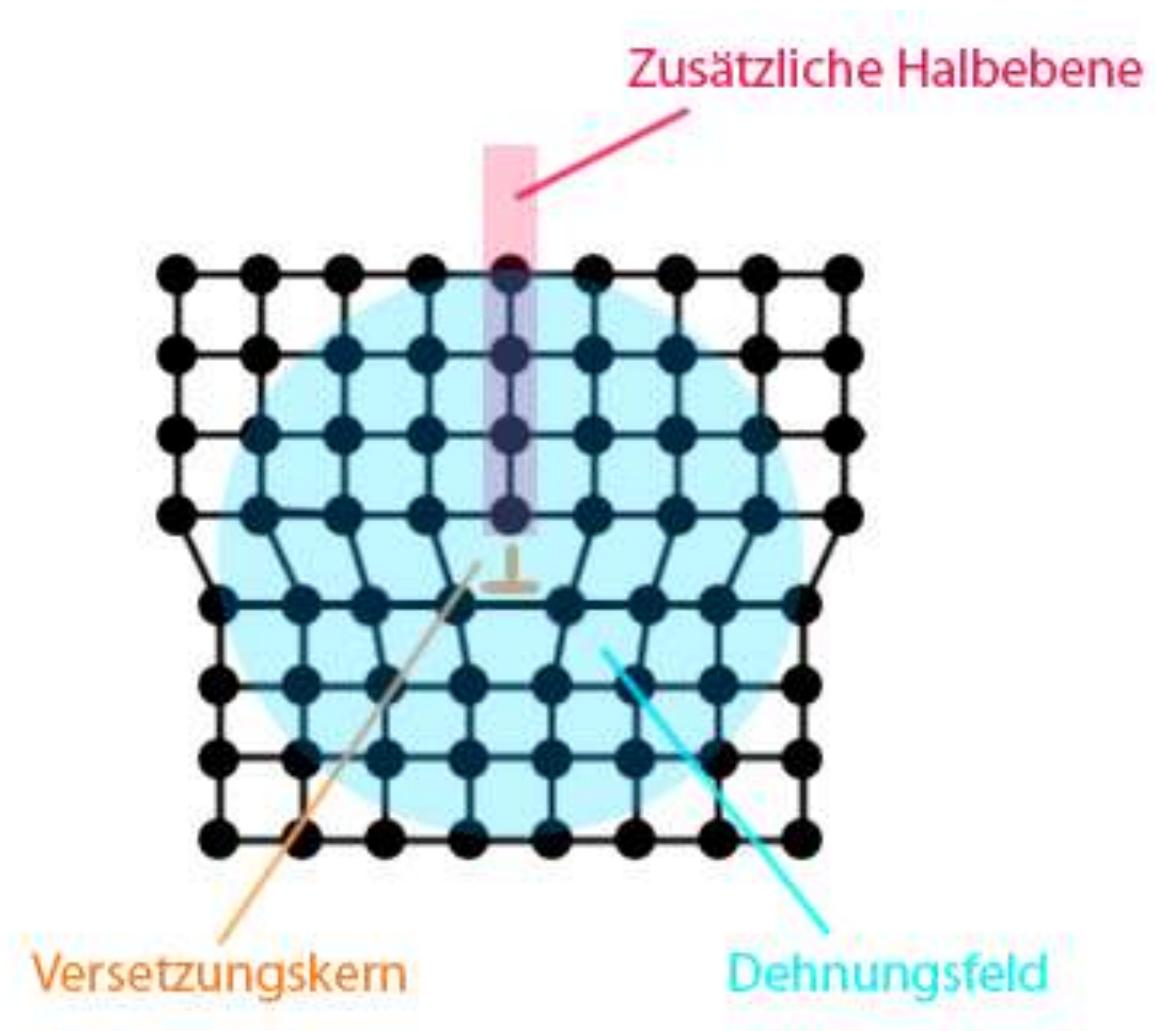


Zur Bildung einer Schraubenversetzung

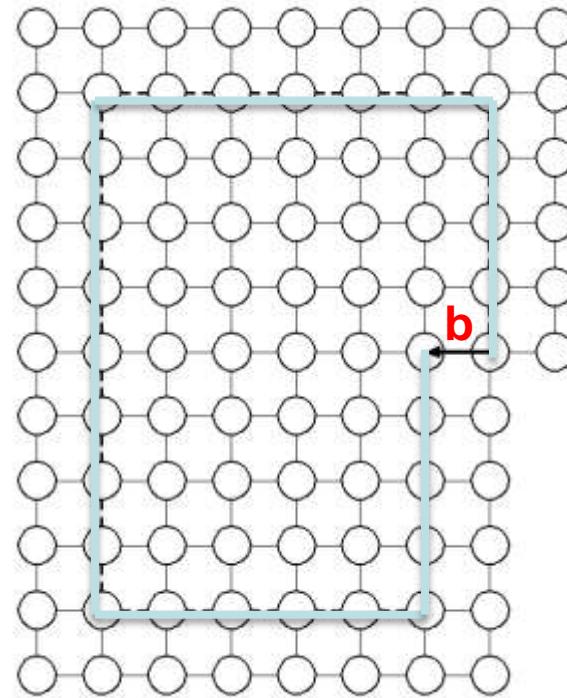
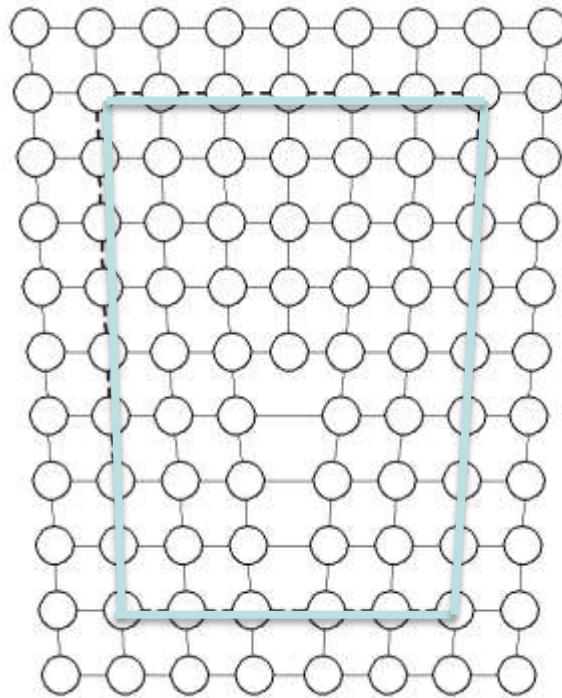


Zur Bildung einer Stufenversetzung

1-dimensionale Kristallbaufehler: Stufenversetzung

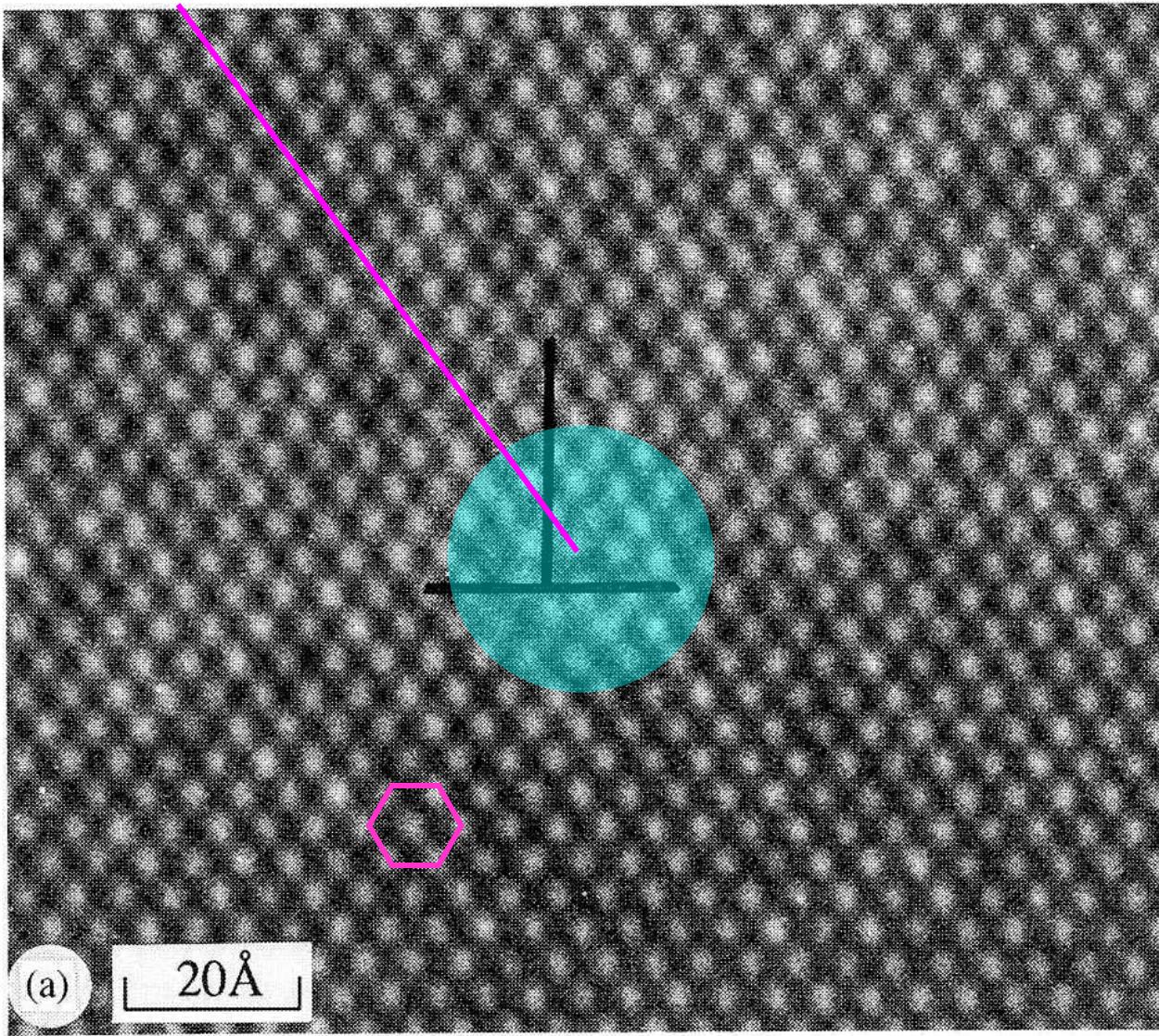


Wichtig: Orientierung der Versetzungsleitung und des Burgers-Vektors



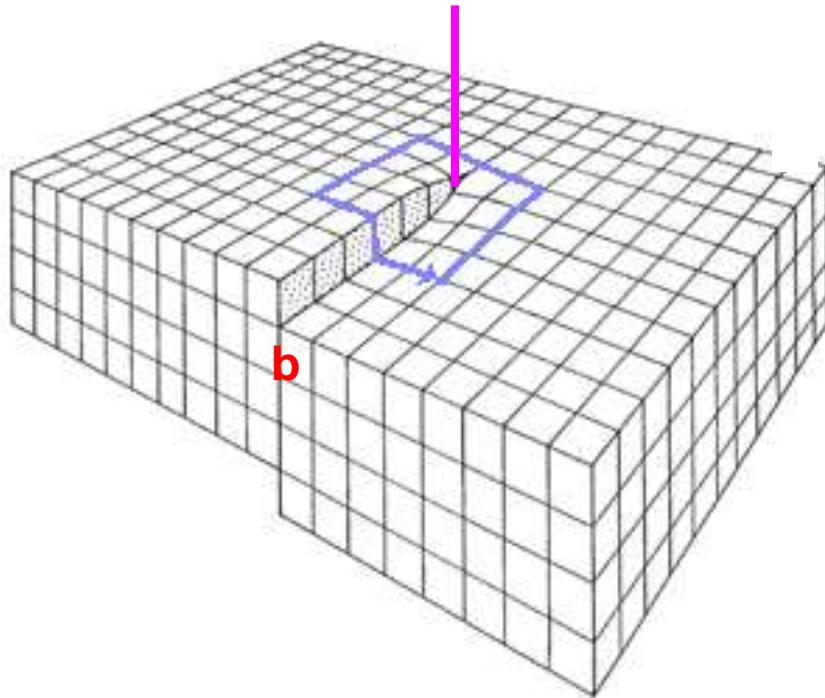
Der **Burgers-Vektor** lässt sich mit folgendem Gedankenspiel bilden:

- Mit etwas Abstand zur Versetzung wird eine Verbindung zwischen den Atomen gezogen, sodass ein geschlossener Umlauf entsteht (linkes Bild).
- Dies ist der Burgers-Umlauf, dargestellt durch die gestrichelte Linie.
- Nun wird der Umlauf auf das ungestörte Gitter übertragen (rechtes Bild).
- Anfangs- und Endpunkt des Umlauf sind verschieden. Die Verbindung, die nötig ist, um den Umlauf zu schließen, ist der Burgers-Vektor **b**.
- Bei einer Stufenversetzung ist $\mathbf{b} \perp$ Versetzungslinie.



Hochauflöste TEM-Aufnahme einer Stufenversetzung bei Si (111)
mit Burgers-Vektor $\mathbf{b} = \frac{1}{2} [011]$

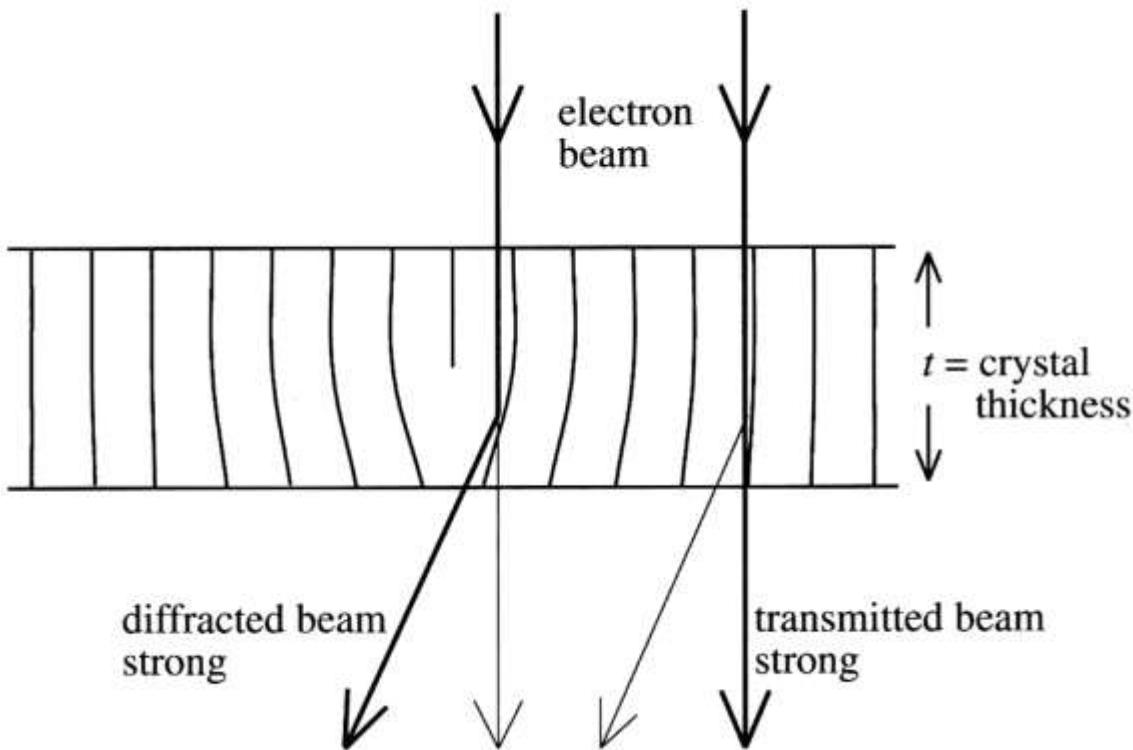
1-dimensionale Kristallbaufehler: Schraubenversetzung



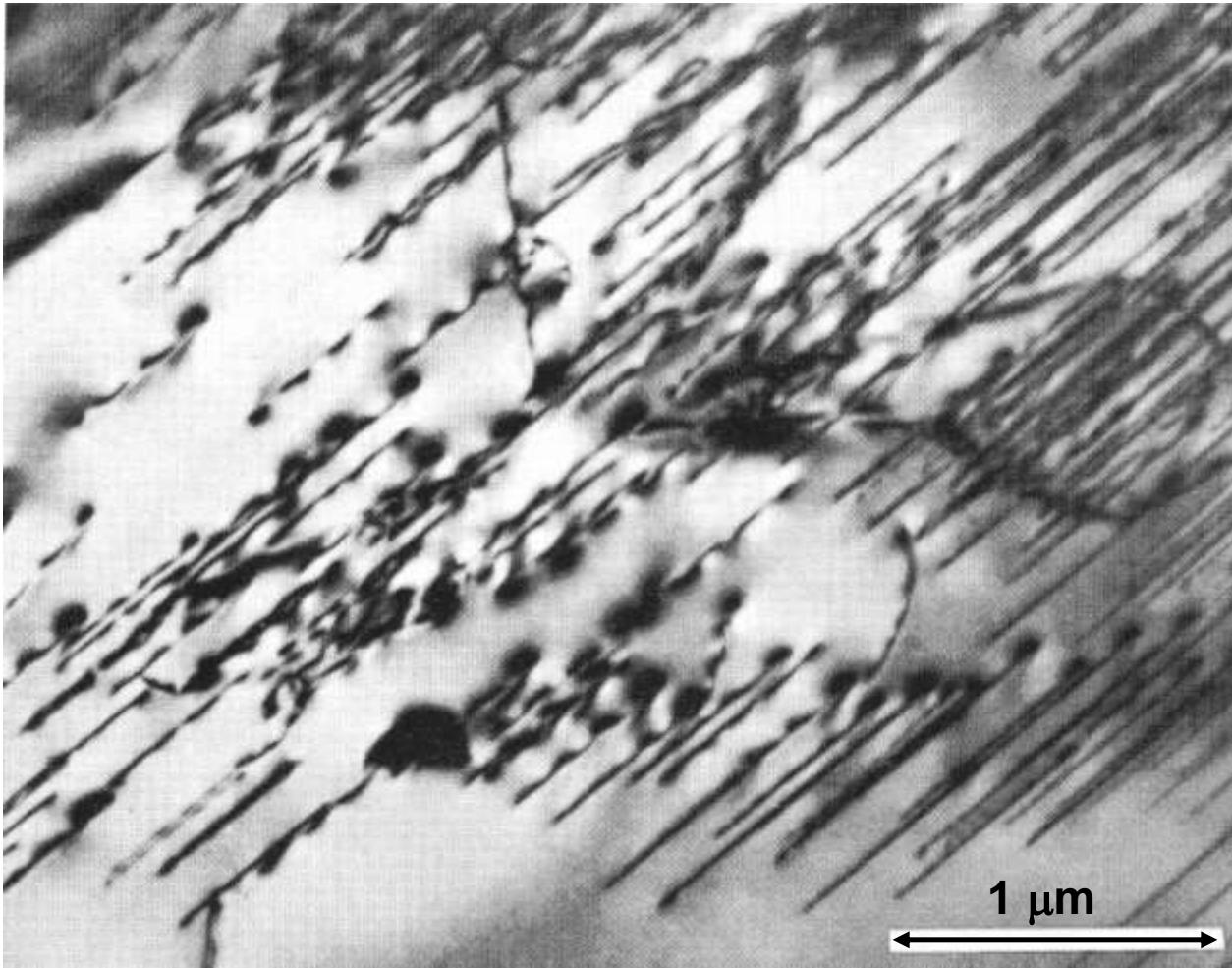
Vorstellung der Schraubenversetzung:

Das Gitter wird aufgeschnitten und in Richtung der **Versetzungslinie** verschoben (**Burgers-Vektor $b \parallel$ Versetzungslinie**).

Elektronenstreuung an Versetzungen in der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM):



Durch die Krümmung der Gitterebenen in der Umgebung der Versetzung wird der Elektronenstrahl abgelenkt. In der Hellfeld-Abbildung erscheint daher die Versetzungsleitung dunkler - in der Dunkelfeld-Abbildung heller - als der übrige Kristall.



TEM-Aufnahme (Hellfeld-Abbildung) von parallelen Versetzungen in einer 200 nm dicken Olivin-Probe.

Die Versetzungslien sind gegenüber der Oberfläche der Probe geneigt; Anfang und Ende markieren ihre Durchstoßungspunkte.

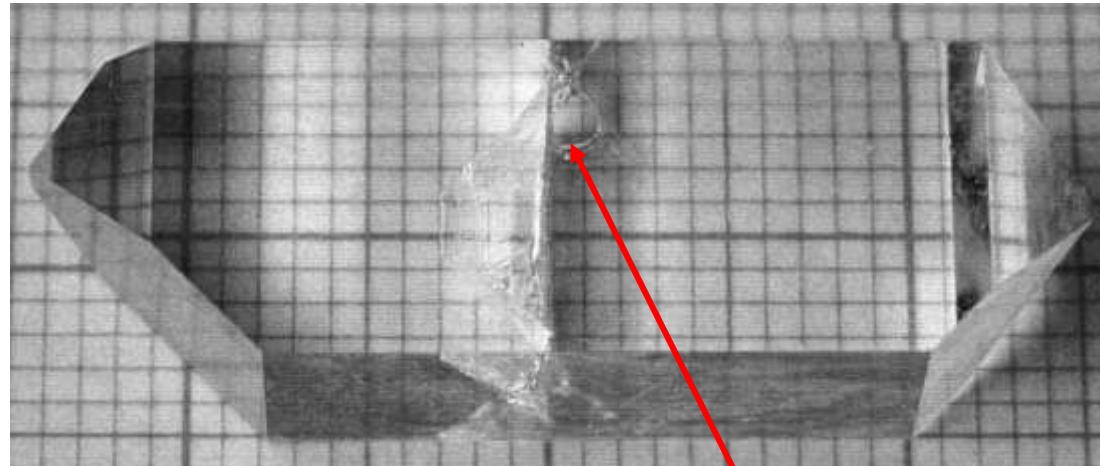
Entstehung von Versetzungen

Während Punktdefekte im thermodynamischen Gleichgewicht immer vorhanden sind gibt es spezielle Ursachen für die Bildung von Versetzungen:

- Fehlpassung des Gitters,
z. B. durch Schwankung der Zusammensetzung bei Mischkristallen
- Fehlpassung beim Kristallwachstum,
z. B. auf Keimkristall oder Kristallsubstrat (für epitaktisches Wachstum)
- plastische Verformung,
z. B. durch mechanische Deformation oder thermische Spannung
(Temperaturgradient)
- Kondensation (Clusterung) von Punktdefekten

Versetzungsbildung an der Oberfläche eines Keimkristalls

**RbH₂PO₄ (RDP) Einkristall
gezüchtet aus wässriger Lösung
im Institut für Kristallographie**



Der Keimkristall wurde an einem
Nylonfaden aufgehängt.

2-dimensionale Kristallbaufehler:

- **Korngrenzen**
- **Stapelfehler**
- **Zwillingsgrenzen**

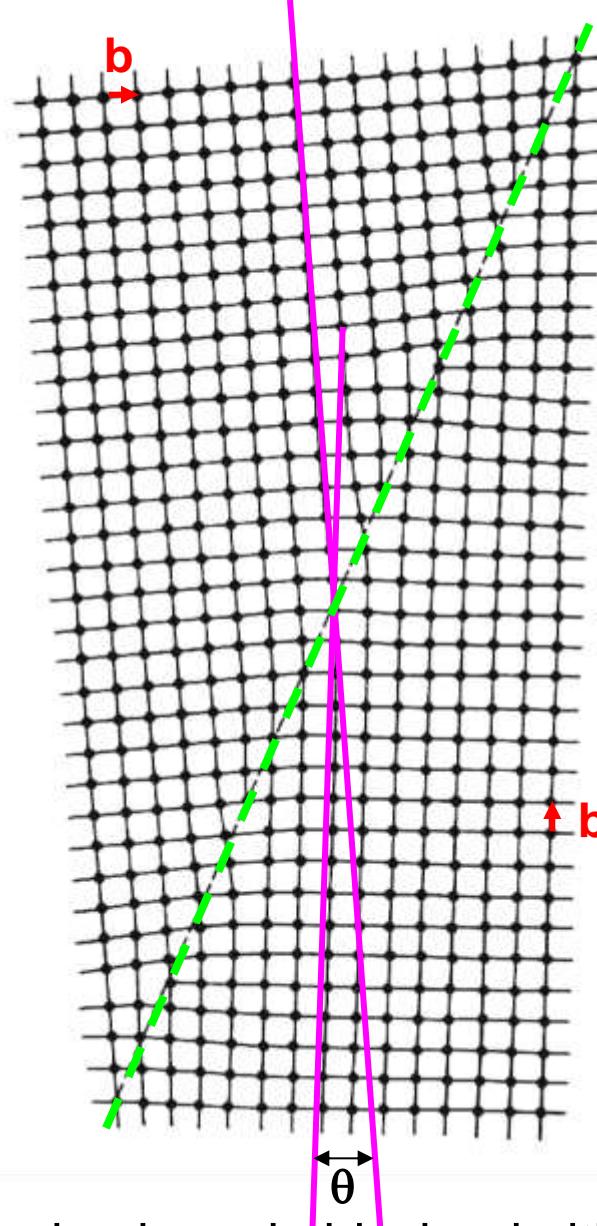
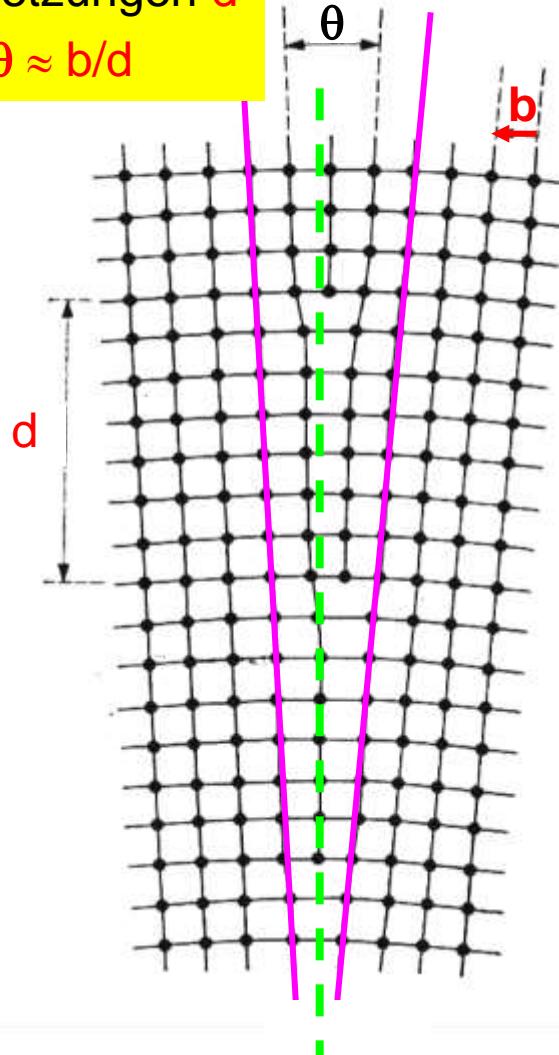
An diesen inneren Grenzflächen stoßen zwei Kristallindividuen (Kristallkörper) gleicher Kristallstruktur zusammen. Für die Beschreibung der relativen Orientierung der beiden Körner sind 5 Größen erforderlich:

- Drehachse und Drehwinkel
- (hkl) der Grenzfläche
(bezogen auf das Kristallgitter eines Korns)

Die Hauptstörung der Kristalle ist die Oberfläche (äußere Grenzfläche).

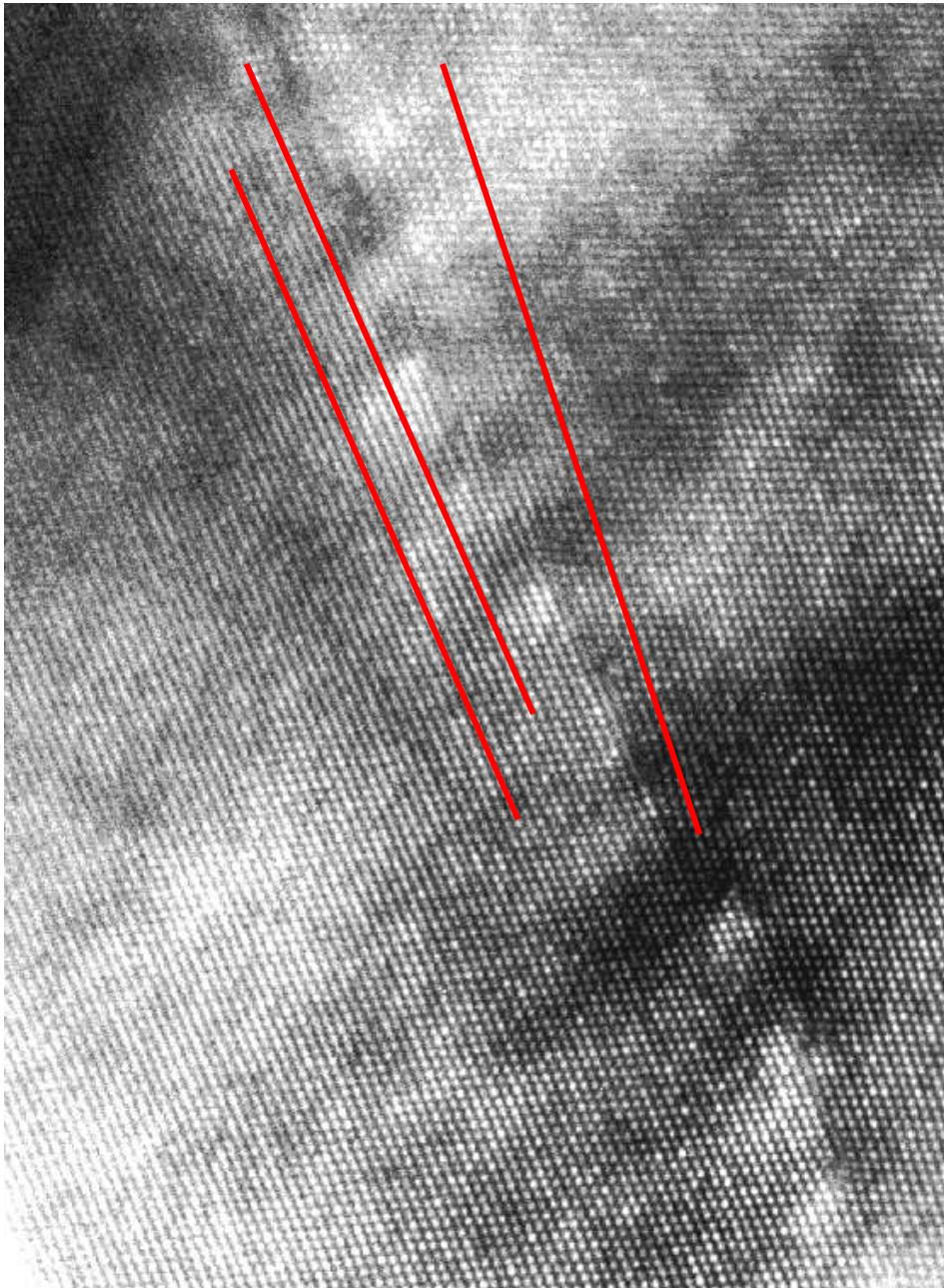
mittlerer Abstand
der Versetzungen d

$$\Rightarrow \theta \approx b/d$$

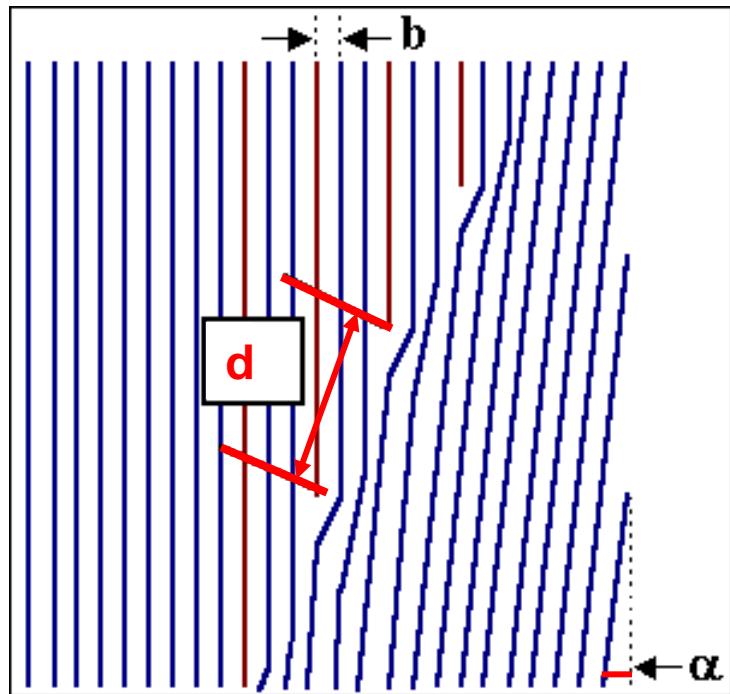


Modell einer **Kleinwinkelkorngrenze** in einem kubisch primitiven Gitter
symmetrischer Fall (links) unsymmetrischer Fall (rechts)

Im unsymmetrischen Fall haben Burgers-Vektoren unterschiedliche Orientierungen.

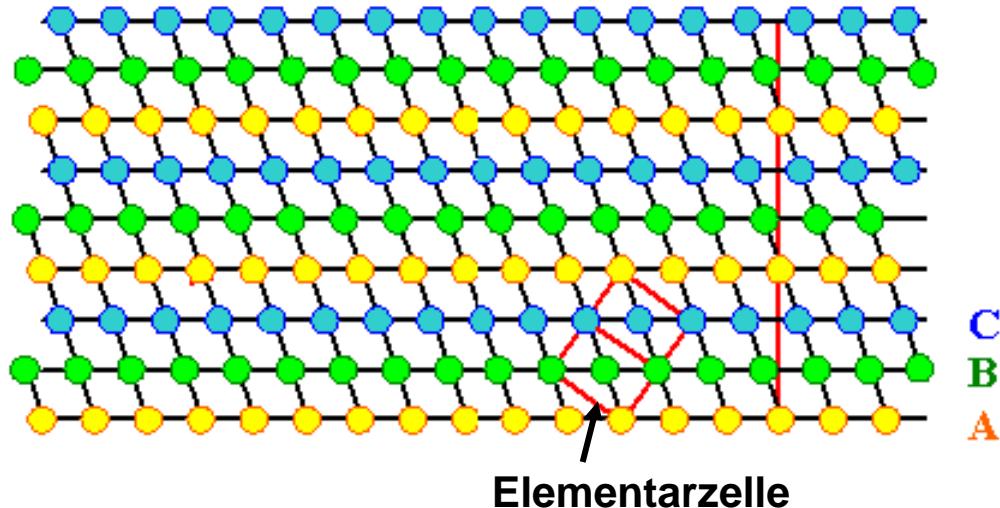


Kleinwinkel-Kippkorngrenze in Silizium

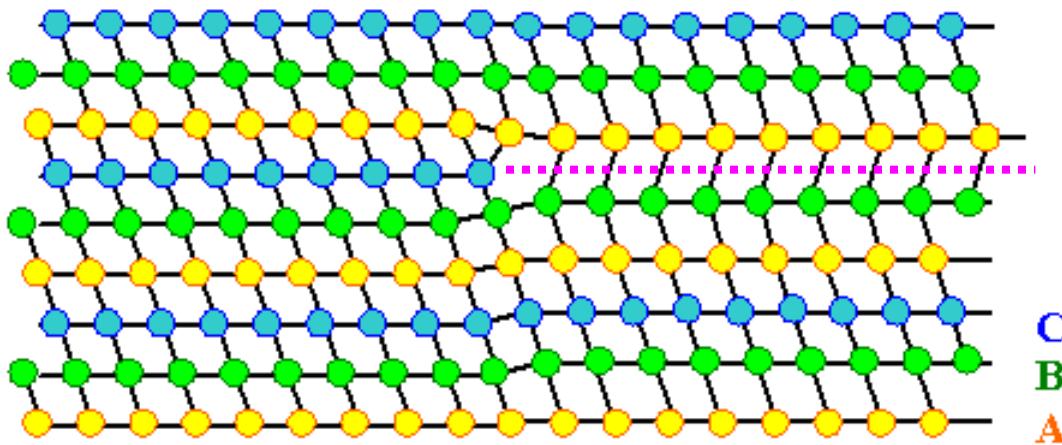


Der Abstand d der Versetzungen ist mit dem Kippwinkel α durch die Beziehung
$$\alpha = |\mathbf{b}|/d$$
 für kleine α gegeben (für Kleinwinkelkorngrenzen ist $\alpha < 4^\circ$).
Dies ist eine simple Version der **Frankschen Formel** zur Beziehung von Versetzungsgometrie und Orientierung von Korngrenzen.

2-dimensionale Kristallbaufehler: **Stapelfehler**



[110]-Projektion des fcc-Gitters mit der Stapelfolge
...ABCABCABC... in
[111]-Richtung



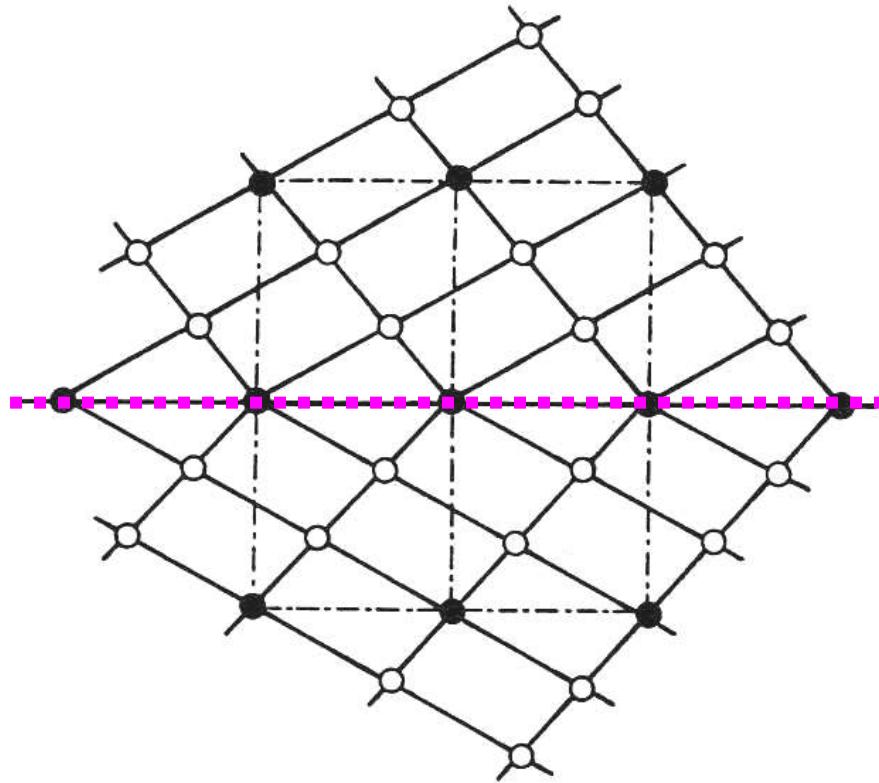
Ein Teil einer horizontalen (111)-Ebene **C** wird z. B. durch Agglomeration von Leerstellen entfernt. Der Rand der limitierten Ebene bildet eine Stufenversetzung

Die Stapelfolge wird gestört:

...ABCAB|ABC...
Stapelfehler sind

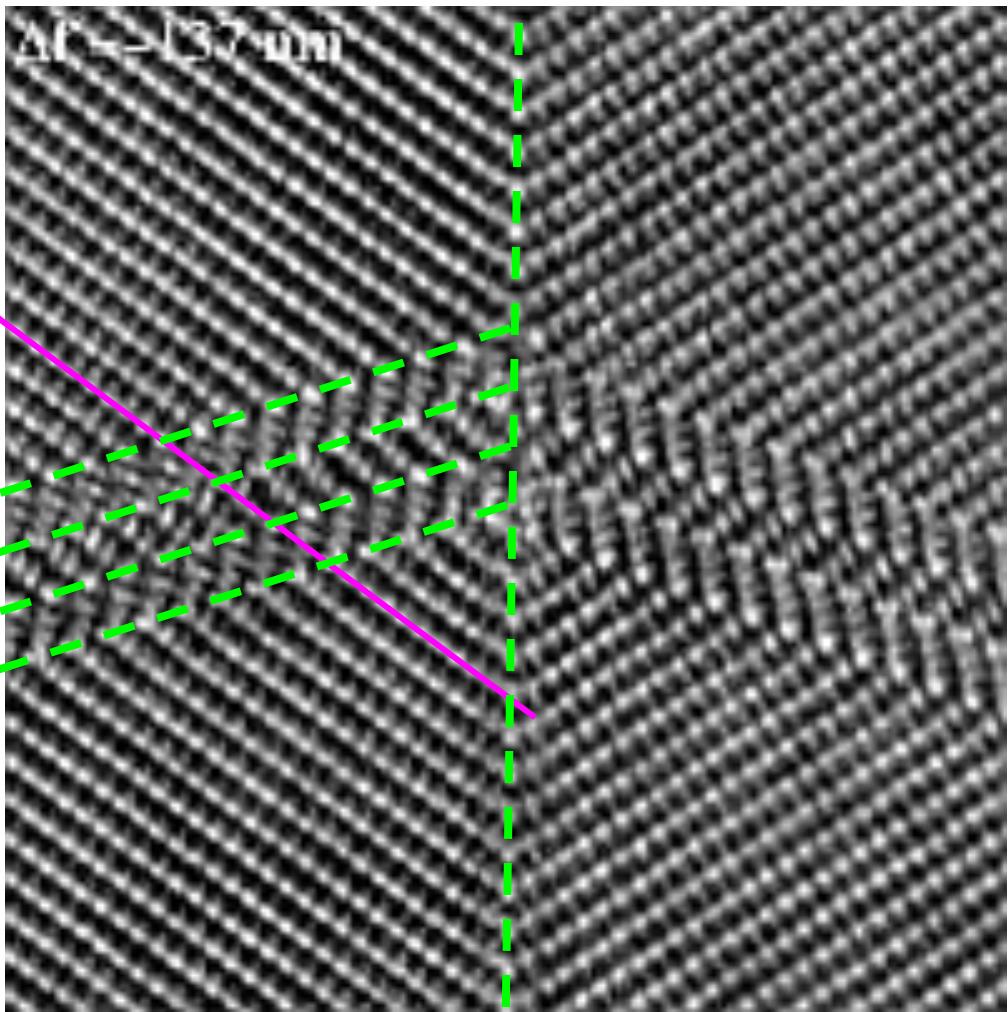
2-dimensionale Defekte mit einer Energie von typisch
100mJ/m².

2-dimensionale Kristallbaufehler: Zwillingsgrenzen



Koinzidenzorientierung zweier Gitter;
die Punkte des Koinzidenzgitters sind ausgefüllt.

Beispiel einer **Zwillingsgrenze** (hier als makroskopische Spiegelebene)

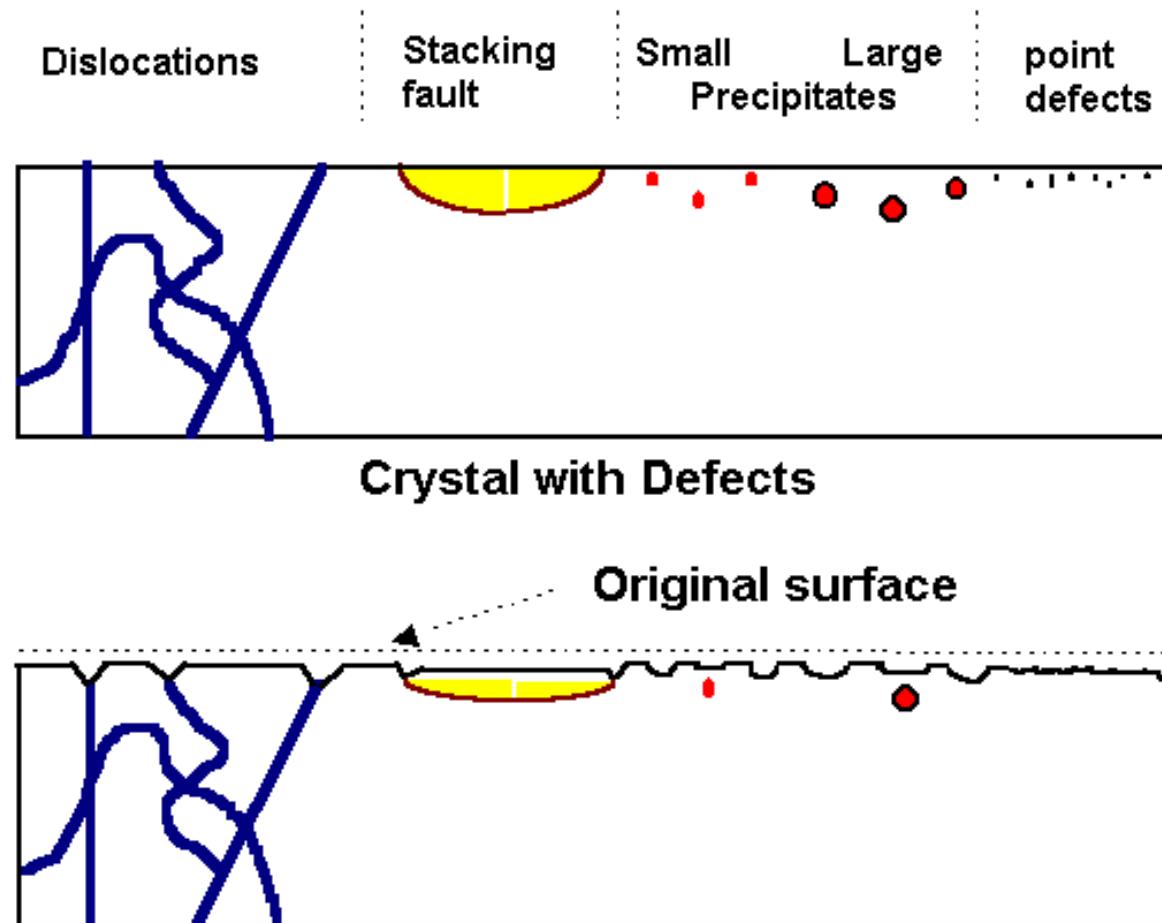


Hochauflösende TEM-Abbildungen von Bariumtitanat BaTiO₃ (Perowskitstruktur) bei Raumtemperatur mit **Zwillingsgrenzen**, die im Zentrum des Bildes aufeinander zulaufen. Die Zwillingsebenen stehen senkrecht auf der Bildebene.

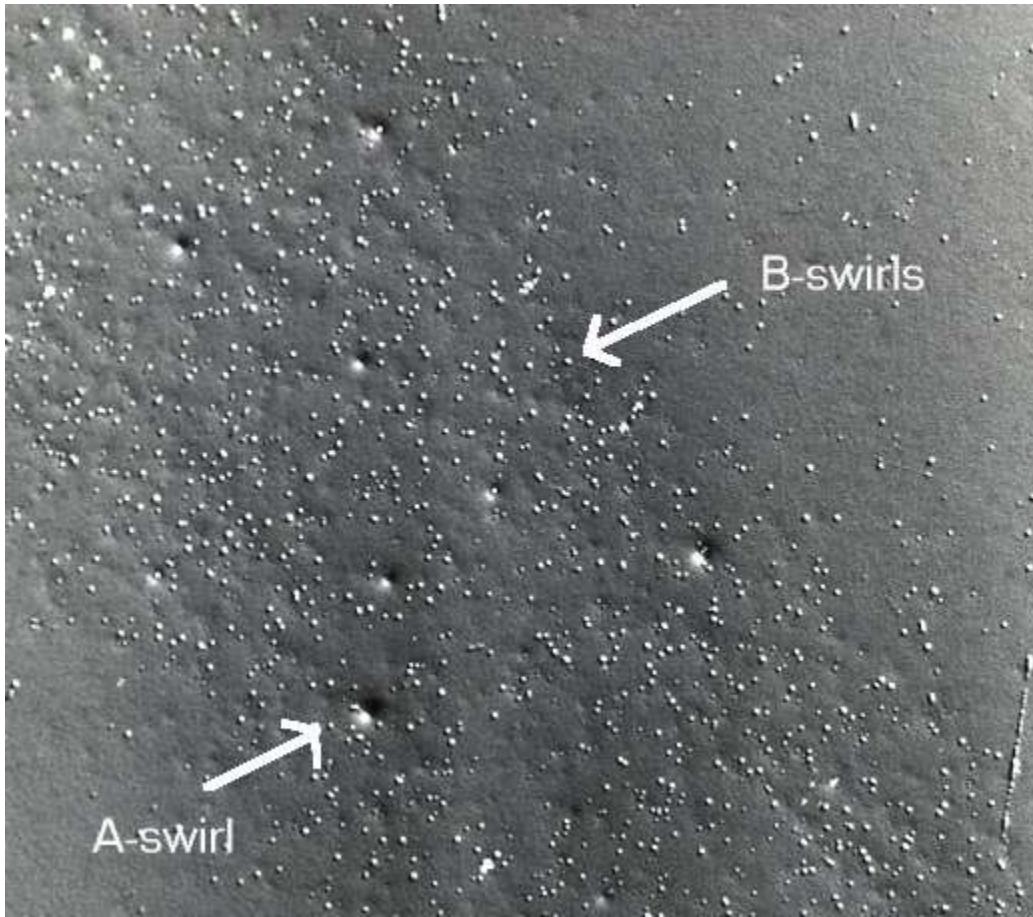
Man spricht hier von **Transformationszwillingen**, weil sie am Phasenübergang bei $T_c \approx 120^\circ\text{C}$ zwischen der kubischen Hochtemperaturstruktur mit der RG P 4/m $\bar{3}$ 2/m und der tetragonalen Struktur bei Raumtemperatur RG P 4mm entstehen.

Am PÜ gehen die $\bar{3}$ Drehinversionsachsen verloren. Alle 3 symmetrisch-äquivalenten $\langle 100 \rangle$ -Richtungen mit 4-zähligen Drehachsen können jetzt die ausgezeichnete tetragonale **c**-Achse bilden (es können 3 verschiedene Zwillingsorientierungen auftreten). In der azentrischen Raumtemperaturstruktur ist BaTiO₃ ferroelektrisch (elektrische Polarisation $\parallel [001]$).

Nachweis von Kristallbaufehlern durch Ätzen polierter Oberflächen

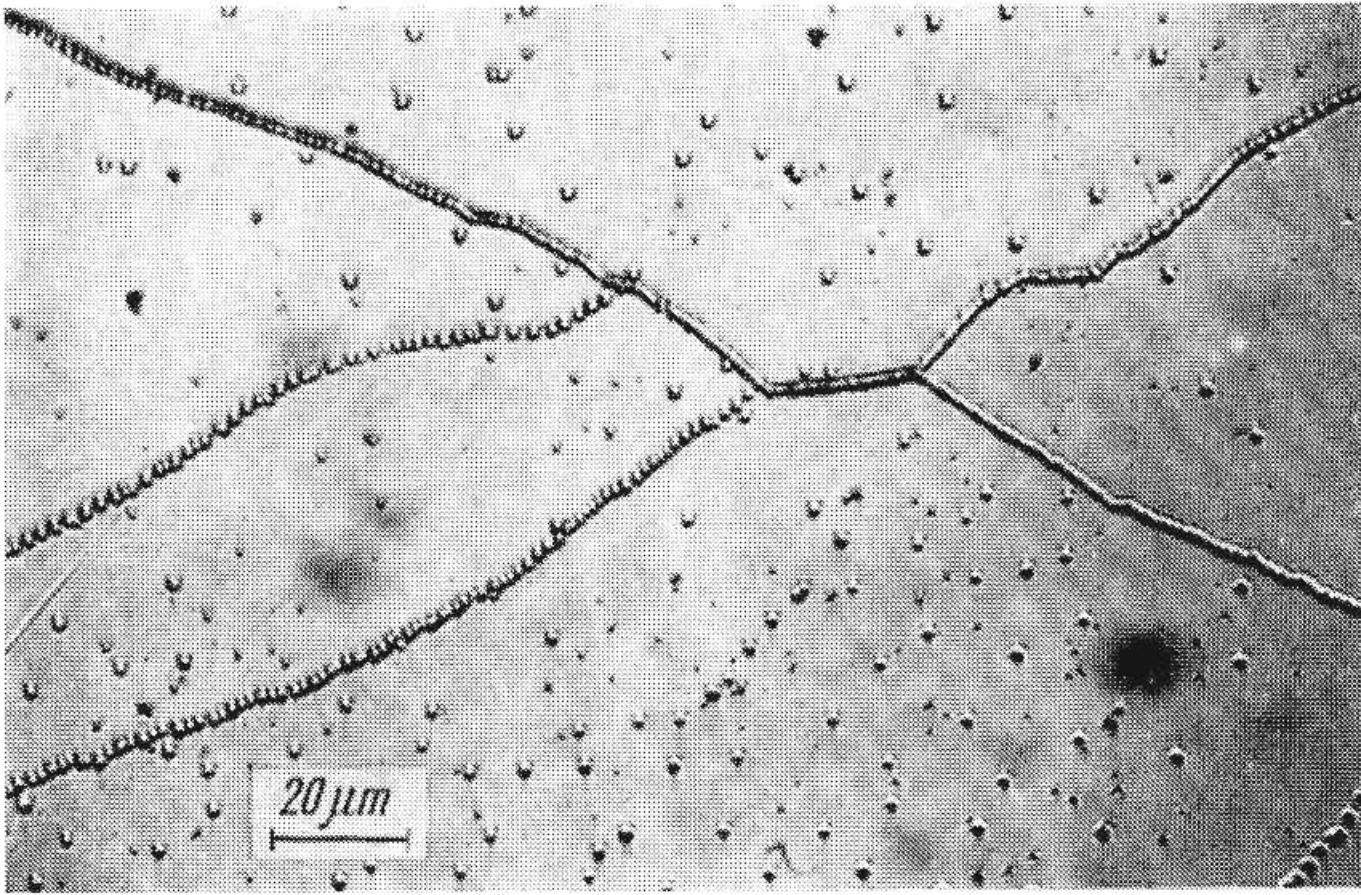


An der Kristalloberfläche entstehen Ätzgrübchen (bevorzugte Ätzwirkung) aufgrund der Potentialdeformation in dem Dehnungsfeld der Defekte. Diese Ätzgrübchen können mit dem Lichtmikroskop beobachtet werden.



Ätzmuster von Punktdefekten und Punktdefekt-Clustern (Swirls) von Si. Diese Aggregationen von Punktdefekten entstehen beim Abkühlen der gezüchteten Einkristalle.

Die Chip-Industrie kann solche Kristalle nicht gebrauchen. Mit verbesserten Züchtungsbedingungen können diese Defekte vermieden werden.

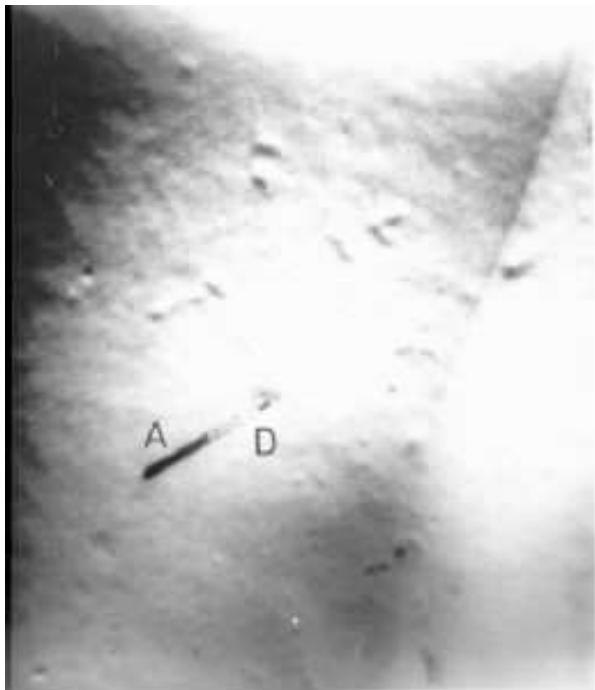


Einzelversetzungen (Durchstoßungspunkte) und Kleinwinkelkorngrenzen
von einem LiF-Kristall;
Ätzgrübchen auf einer (100)-Spaltfläche

3-dimensionale Kristallbaufehler:

- **Ausscheidungen**
- **Einschlüsse**
- **Poren**

Beispiele für Ausscheidungen und Poren



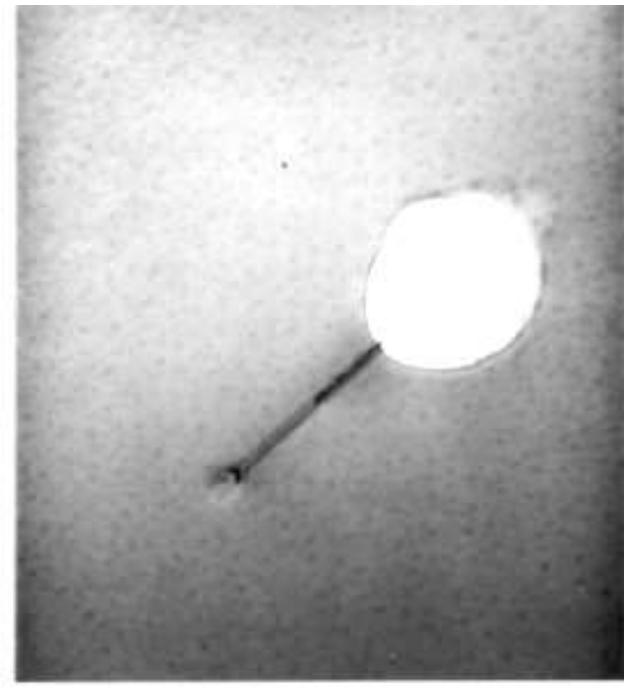
1 /
μm

18 000 x



1 /
μm

12 000 x



1 /
μm

21 500 x

TEM-Aufnahme von nadelförmigen FeSi_2 Ausscheidungen in einem Si-Kristall

Wegen des Kontakts von Stahl (oder von Stahl-Bearbeitungswerkzeugen) mit Si-Wafern ist Eisen das Hauptproblem bezüglich der Kontamination von integrierten Schaltungen. Bereits bei einem Fe-Gehalt von < 1 ppb werden die integrierten Schaltungen unbrauchbar.

Grundzüge der Kristallographie

Aufbau der Vorlesung:

- **Symmetrie:** Grundlage des Kristallbaus,
geometrische Beschreibung der Kristalle
- **Kristallchemie und Kristallstruktur:**
Atomarer Aufbau der Kristalle
- **Untersuchungsmethoden von Kristallen:**
Beugungsmethoden
- **Defekte und Fehlordnung:**
Abweichungen vom idealen Kristallbau
- **Kristallphysik:** Zusammenhang zwischen physikalischen
Eigenschaften und Kristallstruktur

Inhaltsverzeichnis

Kristallphysik

Physikalische Eigenschaften von Kristallen

Anisotropie von Eigenschaften

Skalare, vektorielle und tensorielle Eigenschaften

Thermische Eigenschaften

Thermische Ausdehnung

Thermische Leitfähigkeit

Mechanische Eigenschaften

Elastische Eigenschaften, Hook'sches Gesetz

Plastizität, Gleitung, Spannungs-Dehnungs-Diagramm

Härte, Festigkeit, Spaltbarkeit, Bruch

Elektrische Eigenschaften

Elektrische Leitfähigkeit, Supraleitung

Dielektrische Eigenschaften

Pyroelektrizität, Piezoelektrizität, Ferroelektrizität

- **Physikalische Eigenschaften**, die **in jedem Festkörper** auftreten:
z.B. die thermische Ausdehnung, Dielektrizität, Elastizität.
- **Physikalische Eigenschaften**, die **nur in kristallinen Materialien** auftreten:
z.B. die Piezoelektrizität, Pyro-, Ferroelektrizität, Ferroelastizität, optische Frequenzverdopplung (second harmonic generation).

Kristalle sind homogene anisotrope Körper.

Die physikalischen Eigenschaften sind im Allgemeinen abhängig von der Richtung im Kristall!

Gilt für einen Einkristall mit nur einem Koordinatensystem. Eine polykristalline Probe (Pulver) zusammengesetzt aus sehr vielen Kristalliten mit statistischer Verteilung der individuellen Koordinatensysteme zeigt immer ein isotropes (d. h. richtungsunabhängiges) Verhalten.

Die physikalischen Eigenschaften hängen von der Symmetrie der kristallographischen Punktgruppe (Kristallklasse) des Kristalls ab
– nicht von der Translationssymmetrie – !

Einwirkende Größe ⇒	Kristall	⇒ Induzierte Größe (Meßgröße)
	physikalische Eigenschaften (makroskopische)	
	Materialkonstanten	
Temperatur ΔT	thermische Volumenausdehnung	Form- und Volumenänderung $\Delta V/V$
	Pyroelektrizität π_i	elektrische Polarisation P_i
	spezifische Wärme c_p	Änderung des Wärmeinhalts ΔH
Temperaturgradient –grad T	Wärmeleitfähigkeit k_{ij}	Wärmestromdichte h_i
Elektrische Feldstärke E_i	elektrische Leitfähigkeit σ_{ij}	elektrische Stromdichte j_j
	Dielektrizitätskonstante ϵ_{ij}	elektrische Polarisation P_j
	elektrooptischer Effekt	Polarisationsdoppelbrechung
Druck Δp	Kompressibilität KK	Volumenänderung $\Delta V/V$
	hydrostatische Piezoelektrizität d_i	elektrische Polarisation P_i
Mechanische Spannung σ_{kl}	Elastizität s_{ijkl}	Formänderung ϵ_{ij}
	elastooptischer Effekt	Spannungsdoppelbrechung 319

Die **richtungsabhängigen physikalischen Eigenschaften** werden durch **Tensoren** wiedergegeben:

Tensor 0. Stufe (Skalar): $3^0 = 1$ Komponente, richtungsunabhängig

- Masse, Dichte,
- Chemische Zusammensetzung (die Konzentration kann sehr wohl einen Gradienten aufweisen; dies hat aber nichts mit der Gitterrichtung zu tun),
- Temperatur, Schmelzwärme, Entropie,
- Gitterenergie (nicht die Bindungsenergie)...

Tensor 1. Stufe (Vektor): $3^1 = 3$ Komponenten

Beispiel: **Der Pyroelektrische Effekt:**

Bei einer Temperaturänderung ΔT (homogen) kann in einem Kristall eine Änderung der elektrischen Polarisierung $\mathbf{P} = (P_1, P_2, P_3)$ induziert werden:

$$\mathbf{P}_i = \pi_i \cdot \Delta T$$

oder in Komponenten geschrieben: $P_1 = \pi_1 \Delta T, P_2 = \pi_2 \Delta T, P_3 = \pi_3 \Delta T$.

Hier sind $\pi_i = (\pi_1, \pi_2, \pi_3)$ die pyroelektrischen Konstanten (z. B. von Turmalin).

- Tensor 2. Stufe (Matrix): $3^2 = 9$ Koeffizienten

Eigenschafts- oder Materialgrößen werden durch einen Tensor zweiter Stufe \mathbf{T} dargestellt, wenn er zwei Vektoren verknüpft, die einwirkende Größe \mathbf{p} mit der induzierten Größe \mathbf{q} . Allgemein besteht dann die Beziehung: $\mathbf{q} = \mathbf{T} \cdot \mathbf{p}$

Mit Indices schreibt man diese Gleichung wie folgt: $q_i = \sum_{j=1}^3 T_{ij} \cdot p_j$

In Komponenten bedeutet dies (3x3 Matrix):

$$q_1 = T_{11}p_1 + T_{12}p_2 + T_{13}p_3$$

$$q_2 = T_{21}p_1 + T_{22}p_2 + T_{23}p_3$$

$$q_3 = T_{31}p_1 + T_{32}p_2 + T_{33}p_3$$

Beispiel: Das elektrische Feld \mathbf{E} und die elektrische Stromdichte \mathbf{J}
sind über die el. Leitfähigkeit σ_{ij} verknüpft (Ohm'sches Gesetz)

$$J_i = \sum_{j=1}^3 \sigma_{ij} \cdot E_j$$

- Tensor 3. Stufe: $3^3 = 27$ Koeffizienten

Beispiel: Piezoelektrischer Effekt (piezoel. Konstanten d_{ijk}) $P_i = \sum_{j=1}^3 \sum_{k=1}^3 d_{ijk} \cdot \sigma_{jk}$

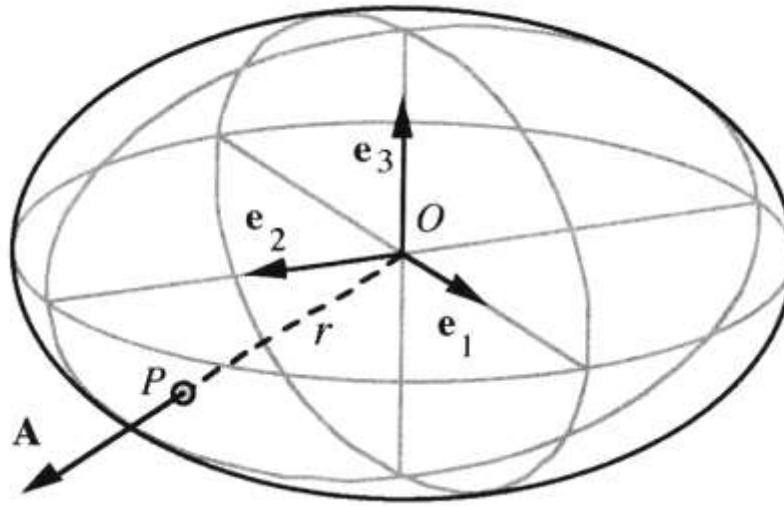
- Tensor 4. Stufe: $3^4 = 81$ Koeffizienten

Beispiel: Elastizität (elastische Konstanten s_{ijkl})

$$\epsilon_{ij} = \sum_{k=1}^3 \sum_{l=1}^3 s_{ijkl} \cdot \sigma_{kl}$$

Geometrische Darstellung eines (symmetrischen) Tensors 2. Stufe:

symmetrisch bedeutet hier: Tensor-Matrix T_{ij} ist symmetrisch: $T_{ij}=T_{ji}$



Beispiel eines dreiachsigem Ellipsoids für das orthorhombische Kristallsystem mit den Hauptachsen $\parallel \mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ (Punktgruppe: 2/m 2/m 2/m)

e_1 , e_2 , e_3 : Hauptachsen des Ellipsoids,

A: Richtung der Einwirkung z. B. \mathbf{E} -Feld

Frage: Liegt der Effekt (z. B. elektr. Stromdichte) immer parallel zur Einwirkung?

Oder gibt es Strom-Komponenten senkrecht zur Einwirkung?

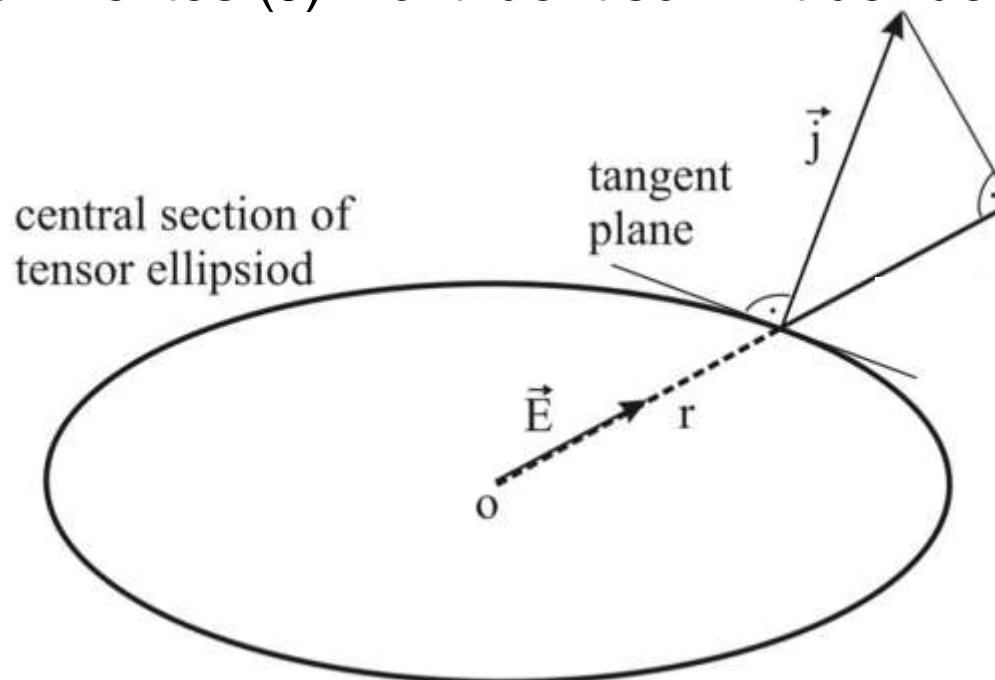
Darstellung der Anisotropie durch Tensorflächen, 2D-Analogon:

Zusammenhang zwischen der Richtung der Einwirkung (elektrische Feldstärke E_j) und des Effektes (Stromdichte J_i)

Ohmsches Gesetz: $R = U / I$, Hier: $\sigma = J / E \Rightarrow J_i = \sum_{j=1}^3 \sigma_{ij} \cdot E_j$

Kurzschreibweise: $J_i = \sigma_{ij} * E_j$ Einstein'sche Summenkonvention: Es wird über den Index summiert, der auf einer Seite der Gleichung zweimal auftaucht (hier: j)

Falls Einwirkung nicht parallel einer der Hauptachsen des Ellipsoids:
Entstehung von Transversalkomponenten:
Richtung des Effektes (J) nicht identisch mit der der Einwirkung (E)



Poinsot-Konstruktion

Neumann'sches Prinzip:

Die Symmetriegruppe der Eigenschaft muss die Punktsymmetriegruppe des Kristalls enthalten

d. h.: Die Symmetrie der Eigenschaft darf höher aber nicht niedriger sein als die Kristall-Symmetrie

Symmetrieanalyse:

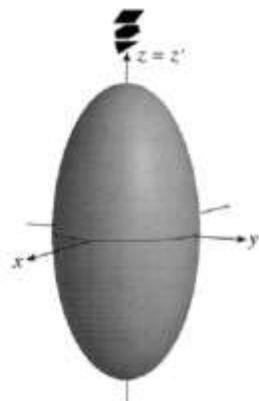
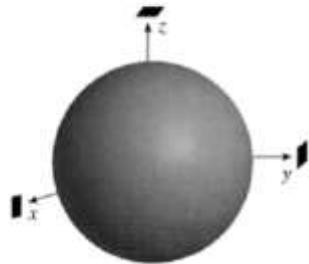
⇒ Anwendung der Punktsymmetriegruppe des Kristalls auf die Anisotropie der Eigenschaft liefert Aussagen über erlaubte / nicht erlaubte Koeffizienten

Beispiel: Ellipsoid im orthorhombischen Kristallsystem mit den Hauptachsen nicht parallel zu den kristallographischen Achsen?
=> nicht Symmetrie-erlaubt

Einfluss der Kristallsymmetrie auf die Anisotropie von Tensoren 2. Stufe:

Cubic
(Sphere)

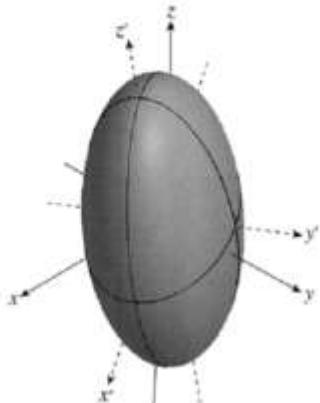
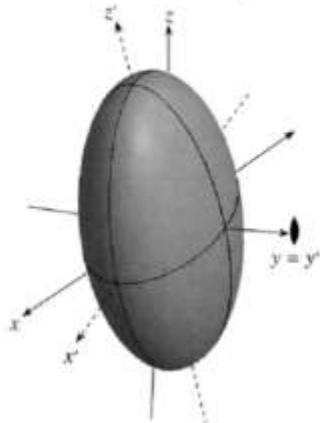
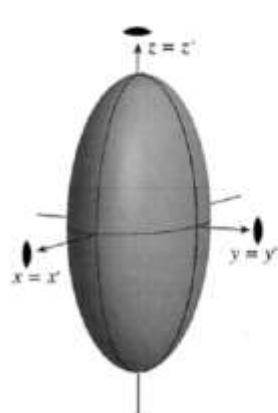
Tetragonal, Hexagonal, Trigonal
(Uniaxial Ellipsoid)



Orthorhombic

Monoclinic
<-----Triaxial ellipsoid ----->

Triclinic



Kubisch: Kugel statt Ellipsoid

Tetragonal, Trigonal, Hexagonal:
Einachsiges Ellipsoid (Rotationsellipsoid)
Hauptachse längs der 3-, 4-, 6-zähligen
Drehachsen

Orthorhomb.: Alle Ellipsoid-Hauptachsen
müssen Parallel zu den Symmetrie-
ausgezeichneten Achsen liegen.

Monoklin: Eine Ellipsoid-Hauptachse
muss längs der Symmetrie-
ausgezeichneten Achse liegen.

Triklin: Beliebige Orientierung
des Ellipsoids

Symmetrische Tensoren 2. Stufe (ε_{ij} : z.B. Leitfähigkeitstensor)

Kristallsystem	Tensorfläche	Symmetrie des Tensors	Schema der Komponenten $\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ji}$	Bezug zu den Hauptwerten	Anzahl der unabhängigen Komponenten
Triklin	dreiachsiges Ellipsoid in beliebiger Lage	mmm	$\begin{pmatrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} & \varepsilon_{13} \\ \varepsilon_{12} & \varepsilon_{22} & \varepsilon_{23} \\ \varepsilon_{13} & \varepsilon_{23} & \varepsilon_{33} \end{pmatrix}$	—	6
Monoklin $\beta \neq 90^\circ$	dreiachsiges Ellipsoid, eine Hauptachse \parallel zur b-Achse	mmm	$\begin{pmatrix} \varepsilon_{11} & 0 & \varepsilon_{13} \\ 0 & \varepsilon_{22} & 0 \\ \varepsilon_{13} & 0 & \varepsilon_{33} \end{pmatrix}$	$\varepsilon_{22} = \varepsilon_b$	4
	dreiachsiges Ellipsoid, eine Hauptachse \parallel zur c-Achse		$\begin{pmatrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} & 0 \\ \varepsilon_{12} & \varepsilon_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{33} \end{pmatrix}$	$\varepsilon_{33} = \varepsilon_c$	
Orthorhombisch	dreiachsiges Ellipsoid, Hauptachsen \parallel zur a-, b- und c-Achse	mmm	$\begin{pmatrix} \varepsilon_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{33} \end{pmatrix}$	$\varepsilon_{11} = \varepsilon_a$ $\varepsilon_{22} = \varepsilon_b$ $\varepsilon_{33} = \varepsilon_c$	3
Tetragonal	Rotationellipsoid, Rotationsachse \parallel zur c-Achse	∞/mm	$\begin{pmatrix} \varepsilon_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_{11} & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{33} \end{pmatrix}$	$\varepsilon_{11} = \varepsilon_a = \varepsilon_b = \varepsilon_\perp$ $\varepsilon_{33} = \varepsilon_c = \varepsilon_\parallel$	2
Trigonal					
Hexagonal					
Kubisch	Kugel	$m\bar{\infty}$	$\begin{pmatrix} \varepsilon_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_{11} & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{11} \end{pmatrix}$	$\varepsilon_{11} = \varepsilon$	1 326

Symmetrieanalyse für (polare) **Tensoren 1. Stufe** (polare Vektoren)?

z. B. Polarisationsvektor P_i : ...selbst ableiten...?...

P_i in Punktsymmetrie 1: Erlaubt, in beliebiger Orientierung

P_i parallel zu Spiegelebene m: Erlaubt, 2 Komponenten

P_i senkrecht zu Spiegelebene m: Nicht erlaubt

(Kristallsymmetrie erzeugt Gegenvektor => Gesamtpolarisation Null)

P_i parallel zu Drehachse: Erlaubt, 1 Komponente

P_i senkrecht zu Drehachse: Nicht erlaubt

P_i auf Inversionszentrum: Nicht erlaubt

P_i in Punktsymmetriegruppe 2/m: Nicht erlaubt

(egal in welcher Orientierung => Gesamtpolarisation Null)

⇒ Makroskopische Kristall-Polarisation **NICHT**

in zentrosymmetrischen Kristallklassen

Inhaltsverzeichnis

Kristallphysik

Physikalische Eigenschaften von Kristallen

Anisotropie von Eigenschaften

Skalare, vektorielle und tensorielle Eigenschaften

Thermische Eigenschaften

Thermische Ausdehnung

Thermische Leitfähigkeit

Mechanische Eigenschaften

Elastische Eigenschaften, Hook'sches Gesetz

Plastizität, Gleitung, Spannungs-Dehnungs-Diagramm

Härte, Festigkeit, Spaltbarkeit, Bruch

Elektrische Eigenschaften

Elektrische Leitfähigkeit, Supraleitung

Dielektrische Eigenschaften

Pyroelektrizität, Piezoelektrizität, Ferroelektrizität

Thermische Ausdehnung:

Bei einer Temperaturänderung ΔT ändert sich die Längen eines Kristalls (abhängig von der Richtung!) von $\ell_0 \rightarrow \ell$. Die relative Längenänderung $(\ell - \ell_0)/\ell_0 = \Delta\ell/\ell_0 = \alpha \cdot \Delta T$ bzw. $\ell = \ell_0(1 + \alpha \Delta T)$.

Die thermische Deformation (polarer symmetrischer Tensor 2. Stufe) $\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ji}$ ist proportional zur Temperaturänderung:

$$\varepsilon_{ij} = \alpha_{ij} \cdot \Delta T \quad \Rightarrow \quad \alpha_{ij} = \varepsilon_{ij} / \Delta T$$

mit den linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten α_{ij} (polarer symmetrischer Tensor 2. Stufe).

Normalerweise dehnt sich ein Körper mit steigender Temperatur aus: $\alpha_{ij} > 0$; negative Ausdehnungskoeffizienten ($\alpha_{ij} < 0$) sind die Ausnahme.

In der Nähe des absoluten Nullpunktes geht $\alpha_{ij} \rightarrow 0$.

Lineare thermische Ausdehnungskoeffizienten α einiger Kristallarten bei Raumtemperatur

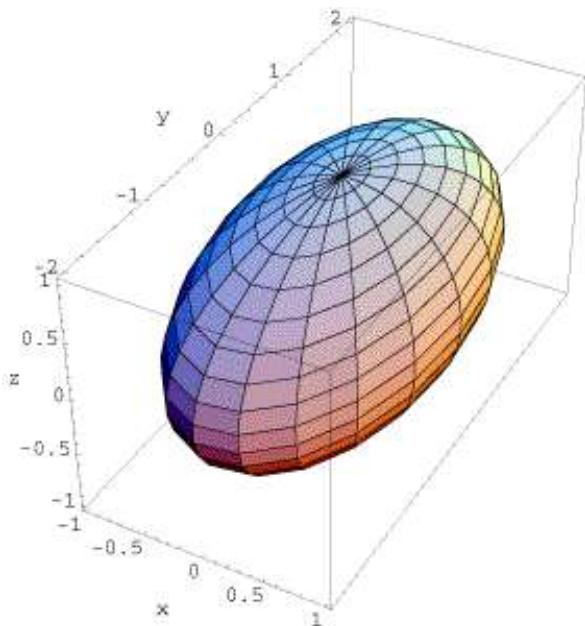
Mineral	Kristallklasse	Ausdehnungskoeffizient α in 10^{-6} K^{-1}		
Diamant C	$m\bar{3}m$	2,5	α sehr kleiner Wert weil große Härte	
Steinsalz NaCl	$m3m$	40		
Fluorit CaF ₂	$m\bar{3}m$	19		
Quarzglas SiO ₂	(zum Vergleich)	0,5	amorphes SiO ₂ : extrem klein	
Quarz SiO ₂	32	$\alpha_{ }$ 9	α_{\perp} 14	anisotrop mit 2 Komponenten
Cadmium Cd	$6/mmm$	49	17	
Zink Zn	$6/mmm$	55	14	
Eis H ₂ O	$6mm$ bzw. $6/mmm$		64	
Graphit C	$6/mmm$ bzw. $\bar{3}m$	26	-1,2	negativer Wert in (001)-Ebene
Brucit Mg(OH) ₂	$3m$	45	11	
Portlandit Ca(OH) ₂	$\bar{3}m$	33	10	
Calcit CaCO ₃	$\bar{3}m$	26	-6	negativer Wert zu CO ₃ -Gruppen
Aragonit	mmm	α_a 10	α_b 16	α_c 33
Chrysoberyll	mmm	6,0	6,0	5,2 pseudokubisch

$\alpha_{||}$ Ausdehnungskoeffizient parallel zur c -Achse

α_{\perp} Ausdehnungskoeffizient senkrecht zur c -Achse

$\alpha_a, \alpha_b, \alpha_c$ Ausdehnungskoeffizienten in Richtung der a -, b - bzw. c -Achse

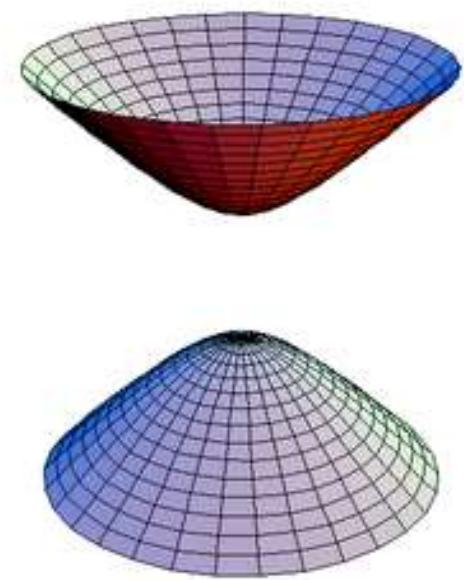
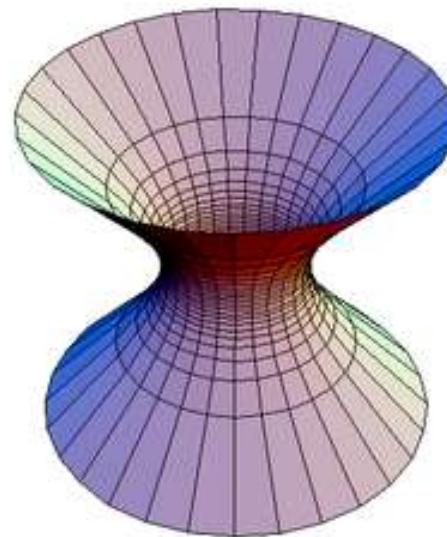
Negative Hauptachsenkomponenten? Symmetrischer polarer Tensor zweiter Stufe: Geometrische Darstellung: Abhängig vom Vorzeichen der Koeffizienten:



Alle e_{ii} positiv: Ellipsoid

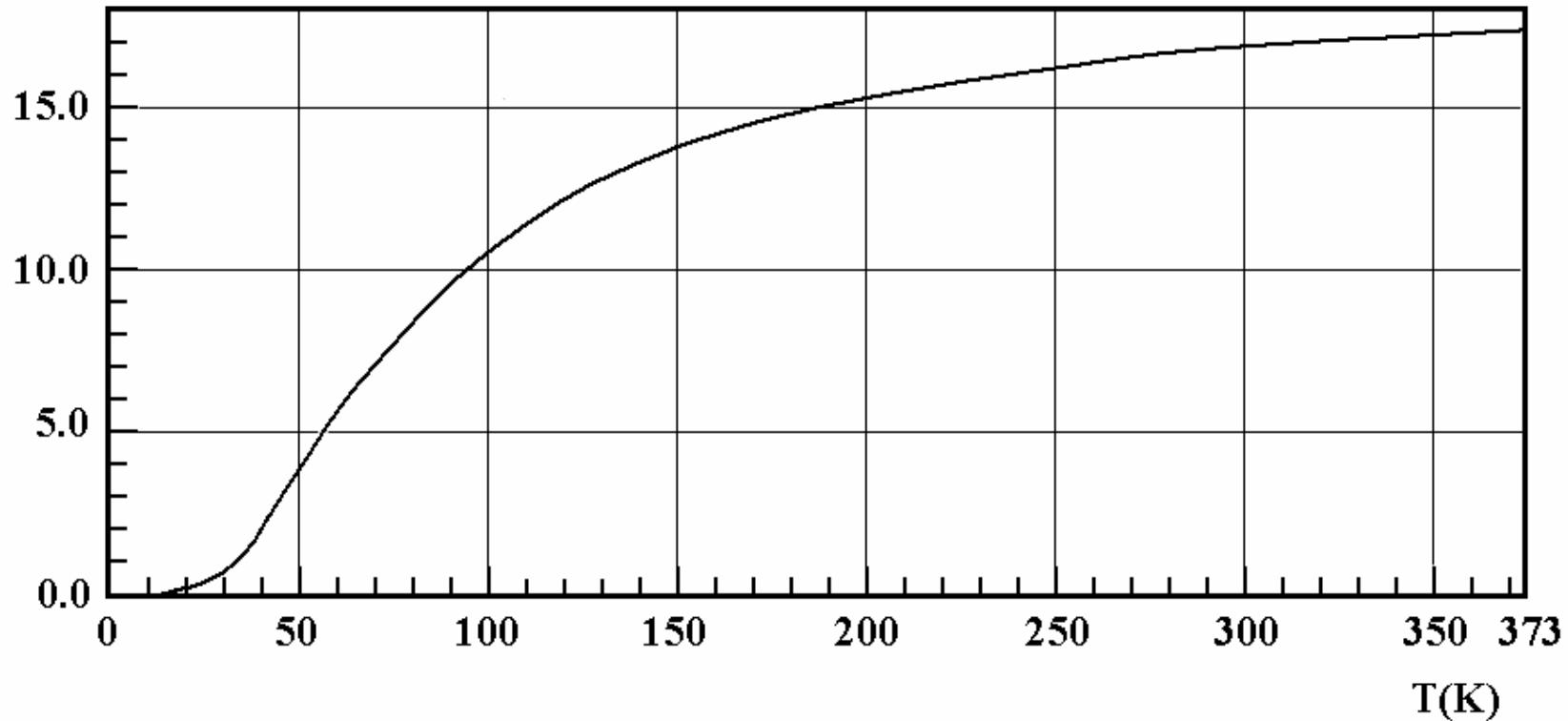
Ein e_{ii} negativ:
1-schaliges Hyperboloid

Zwei e_{ii} negativ:
2-schaliges Hyperboloid



Die thermische Ausdehnung hängt von der Anharmonizität der Atompotentiale ab.

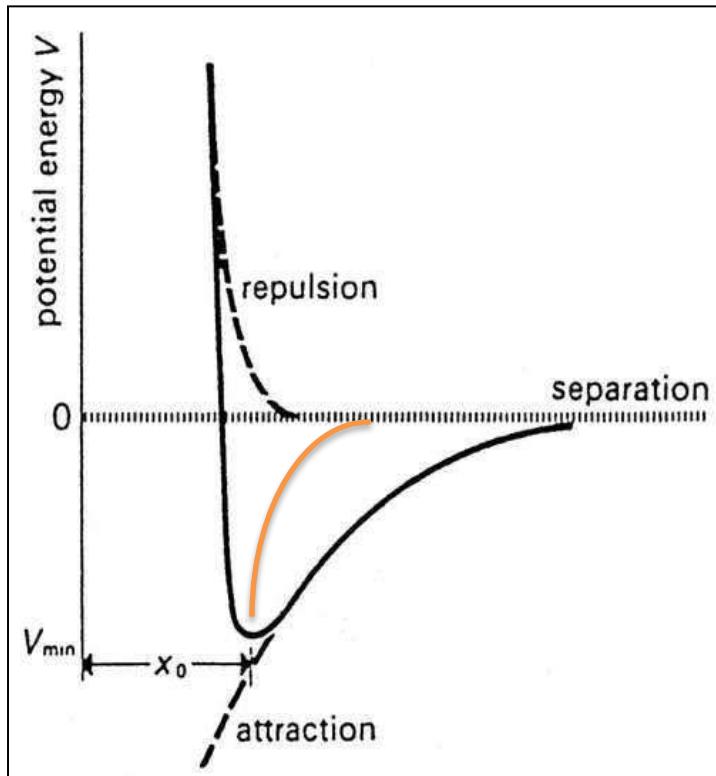
$$\propto (x 10^{-6} \text{ K}^{-1})$$



Temperaturabhängigkeit des thermischen
Ausdehnungskoeffizienten von Kupfer

Ursache für die thermische Ausdehnung?

→ Verlauf des interatomaren (Paar-) Potentials zwischen entgegengesetzten geladenen Ionen:



Wäre der Potential-Topf streng parabelförmig:

- Atome führen harmonische Schwingung aus
- Atomabstand wäre unabhängig von der Temperatur
→ Thermische Ausdehnung = 0

Realität:

Das interatomare Potential wird für große Abstände weicher, für kleine härter als bei parabolischem Verlauf.

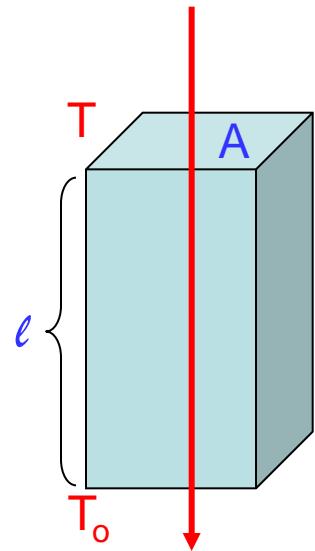
- $\alpha > 0$: Positiver thermischer Ausdehnungskoeffizient
- α wächst mit zunehmender Temperatur
- α nimmt mit zunehmendem Druck ab

Coulomb-Anziehung $\sim -1/x^2$
Abstoßung: $\sim 1/x^n$, $n = 7..9$

Resultat: Asymmetrisches,
nicht parabelförmiges Potential

- Anharmonische Schwingung
- Verschiebung der Atomposition mit steigender Temperatur
- Thermische Ausdehnung

Thermische Leitfähigkeit (Wärmeleitfähigkeit, Wärmeleitvermögen)



Die Wärmeleitfähigkeit bestimmt die Wärmemenge Q (in $\text{W/sec} = \text{Joule}$), die in 1 sec (t) durch einen Stab von 1 m Länge (l) und 1cm^2 Querschnittsfläche (A) bei einem Temperaturunterschied zwischen den Stabenden von 1 K ($\Delta T = T - T_0$) fließt:

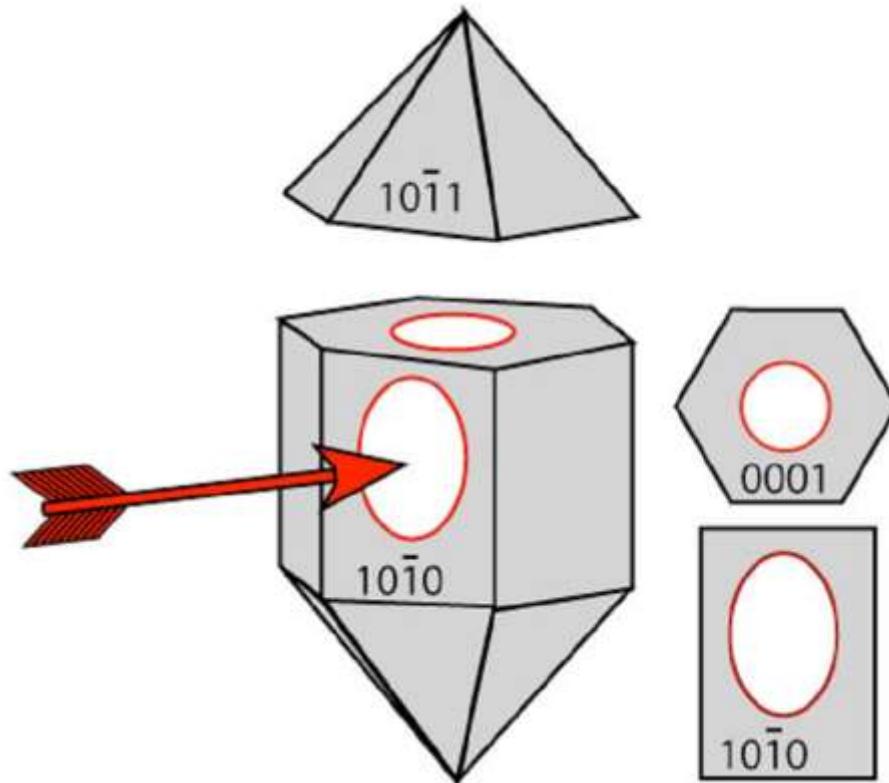
$$Q_i = \lambda_{ij} \cdot A \cdot t \cdot (\Delta T / l)_j$$

λ_{ij} : Wärmeleitfähigkeitskoeffizient oder Wärmeleitzahl mit der Maßeinheit $\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$

- Komponenten eines symmetrischen Tensors 2. Stufe
- stark temperaturabhängig, für $T \rightarrow 0$ K gehen die $\lambda_{ij} \rightarrow 0$
- die Wärmeleitfähigkeit hängt von dem Realbau (Qualität) der Kristalle ab.

Wachs-Experiment zur thermischen Leitfähigkeit:

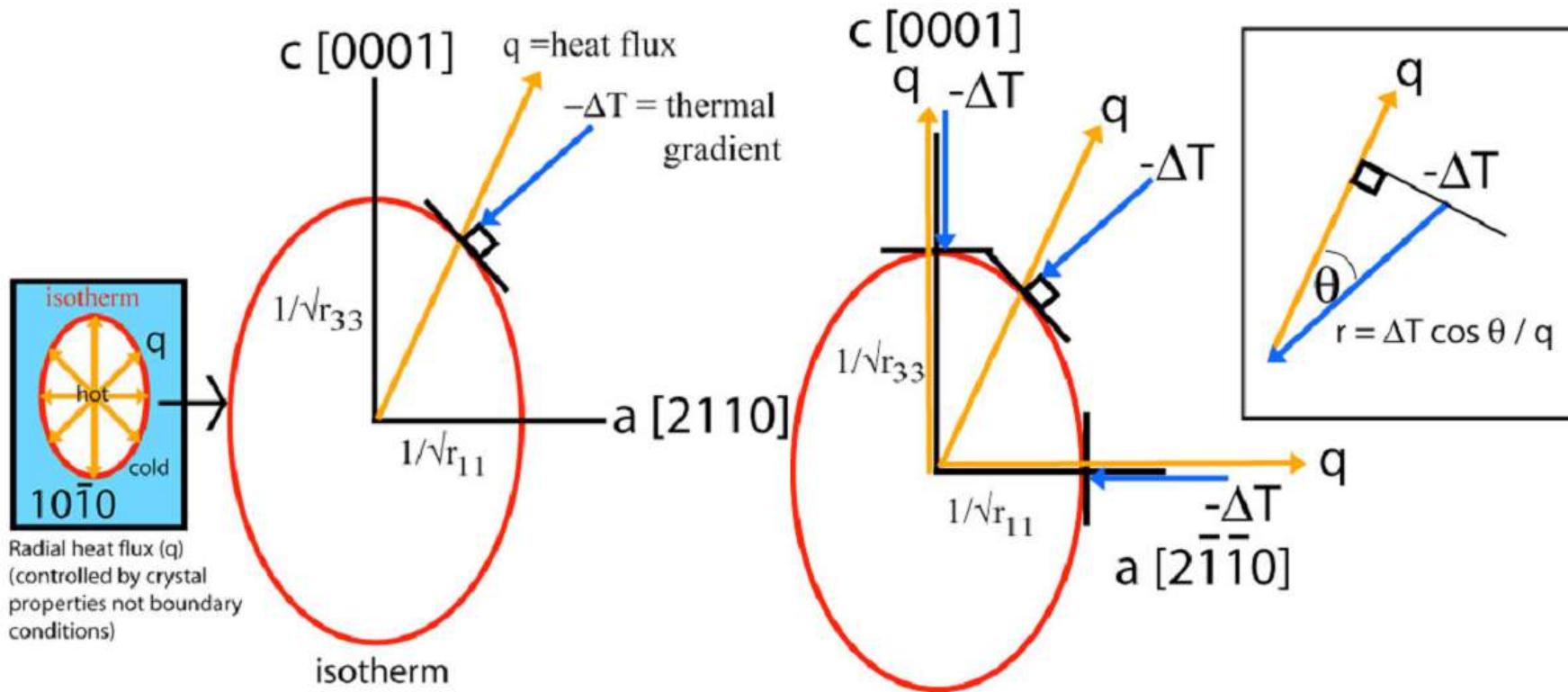
Kristall mit Wachs überzogen, heißen Stahlnagel auf eine Fläche drücken und warten...



Das Wachs schmilzt die Wärme verteilt sich. Wenn das Wachs erstarrt, ist die Schmelzisotherme als „Wulst“ zu erkennen
=> Je nach Kristallfläche Ellipse oder Kreis

Wachs-Experiment zur thermischen Leitfähigkeit:

Hex. Symmetrie => Darstellende Tensorfläche: Rotationsellipsoid
 Schnitt der a und c enthält: Ellipse.

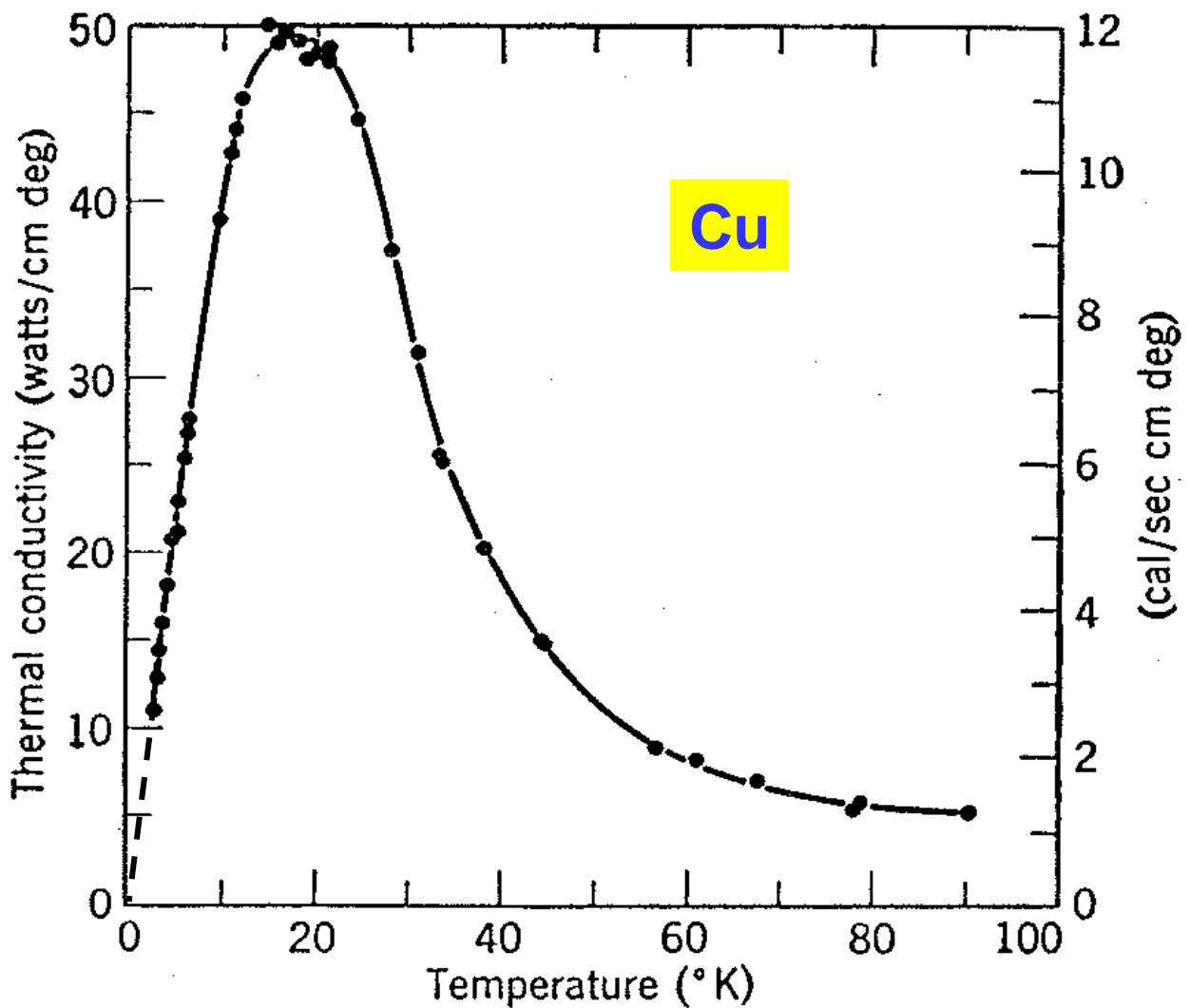


Längs a und c: Einwirkung (T-Gradient) und Effekt (Wärmestrom) liegen parallel
 Dazwischen: Einwirkung (T-Gradient) und Effekt (Wärmestrom) bilden einen Winkel.

Wärmeleitfähigkeit λ einiger fester Stoffe

Werte ohne Temperaturangaben gelten für 298K. $1 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K}) = 2.39 \cdot 10^{-3} \text{ cal}/(\text{cm} \cdot \text{s} \cdot \text{grad})$

Substanz	λ in $\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$	Substanz	λ in $\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$	
Silber	419	NaCl	6,5	
Kupfer (fcc)	20 °C -183 °C	386 466	77	
Nickel	20 °C 800 °C	83,8 46,2	6,7	
$\text{Cu}_{90}\text{Ni}_{10}$ (Legierung)	20 °C 100 °C	58,4 75,5	71,3	
$\text{Cu}_{60}\text{Ni}_{40}$ (Konstantan)	20 °C 100 °C	22,6 25,6	58,4	
Zink (hcp)	$\perp c$ $\parallel c$	120,4 124,2	31,2	
Messing		109	38,9	
Eisen		73,3	CaCO ₃ (Calcit)	4,2
Wolfram (bcc)		168	5,0	
Cesium		18,4	H ₂ O (Eis) $\perp c$	1,9
Germanium		54,2	$\parallel c$	2,3
Silicium		136,5	Quarz $\perp c$	7,25
Diamant	300 K 55 K	545,3 3000	100 °C	5,58
Graphit	$\perp c$ $\parallel c$	355 89,4	Quarz $\parallel c$	13,2
			100 °C	9,03
			Quarzglas	1,38
			Schamotte	0,93
			300 °C	1,45
			1200 °C	0,3
			Sand	0,007
			Microtherm	337
			Luft (zum Vergleich)	0,0256

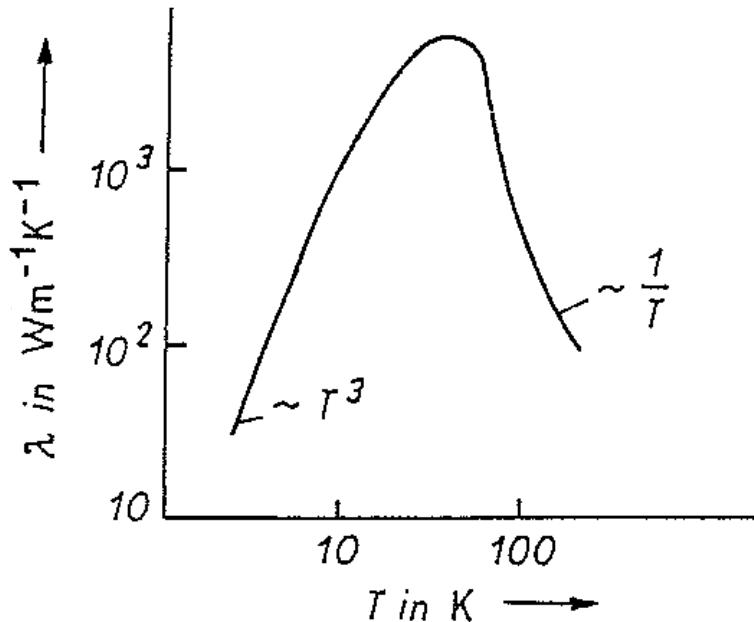


The thermal conductivity of copper. (After Berman and MacDonald.)

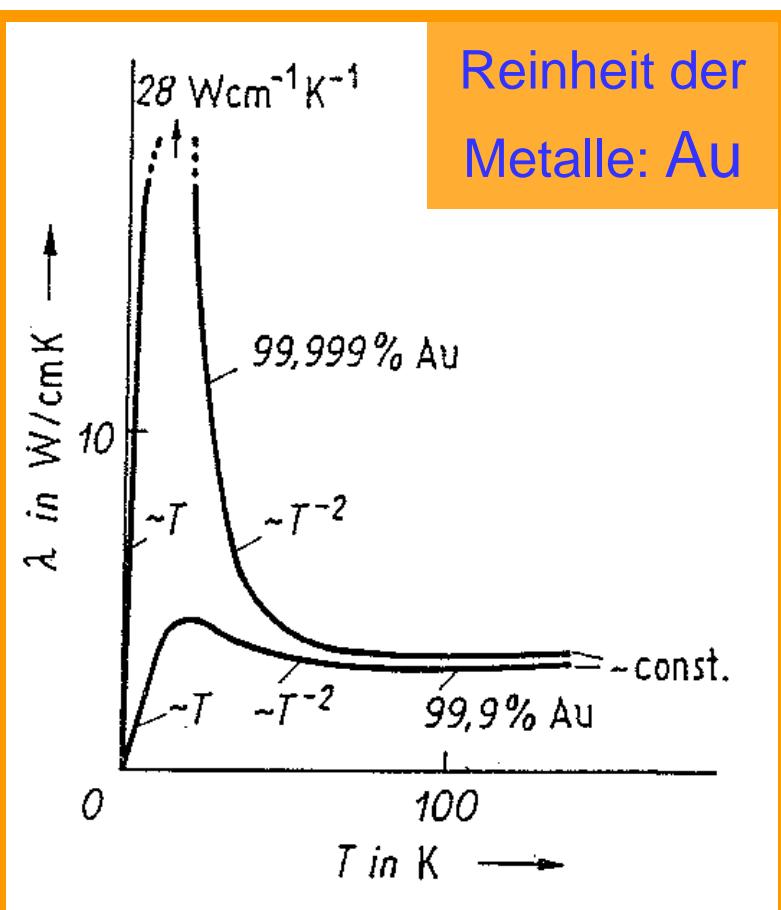
Saphir: Al_2O_3

(Korundstruktur, Kristallklasse: -3 2/m)

blaue Farbe von Fe^{2+} - und Ti^{3+} - Verunreinigungen



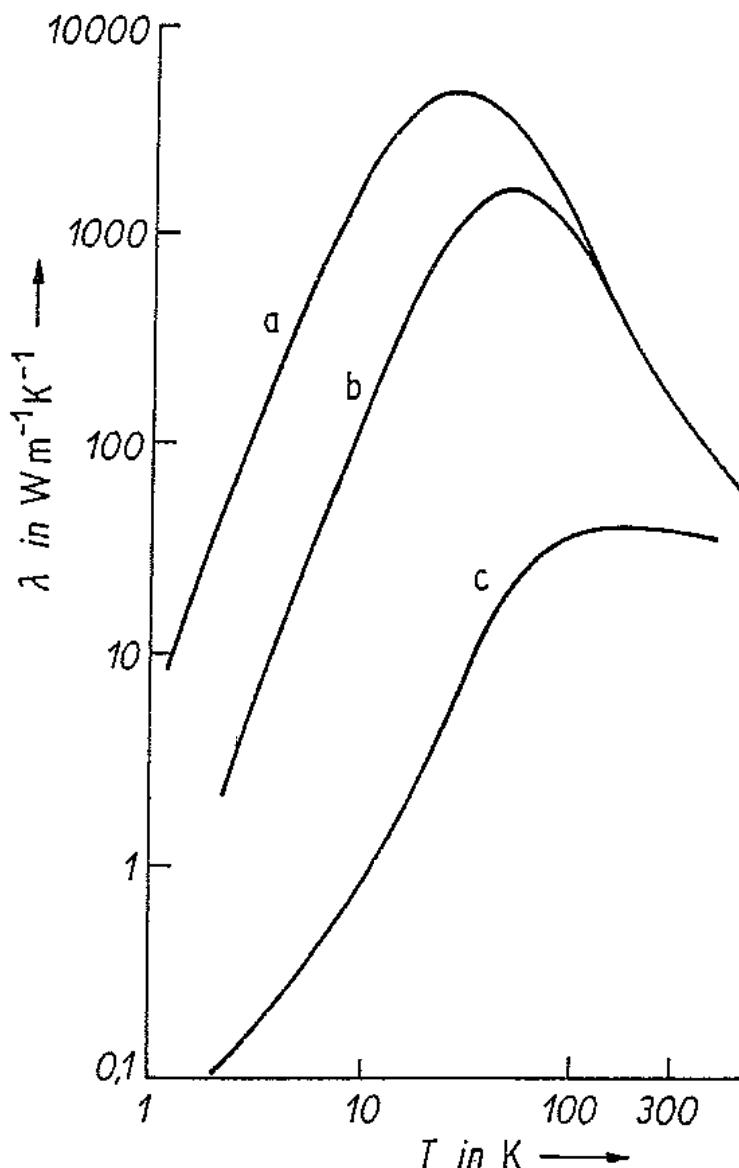
a)



b)

(a) Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit λ von einkristallinem synthetischem Saphir (\varnothing 3 mm). Bei Temperaturen $T \approx \Theta_D/30$ erreicht λ das Maximum. Für Saphir ist die DEBYE-Temperatur $\Theta_D \approx 1000$ K (nach BERMAN).

(b) $\lambda(T)$ von Gold ($\Theta_D = 185$ K) unterschiedlicher Reinheit. Drei für Metalle typische Bereiche der Temperaturabhängigkeit sind angegeben (nach WHITE).



Die Kristallqualität ist für die Wärmeleitfähigkeit entscheidend.

Durch Defekte nimmt die Wärmeleitfähigkeit stark ab.

Einfluss der Dotierung von Si

Einfluß der Dotierung auf die Wärmeleitfähigkeit von Silicium. Dotierung mit $1 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ (a), $4 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ (b) und $5 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ (c) Boratomen (*p*-Leitung) (entnommen aus TYE).

Vom
perfekten Quarzkristall
bis zum SiO_2 -Glas:

- Im perfekten Kristall nimmt die Wärmeleitfähigkeit mit steigender Temperatur ab.
- Im gestörten Festkörper nimmt die Wärmeleitfähigkeit mit steigender Temperatur zu.

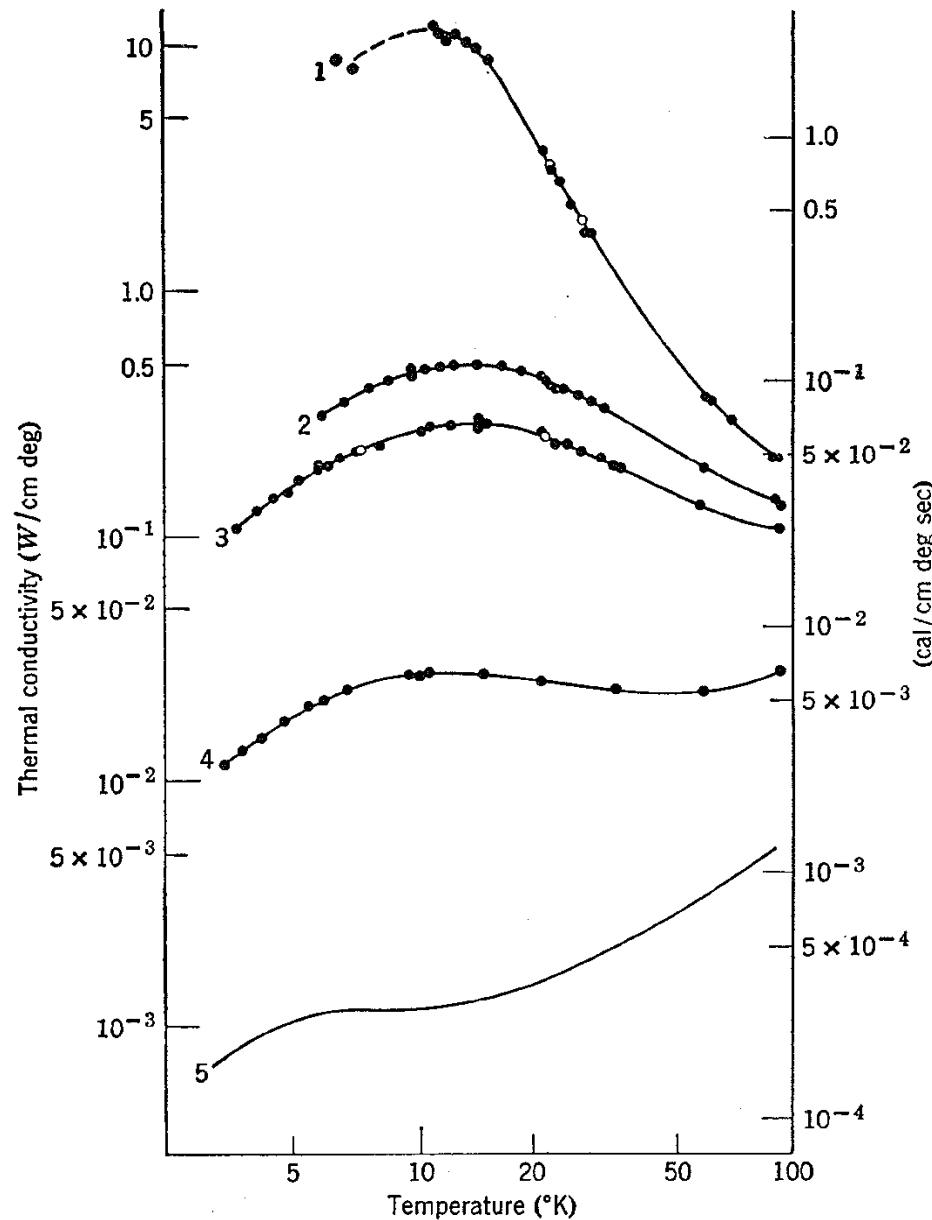


Fig. 6.15. Thermal conductivity of quartz crystal, irradiated quartz crystal, and quartz glass: (1) quartz crystal perpendicular to axis 5-mm-square cross section; (2) concentration of displaced atoms $1 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-3}$; (3) 2×10^{-4} ; (4) 2×10^{-3} ; (5) quartz glass. 341

Inhaltsverzeichnis

Kristallphysik

Physikalische Eigenschaften von Kristallen

Anisotropie von Eigenschaften

Skalare, vektorielle und tensorielle Eigenschaften

Thermische Eigenschaften

Thermische Ausdehnung

Thermische Leitfähigkeit

Mechanische Eigenschaften

Elastische Eigenschaften, Hook'sches Gesetz

Plastizität, Gleitung, Spannungs-Dehnungs-Diagramm

Härte, Festigkeit, Spaltbarkeit, Bruch

Elektrische Eigenschaften

Elektrische Leitfähigkeit, Supraleitung

Dielektrische Eigenschaften

Pyroelektrizität, Piezoelektrizität, Ferroelektrizität

Mechanische Eigenschaften von Kristallen

Mechanische Beanspruchung
durch Spannung, Druck, Zug
⇒ Formänderung

(Deformation eines kristallinen Materials)

Nicht vergessen: Die Richtungsabhängigkeit der physikalischen Eigenschaften von Kristallen hängt von der Kristallklasse (kristallographischen Punktgruppe) ab !!!

Orthonormierte (kartesische) Koordinatensysteme für die 7 Kristallsysteme

Kristallsystem	Orthonormierte Basisvektoren		
	e_1	e_2	e_3 ¹⁾
Triklin	$\parallel(010)$ und $\perp[001]$	$\perp(010)$	$\parallel[001]$
Monoklin ³⁾ $\beta \neq 90^\circ$ $\gamma \neq 90^\circ$	$\perp(100)$	$\parallel[010]$	$\parallel[001]$
Orthorhombisch	$\parallel[100]$	$\parallel[010]$	$\parallel[001]$
Tetragonal	$\parallel[100]$	$\parallel[010]$	$\parallel[001]$
Hexagonal	$\parallel[10.0]$ bzw. $\perp(2\bar{1}\bar{1}0)$	$\parallel[12.0]$ bzw. $\perp(01\bar{1}0)$	$\parallel[00.1]$ bzw. $\perp(0001)$
Rhomboedrisch ⁵⁾	$\parallel[1\bar{1}0]$	$\parallel[11\bar{2}]$	$\parallel[111]$
Kubisch	$\parallel[100]$	$\parallel[010]$	$\parallel[001]$

¹⁾ Der Basisvektor e_3 entspricht stets der kristallographischen *c*-Achse.

³⁾ $\beta \neq 90^\circ$; $\mathbf{b} \perp \mathbf{a}$; $\mathbf{b} \perp \mathbf{c}$; „kristallographische“ Aufstellung

$\gamma \neq 90^\circ$; $\mathbf{c} \perp \mathbf{a}$; $\mathbf{c} \perp \mathbf{b}$; „kristallphysikalische“ Aufstellung

⁵⁾ rhomboedrische (Millersche) Indizierung

σ_{ij} : Tensor der mechanische Spannung

Mechanische Kräfte die an einem

Volumenelement eines Kristalls angreifen:

⊥ zu den Würfelflächen: Normalkomponenten

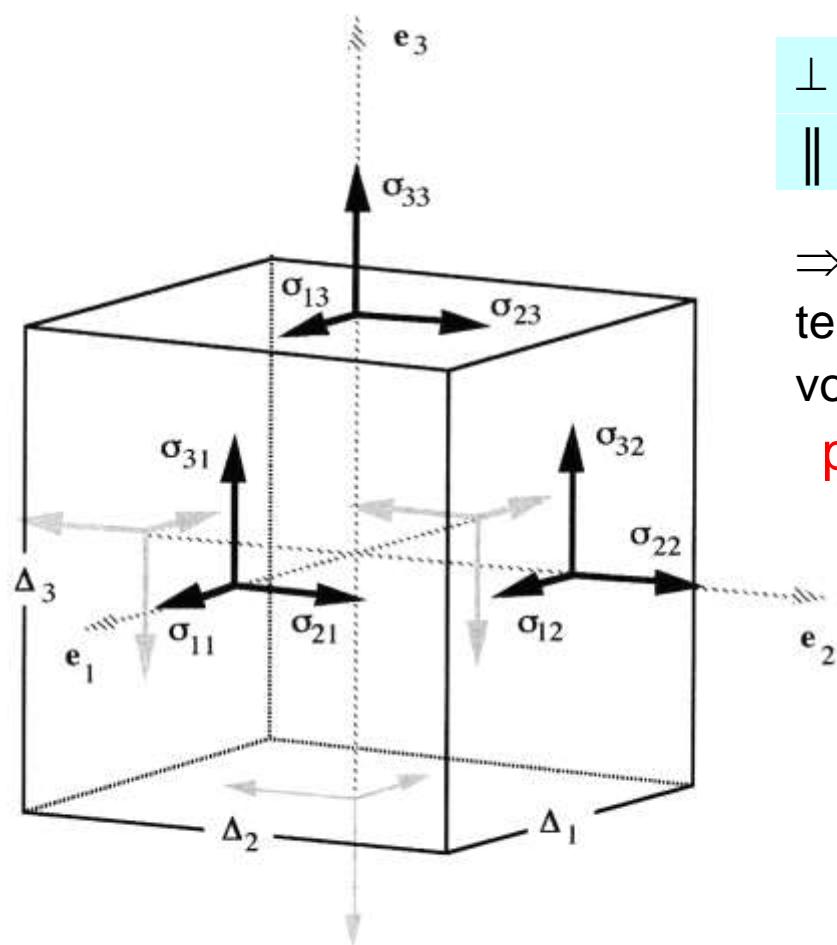
|| zu den Würfelflächen: Scherkomponenten

⇒ Die Komponenten σ_{ij} des Spannungstensors beschreiben den Spannungszustand vollständig:

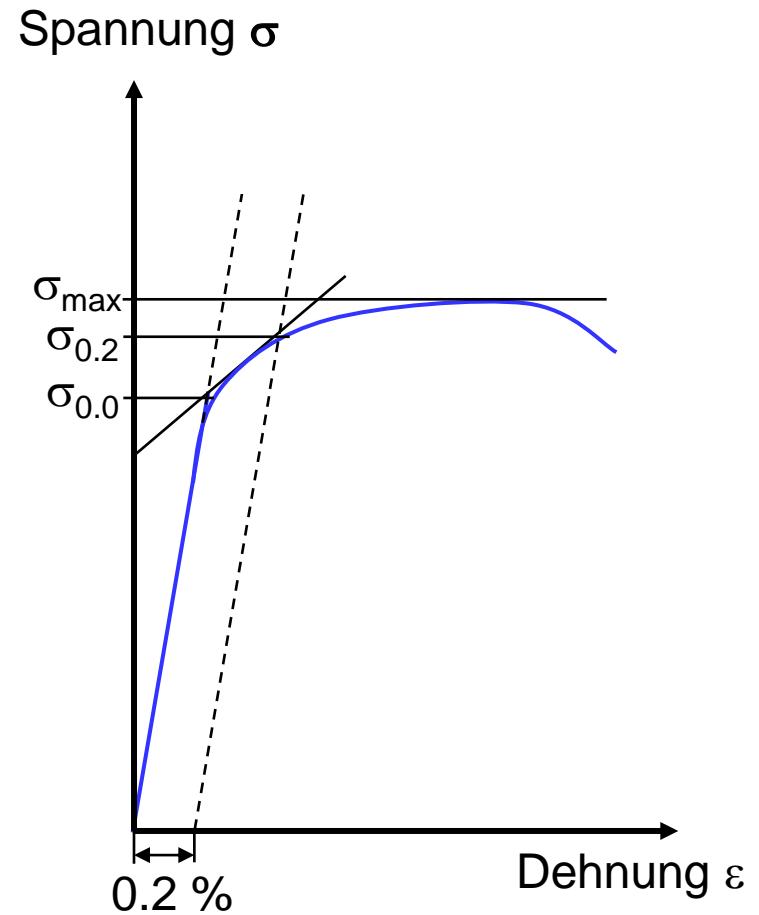
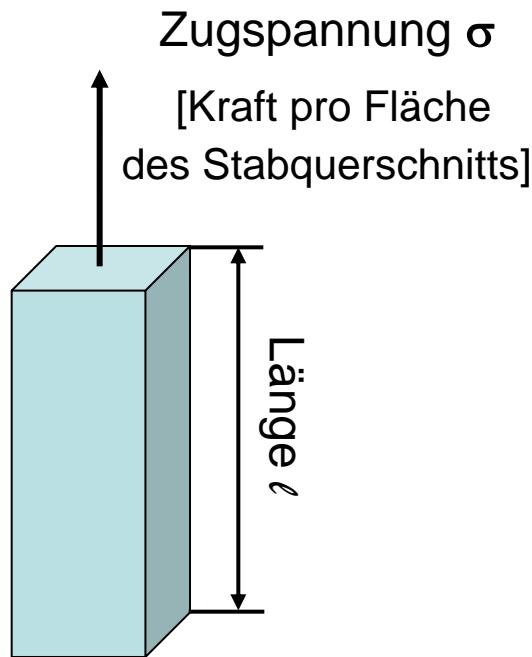
polarer symmetrischer Tensor 2. Stufe

$$\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$$

$$\sigma_{ij} = \begin{pmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{12} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{13} & \sigma_{23} & \sigma_{33} \end{pmatrix}$$



In der Technik werden meist nur ausgewählte Spannungszustände getrachtet:
Normalspannungen σ_{ij} ($i=j$), Scherspannungen σ_{ij} ($i \neq j$)



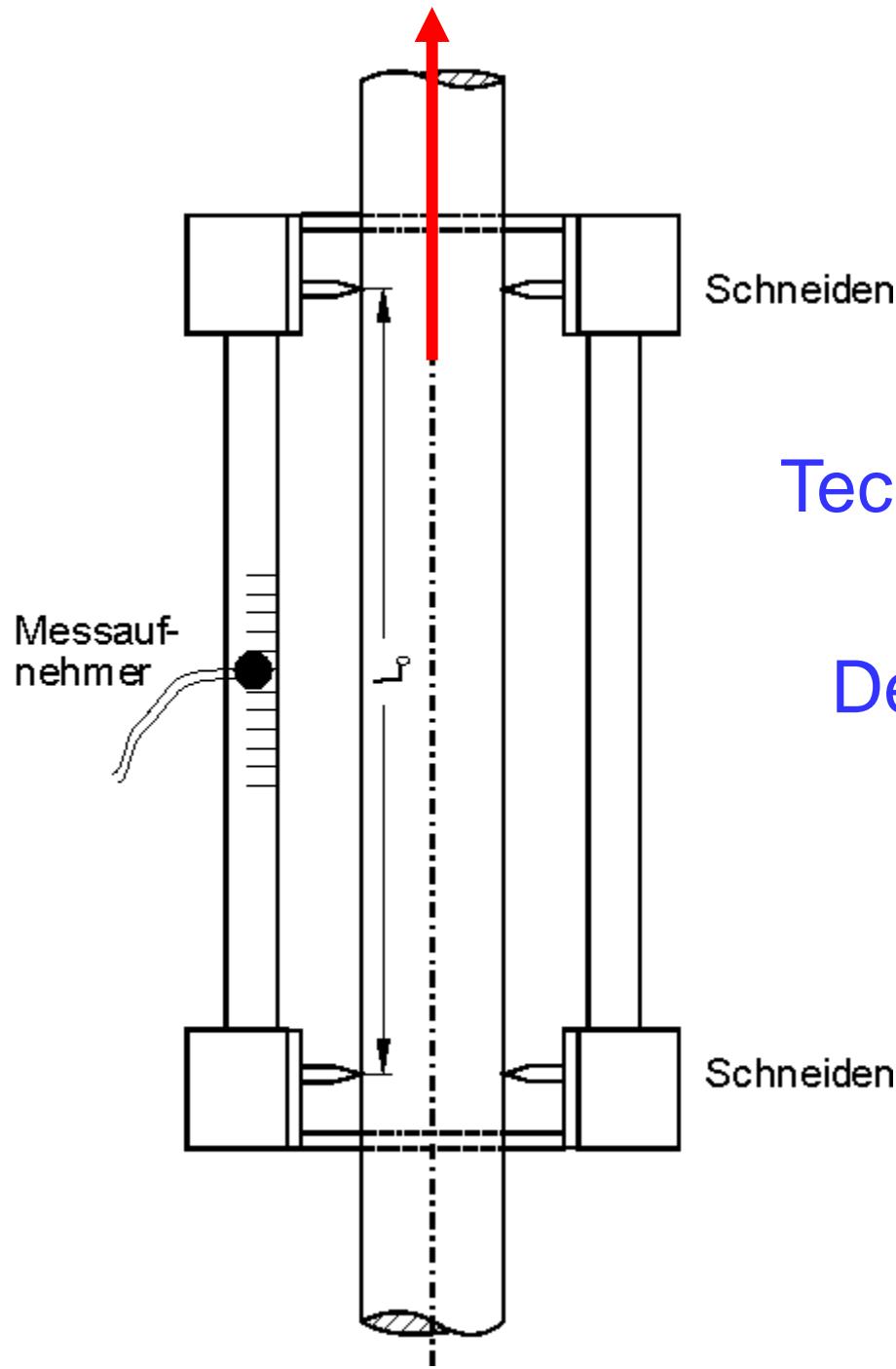
⇒ Längenänderung $\Delta\ell$ (Dilatation):

$$\varepsilon = \Delta\ell/\ell \text{ (Dehnung)}$$

Zerreißdiagramm (typischer Verlauf für Metalle):

Abhängigkeit der Dehnung ε von der mechanischen Spannung σ

- σ klein: linearer (elastischer) Bereich – **Hooke'sches Gesetz**
- Definition der Elastizitätsgrenze (Streckgrenze) bei 0.2% Dehnung $\rightarrow \sigma_{0.2}$
- σ größer: plastische Deformation
- σ_{max} : Zerreißfestigkeit der Probe



Technischer Zugversuch: Prinzip eines Dehnungsmessgeräts

Hookesches Gesetz für die **elastische** Dehnung:

$$\varepsilon = \Delta\ell/\ell = s \cdot \sigma \quad \text{oder} \quad \sigma = E \cdot \Delta\ell/\ell = E \cdot \varepsilon \quad \text{mit } s = 1/E$$

s: Elastizitätskoeffizient; E: Elastizitätsmodul (Youngscher Modul)

Für einen Kristall wird der Deformationszustand durch den Deformationstensor ε_{ij} mit dem Spannungstensor σ_{kl} beschrieben.

$\sigma_{kl} = \sigma_{lk}$ und $\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ji}$: symmetrische Tensoren 2. Stufe

$$\Rightarrow \text{Hookesches Gesetz: } \varepsilon_{ij} = \sum_{k,l} s_{ijkl} \sigma_{kl} \quad \text{und} \quad \sigma_{ij} = \sum_{k,l} E_{ijkl} \varepsilon_{kl}$$

s_{ijkl} : Elastizitätskoeffizienten; E_{ijkl} : elastische Konstanten (Elastizitätsmoduln)

s_{ijkl} und E_{ijkl} : Tensoren 4. Stufe (zueinander reziprok)

Typen des elastischen Verhaltens von kristallinen und nichtkristallinen Festkörpern

Kristallsystem	Triklin	Mono-klin	Ortho-rhombisch	Tri-gonal	Tetragonal		Hexa-gonal	Ku-bisch	Iso-trop
Kristallklasse	alle Klassen	alle Klassen	alle Klassen	3 $\bar{3}$ $\bar{3}m$	32 $3m$ $\bar{3}m$	4 $\bar{4}$ $4/m$	$4mm$ $\bar{4}2m$ 422 $4/mmm$	alle Klassen *)	alle Klassen **)
Anzahl der un-abhängigen Komponenten ¹⁾	21	13	9	7	6	7	6	5	3

*) sowie die „wirteligen“ kontinuierlichen Punktgruppen ∞ ; ∞/m ; $\infty\bar{2}$; $\infty\bar{m}$; $\infty/m\bar{m}$

**) kontinuierliche Punktgruppen 2∞ und $m\infty$

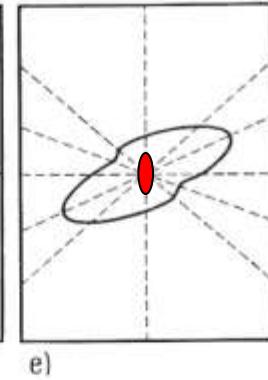
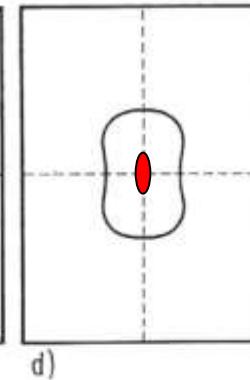
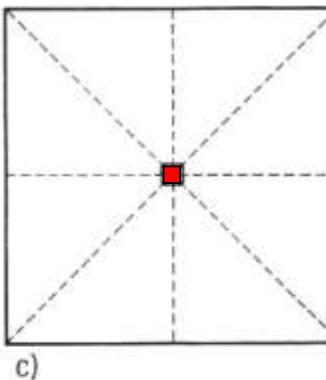
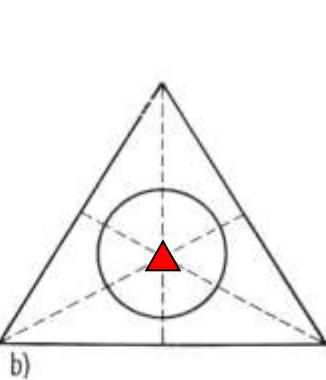
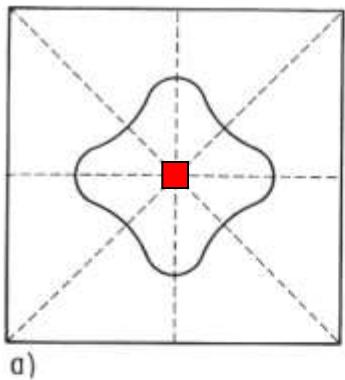
¹⁾ Bei den Typen mit gleicher Anzahl unabhängiger Tensorkomponenten unterscheiden sich diese durch ihre Indizes.

Der Elastizitätstensor (Tensor 4. Stufe) hat $3^4 = 81$ Komponenten. Wegen der Symmetrie des Spannungstensors ($\sigma_{kl} = \sigma_{lk}$) und des Deformationstensors ($\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ji}$)

$\Rightarrow s_{ijkl} = s_{ijlk}$ und $s_{ijkl} = s_{jikl}$ und schließlich auch wegen $s_{ijkl} = s_{klji}$

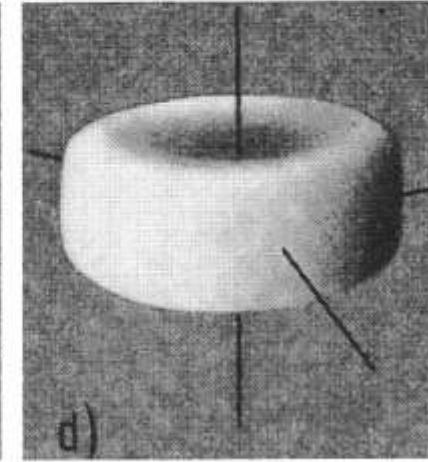
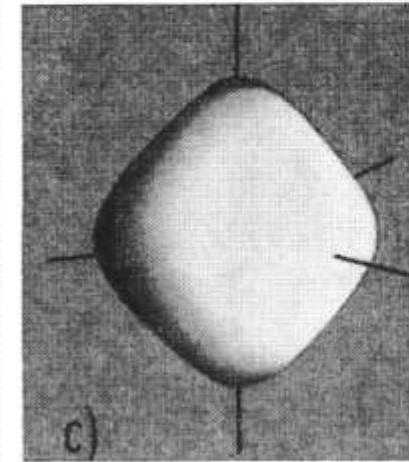
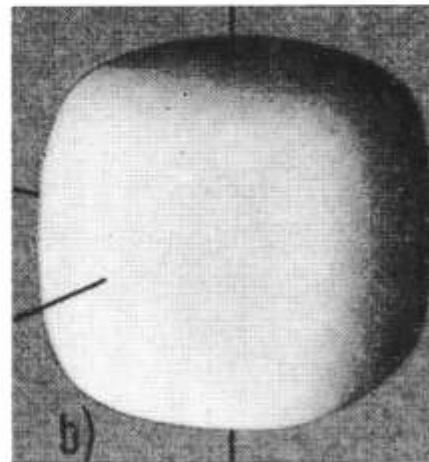
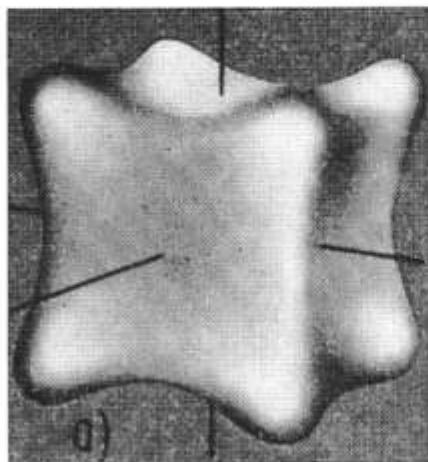
\Rightarrow kann es maximal nur 21 unabhängige Elastizitätskoeffizienten s_{ijkl} geben.

Im kubischen Kristallsystem gibt es nur 3 unabhängige Komponenten !! 349



Elastizitätsfiguren auf Flächen einiger Kristallarten: E_{ijkl} vom Mittelpunkt aus in relativen Einheiten

a) auf (100) von Fluorit (Klasse $m\bar{3}m$); b) auf (111) von Fluorit; c) auf (100) von Chromalaun (Klasse $m\bar{3}$); d) auf (010) von Baryt (Klasse mmm); e) auf (11-20) von Calcit (Klasse $\bar{3}m$)

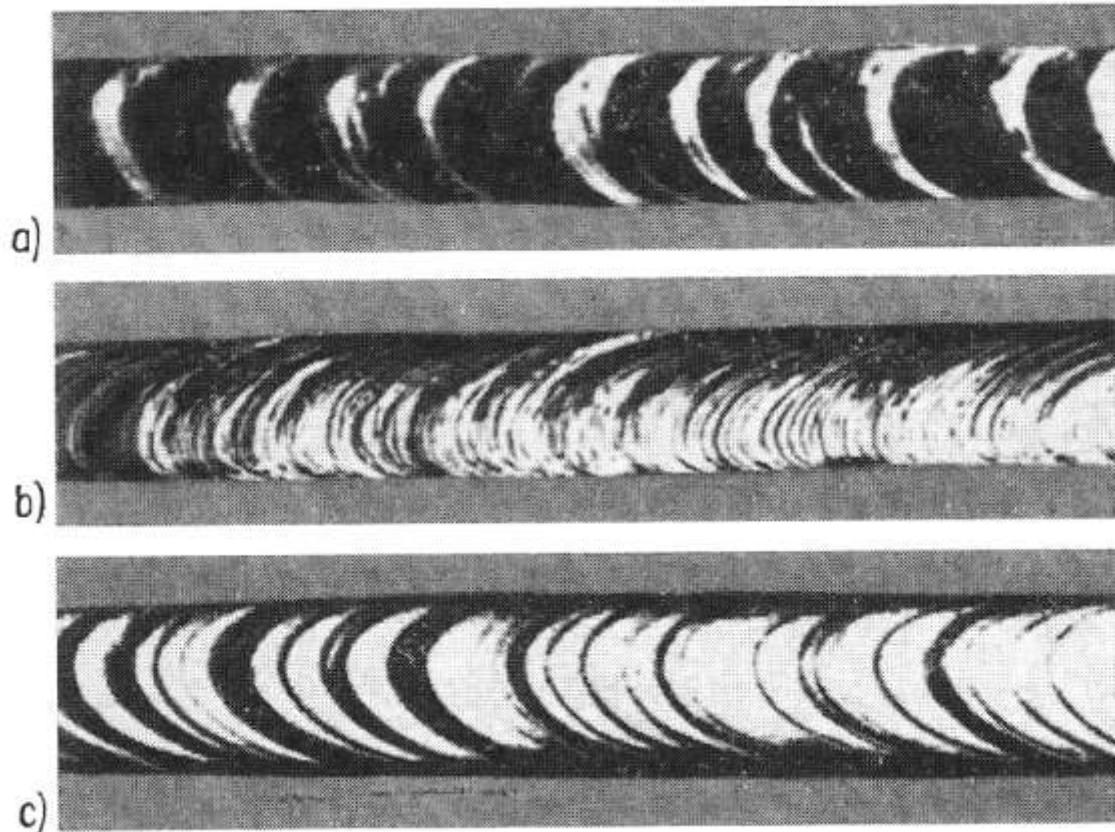


Elastizitätsmodulkörper: E_{ijkl} vom Mittelpunkt aus in relativen Einheiten

a) von Gold; b) von Aluminium; c) von Magnesium; d) von Zink

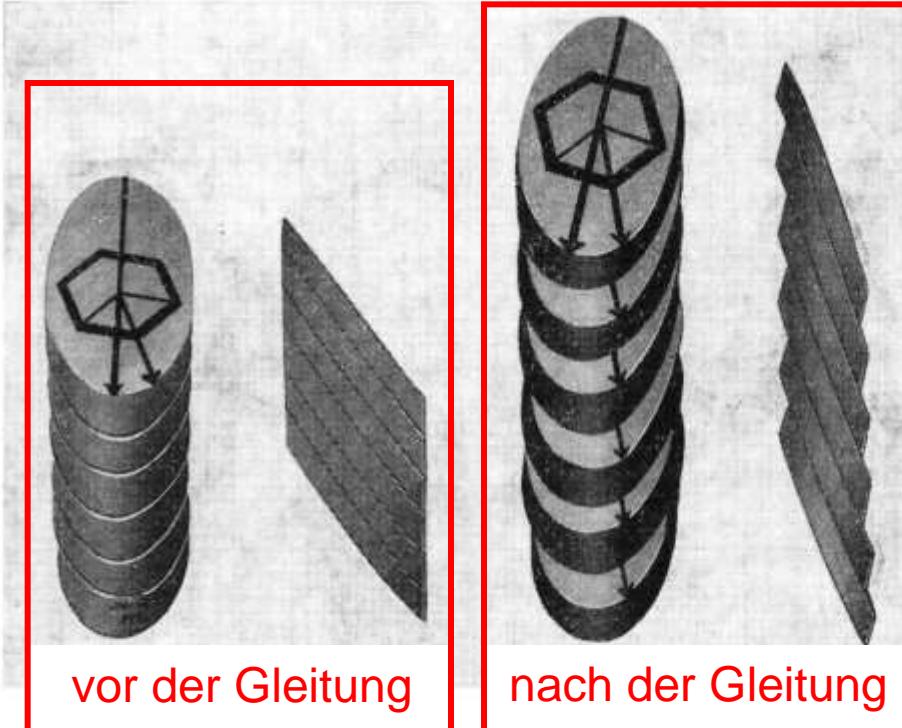
Die abgebildeten Körper haben bei a) und b) (Klasse $m\bar{3}m$) die Symmetrie eines Würfels, bei c) und d) (Klasse $6/mmm$) sind sie rotationssymmetrisch.

Plastische Verformung von kristallinem Material



Einkristallstäbe von Metallen, verformt im Zugversuch
a) β -Zinn (Sn); b) Wismut (Bi); c) Zink (Zn)

Deformation erfolgt durch Abgleiten bestimmter Gitterebenen (Gleitebenen)



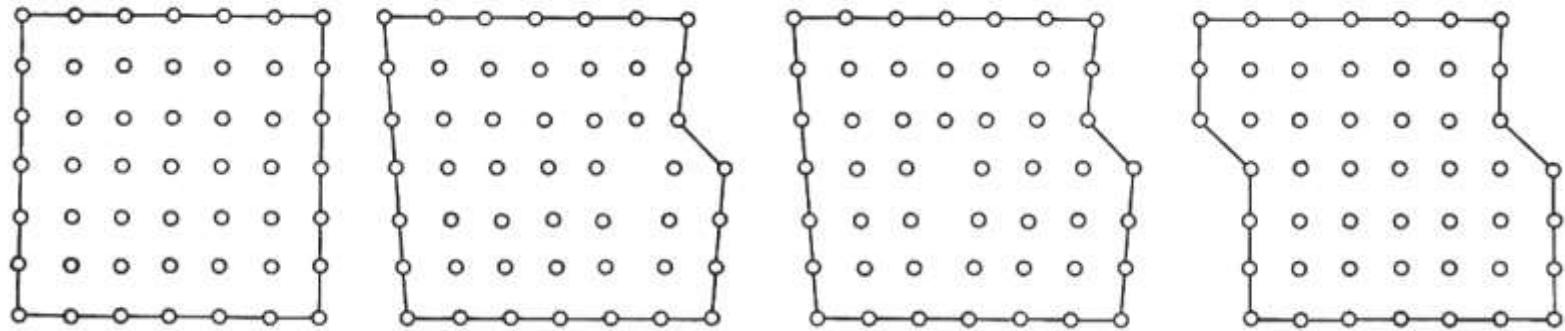
Modell der mechanischen Gleitung durch Translation

Gleitsysteme einiger Kristallarten

Kristallart	Kristallklasse	Struktur	Gleitebene	Gleitrichtung
Al, Cu, Ag, Au, γ -Fe	$m\bar{3}m$	kubisch dichteste Kugelpackung	(111)	[101]
W, Mo, α -Fe	$m\bar{3}m$	kubisch innenzentrierte Kugelpackung	(112)	[111]
Mg, Zn, Cd, Be, Re	$6/mmm$	hexagonal dichteste Kugelpackung	(110) (0001)	[111] [10.0]
Halit NaCl	$m\bar{3}m$	NaCl-Strukturtyp	(0111) (0110)	[10.0] [10.0]
Bleiglanz PbS	$m\bar{3}m$	NaCl-Strukturtyp	(110)	[110]
Anhydrit CaSO_4	mmm		(100)	[011]
Gips $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$2/m$		(001)	[010]
Cyanit Al_2SiO_5	$\bar{1}$		(010) (100)	[001] [001]

¹⁾ Es ist nur jeweils eines der symmetrisch äquivalenten Gleitsysteme angegeben.

An der plastischen Verformung sind maßgeblich
Versetzungen beteiligt:



Abgleiten eines Gitterblocks durch Bewegung
einer Stufenversetzung (schematisch)

Härte ist der mechanische Widerstand, den ein Körper dem Eindringen eines anderen Körpers entgegengesetzt.

Ritzhärte: mechanischer Widerstand eines Kristalls beim Ritzen

Schleifhärte: mechanischer Widerstand eines Kristalls beim Abschleifen

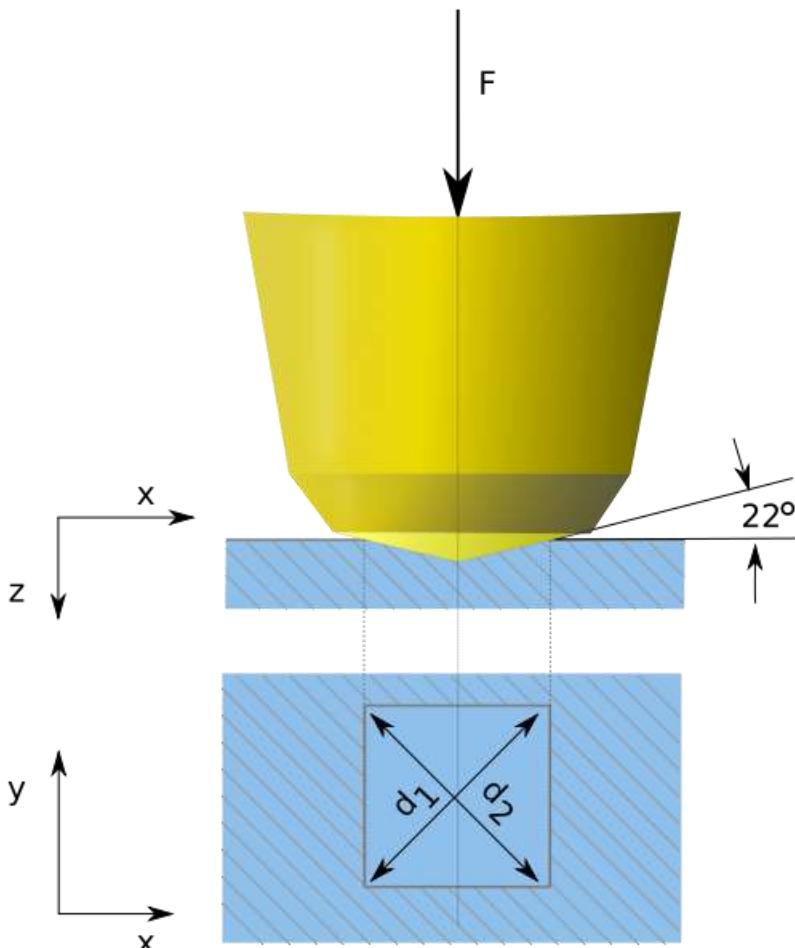
Bohrhärte: Anzahl der Umdrehungen eines Diamantbohrers für ein Loch bestimmter Tiefe

Eindruckhärte (Brinell-Härte mit Kugel; Vickers-Härte mit Diamant-Pyramide):
Eindruck in Kristalloberfläche bei vorgegebener Druckbelastung

Die Härte lässt sich nur durch den Vergleich von mehreren Werkstoffen oder Werkstoffzuständen ermitteln.

In der Werkstoffkunde, speziell bei den Metallen, werden vor allem Prüfverfahren eingesetzt, welche die **Eindringhärte** messen. Dabei werden genormte Prüfkörper (natürlich immer aus - im Vergleich zu dem untersuchten Werkstück - härterem Material) unter festgelegten Bedingungen in das Werkstück gedrückt. Im Anschluss wird die Oberfläche oder Tiefe des bleibenden Eindruckes gemessen. Prinzipiell unterscheidet man statische und dynamische Härteprüfverfahren. Die dynamischen Prüfverfahren bringen die Belastung des zu prüfenden Teiles schlagartig auf; bei den statischen Verfahren ist die Belastung gleich bleibend oder allmählich zunehmend.

Kraft in $1\text{ N} = 1 \frac{\text{kg} \cdot \text{m}}{\text{s}^2}$



mit $d = \frac{d_1 + d_2}{2}$ folgt:

$$HV = \frac{0,102 \cdot 2 \cdot F \cdot \sin \frac{136^\circ}{2}}{d^2} \approx 0,1891 \frac{F}{d^2}$$

Härteprüfung nach Vickers

Eine tetragonale Diamantpyramide mit einem Öffnungswinkel von 136° wird unter einer festgelegten Prüfkraft F in das Werkstück eingedrückt.

Aus der mittels eines Messmikroskops festgestellten Länge der Diagonalen des bleibenden Eindrucks wird die Eindruckoberfläche errechnet. Das Verhältnis von der Prüfkraft (in Kilopond) zur Eindruckoberfläche (d in Millimetern) ergibt (multipliziert mit 0,1891) die Vickershärte (HV).

Die Härteprüfung nach Vickers wird in drei Bereiche unterteilt:

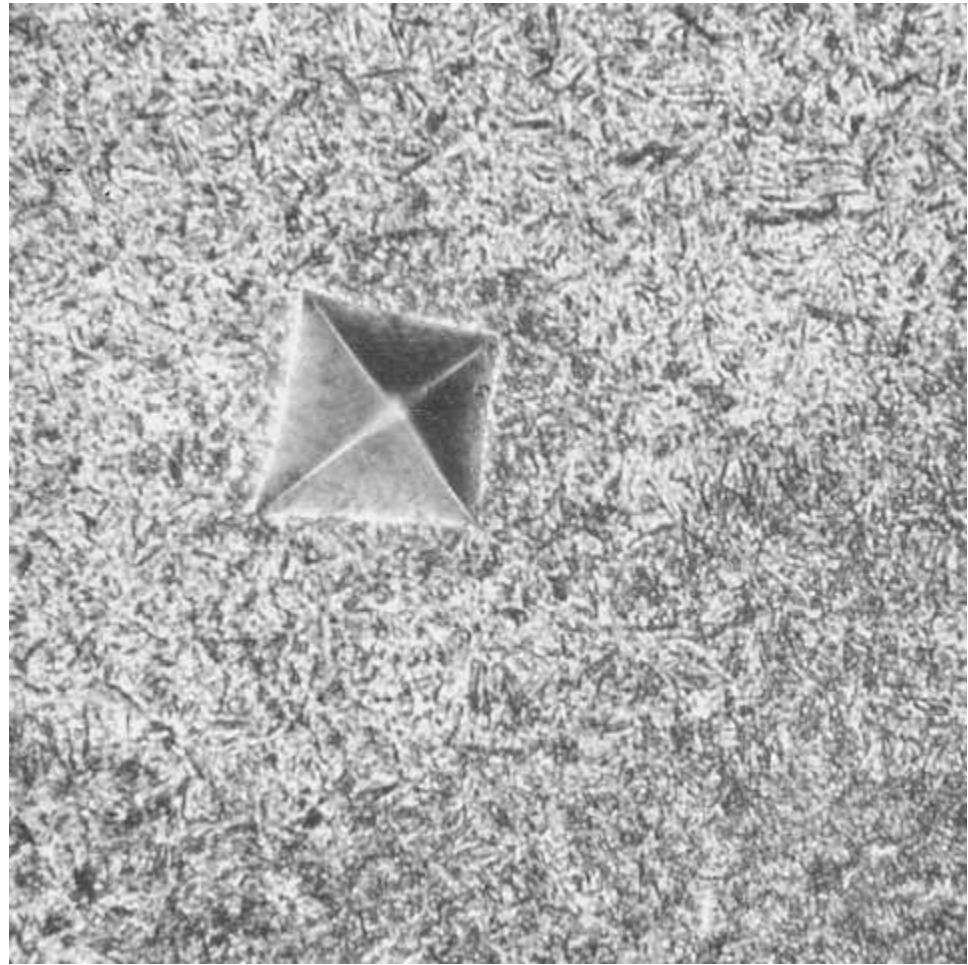
Vickers-Härteprüfung: $F \geq 49,03\text{ N}$

Vickers-Kleinkraftprüfung: $1,961\text{ N} \leq F < 49,03\text{ N}$

Vickers-Mikrohärteprüfung: $0,098\text{ N} \leq F < 1,961\text{ N}$



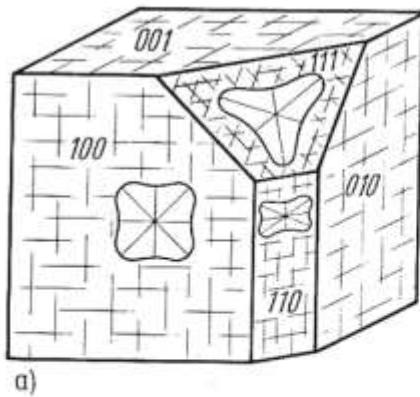
Vickers-Härte Prüfmikroskop



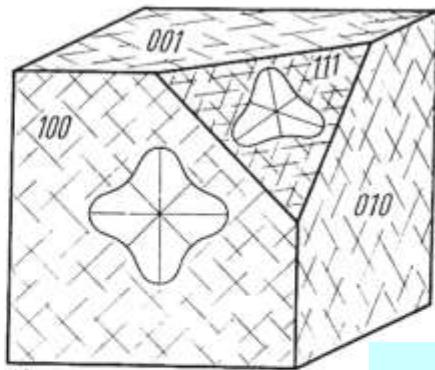
Mikroskopische Abbildung
des Eindrucks einer Diamantpyramide
in einer gehärteten Stahloberfläche

(ϕ der Diamantpyramide ca. 1,5 mm)

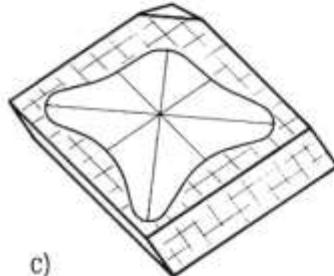
Mineral	Härte (Mohs)	absolute Härte	Vickers- Härte in HV	Bemerkungen
Talk	1	0,03	2,4	mit Fingernagel schabbar
Gips oder Halit	2	1,25	36	mit Fingernagel ritzbar
Calcit	3	4,5	109	mit Kupfermünze ritzbar
Fluorit	4	5,0	189	mit Messer leicht ritzbar
Apatit oder Mangan	5	6,5	536	mit Messer noch ritzbar
Orthoklas	6	37	795	mit Stahlfeile ritzbar
Quarz	7	120	1.120	ritzt Fensterglas
Topas	8	175	1.427	
Korund	9	1.000	2.060	
Diamant	10	140.000	10.060	<p>härtestes natürlich vorkommendes Mineral; nur von sich selbst und (unter Hitzeeinwirkung) von Bornitrid ritzbar</p> <p>357 (inzwischen sind einige wenige härtere Materialien bekannt, u. a. ADNR).</p>



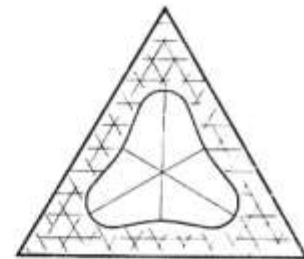
a)



b)



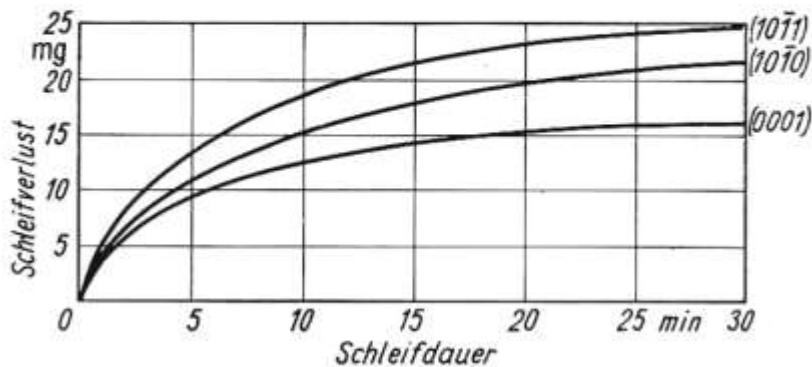
c)



Härtekurven:

Anisotropie der Ritzhärte für Kristallflächen

- a) Halit NaCl ($m\bar{3}m$),
Spaltbarkeit nach $\{100\}$
- b) Fluorit CaF_2 ($m\bar{3}m$),
Spaltbarkeit nach $\{111\}$
- c) Calcit CaCO_3 ($\bar{3}m$), Spaltbarkeit nach $\{101\}$

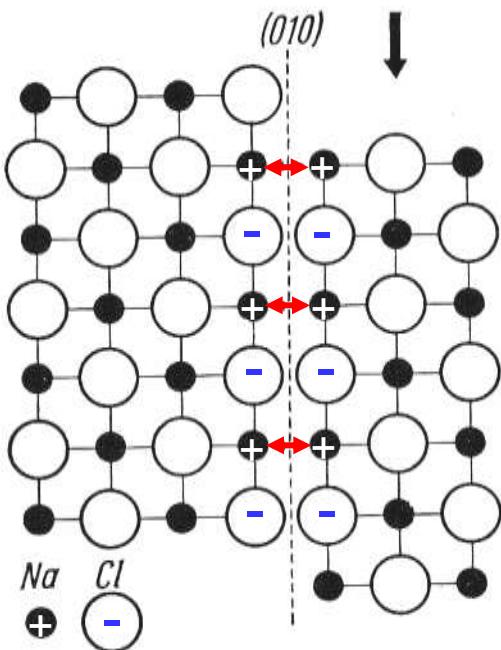


Schleifverluste von Quarz in Abhängigkeit von Schleifdauer und Flächenlage

Spaltbarkeit:

Als **Spaltbarkeit** wird bei Kristallen die Tendenz bezeichnet, an bestimmten parallelen Ebenen im Kristallgitter zu brechen. Die Spaltbarkeit ist demnach eine besondere Art eines Bruchs.

Strukturelle Deutung zur Spaltbarkeit von NaCl:



Wenn sich die positiv geladenen Kationen Na^+ und die negativ geladenen Anionen Cl^- in den $\{100\}$ -Ebenen verschieben erfolgt Abstoßung:
Spaltung entsprechend $\{100\}$

Inhaltsverzeichnis

Kristallphysik

Physikalische Eigenschaften von Kristallen

- Anisotropie von Eigenschaften

- Skalare, vektorielle und tensorielle Eigenschaften

Thermische Eigenschaften

- Thermische Ausdehnung

- Thermische Leitfähigkeit

Mechanische Eigenschaften

- Elastische Eigenschaften, Hook'sches Gesetz

- Plastizität, Gleitung, Spannungs-Dehnungs-Diagramm

- Härte, Festigkeit, Spaltbarkeit, Bruch

Elektrische Eigenschaften

- Elektrische Leitfähigkeit, Supraleitung

- Dielektrische Eigenschaften

- Pyroelektrizität, Piezoelektrizität, Ferroelektrizität

Elektrische Leitfähigkeit:

$$\mathbf{j} = -\sigma \cdot \nabla \varphi \quad \text{bzw.} \quad j_i = \sum_j \sigma_{ij} \frac{\partial \varphi}{\partial x_j}$$

\mathbf{j} [Amp/m²]: Stromdichte (elektrischer Strom pro Fläche)

σ [(\Omega m)⁻¹ = S/m]: elektrische Leitfähigkeit

der (negative) Gradient des elektrischen Potentials: $-\nabla \varphi = \mathbf{E}$

\mathbf{E} : elektrische Feldstärke

$$\Rightarrow \mathbf{j} = \sigma \cdot \mathbf{E} \quad (\text{Ohm'sche Gesetz}) \quad \text{bzw.} \quad j_i = \sum_j \sigma_{ij} E_j$$

Der Leitfähigkeitstensor σ_{ij} ist ein polarer symmetrischer Tensor 2. Stufe ($\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$)

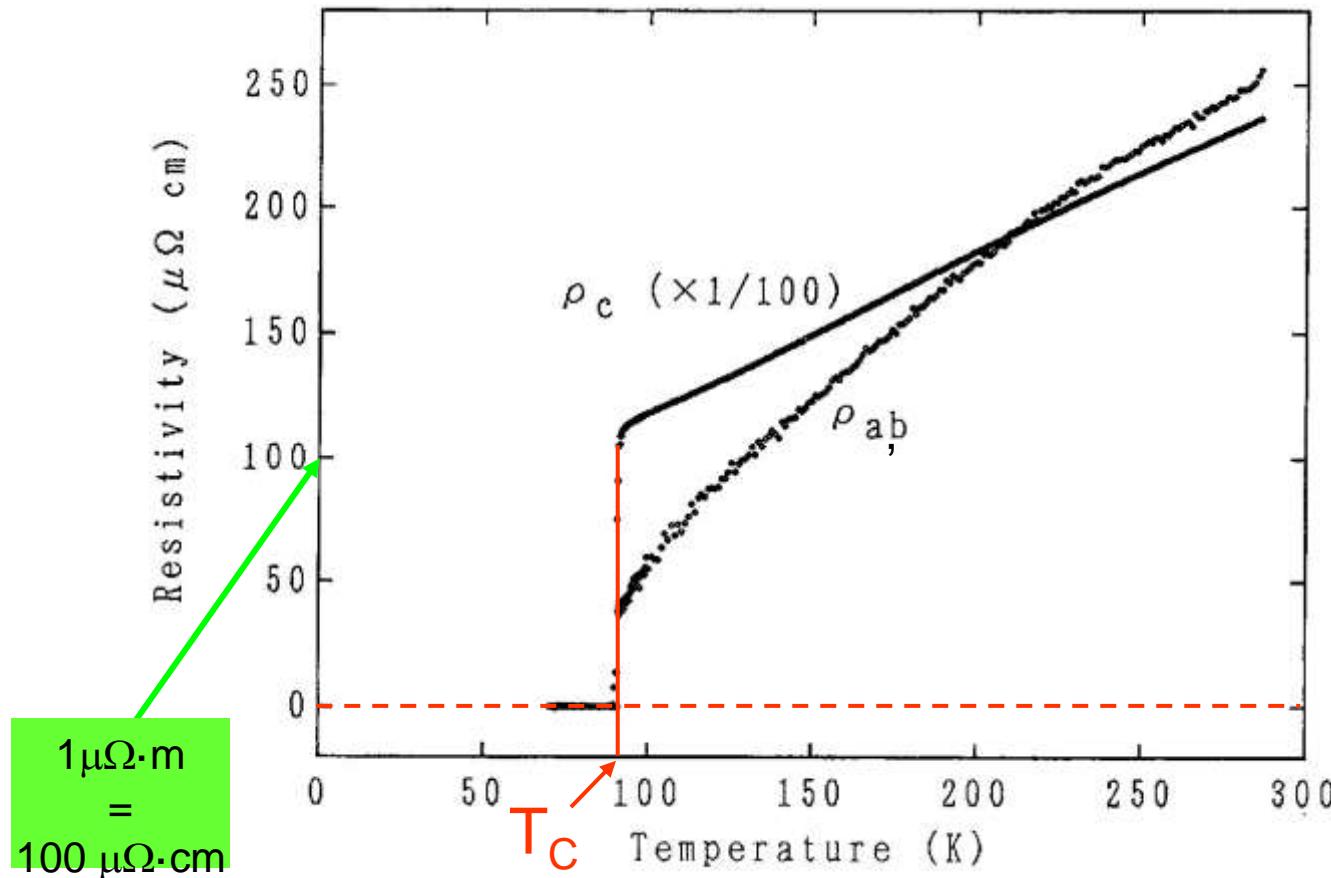
Der elektrische Widerstandstensor $\rho_{ij} = \sigma_{ij}^{-1}$ (reziprok zum Leitfähigkeitstensor)

Die elektrische Leitfähigkeit σ von Stoffen bei 20°C

Name	Symbol	Elektrische Leitfähigkeit (S/m x 10 ⁶)	Spezif. elektr. Widerstand (10 ⁻⁸ Ohm x m)
Silber	Ag	62,89	1,590
Kupfer	Cu	59,77	1,673
Gold	Au	42,55	2,350
Aluminium	Al	37,66	2,6548
Magnesium	Mg	22,62	4,42
Messing		15,5	
Eisen	Fe	10,29	9,71
Platin	Pt	9,48	10,54
Edelstahl (1.4301)		1,36	
Meerwasser		~ 5 S/m	Elektrolyt
Leitungswasser		~ 0,05 S/m	
reines Wasser	H ₂ O	5 · 10 ⁻⁶ S/m	
Silizium	Si	2,52 · 10 ⁻⁴ S/m	Halbleiter
Quarz ⊥ c	SiO ₂	3 · 10 ⁻¹⁵ S/m	Isolator

Der elektrische Widerstand kann auch Null werden:
Supraleitung

Temperaturabhängigkeit der elektrischen Widerstände $\rho_{a,b}$ und ρ_c eines verzwilligten $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,94}$ -Kristalls
(in O_2 -Atmosphäre getempert)



Elektrische Polarisation:

Das elektrische Dipolmoment in einem Kristall berechnet sich aus der Verteilung der Punktladungen q_i

$$\vec{P} = \sum_i q_i \cdot \vec{r}_i = \epsilon_0 \cdot \chi \cdot \vec{E}$$

$\mathbf{P} = (P_1, P_2, P_3)$: Polarisationsvektor

$\mathbf{E} = (E_1, E_2, E_3)$: Elektrischer Feldvektor

ϵ_0 : Vakuum-Dielektrizitätskonstante (elektrische Feldkonstante)

χ : elektrische Suszeptibilität

Für ein **Dielektrikum** gilt:

$$\mathbf{D} = \epsilon_{ij} \cdot \mathbf{E}$$

\mathbf{D} : dielektrische Verschiebung (Ladungsdichte)

\mathbf{E} : elektrische Feldstärke

ϵ_{ij} : polarer symmetrischer Tensor 2. Stufe

mit

$$\epsilon = \epsilon_0 \cdot \epsilon_r$$

ϵ_r : Permittivitätszahl (relative Permittivität)

Relative Permittivität ϵ_r (Dielektrizitätskonstante) einiger Stoffe bei 18 °C und einer Frequenz von 50 Hz, sofern nicht anders angegeben

Medium	ϵ_r	Medium	ϵ_r
Vakuum	1,0	Luft	1,00059
Acrylbutadienstyrol (ABS) (30 °C)	4,3	Aluminiumoxid (Tonerde)	7
Ammoniak (0 °C)	1,007	Bariumtitanat	10³–10⁴
Benzol	2,28	Trockene Erde	3,9
Feuchte Erde	29	Glas	6–8
Glycerin	42,5	Gummi	2,5–3
darrtrockenes Holz	2–3,5	Kaliumchlorid	4,94
spezielle Keramik	bis 10.000	Methanol	32,6
Petroleum	2	Polyethylen (PE) (90 °C)	2,4
Polypropylen (PP) (90 °C)	2,1	Porzellan	2–6
Propanol	18,3	Paraffin	2,2
Papier	1–4	Polytetrafluorethylen (PTFE oder auch Teflon)	2
Pertinax FR4 (Epoxidharz)	4,3–5,4	Polystyrol-Schaum (Styropor ® BASF)	1,03
Tantalpentoxid	27	Wasser	80,1
Wasser (f = 2,54 GHz)	77	Wasser (sichtbarer Bereich)	1,77
Eis (-20 °C)	≈ 100	Eis (-20 °C, f > 100 kHz)	3,2
			365

Mechanismen der Polarisation eines Dielektrikums

- Verschiebungspolarisation:** Elektrische Dipole werden induziert, d. h. Dipole entstehen durch geringe Ladungsverschiebung in den Atomen oder Molekülen oder zwischen verschiedenen geladenen Ionen.
- Orientierungspolarisation:** Ausrichtung ungeordneter, permanenter Dipole eines Isolators im elektrischen Feld gegen ihre thermische Bewegung.

Piezoelektrischer Effekt (Piezo-Effekt)

mechanische Verformung \Rightarrow elektrische Spannung

Durch einen angelegten mechanischen Spannungszustand wird eine elektrische Polarisation erzeugt:

$$P_i = \sum_{j,k} d_{ijk} \cdot \sigma_{jk}$$

d_{ijk} : piezoelektrische Koeffizienten
(polarer Tensor 3. Stufe)

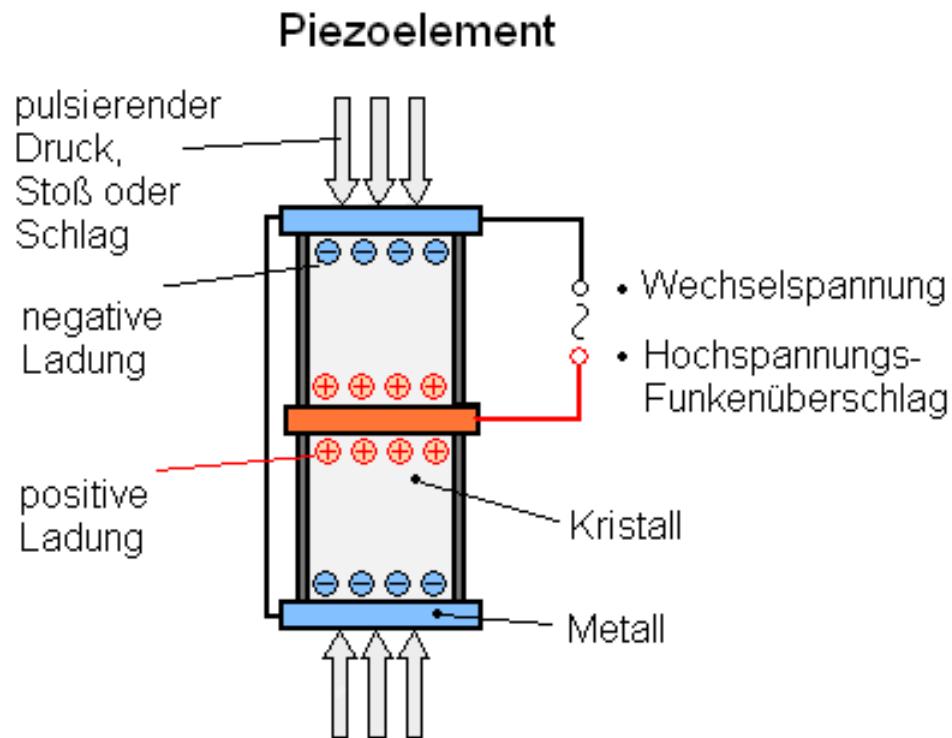
Beispiel:

Seignettesalz $C_4H_4O_6NaK \cdot 4H_2O$

Natriumkaliumtartrat (Salz der Weinsäure)

Kristallklasse 222

kristallisiert leicht aus wässriger Lösung



Inverser Piezoeffekt:
angelegte el. Spannung \Rightarrow Verformung

Kristallklassen mit Piezoelektrizität (insgesamt 20 von 32)

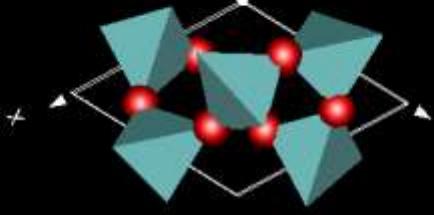
Punktgruppen ¹⁾ kein $\bar{1}$!!	1 m 2 3 $mm2$ 4 $\bar{4}$ $3m$ 222 $4mm$ $\bar{4}2m$ 32 $\bar{6}$ 422 $\bar{6}m2$ $\bar{2}3$
Anzahl der unabhängigen Tensorkomponenten	18 10 8 6 5 4 4 4 3 3 2 2 2 1 1 1

Seignettesalz

¹⁾ Punktgruppen unterteilt nach der Gestalt des piezoelektrischen Tensors unter Einschluß der kontinuierlichen Punktgruppen (Texturen).

Bei den Rubriken mit gleicher Anzahl der unabhängigen Tensorkomponenten unterscheiden sich diese – wie hier nicht näher ausgeführt – durch ihre Indizes.

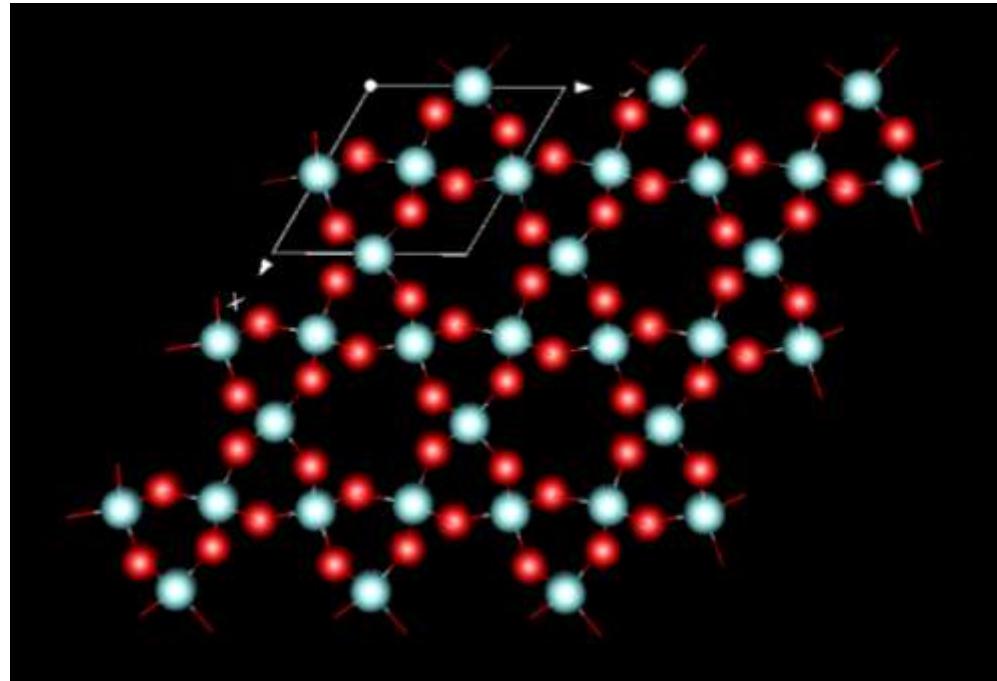
- Durch Anwendung der Symmetrioperationen der Kristallklasse ergeben sich Beziehungen zwischen den Tensorkomponenten.
- Die Anzahl der unabhängigen $d_{ijk} \neq 0$ reduziert sich entsprechend der Symmetrie der Kristallklasse.



Quarz, SiO_2 , trigonal P3₁21, optisch einachsig.

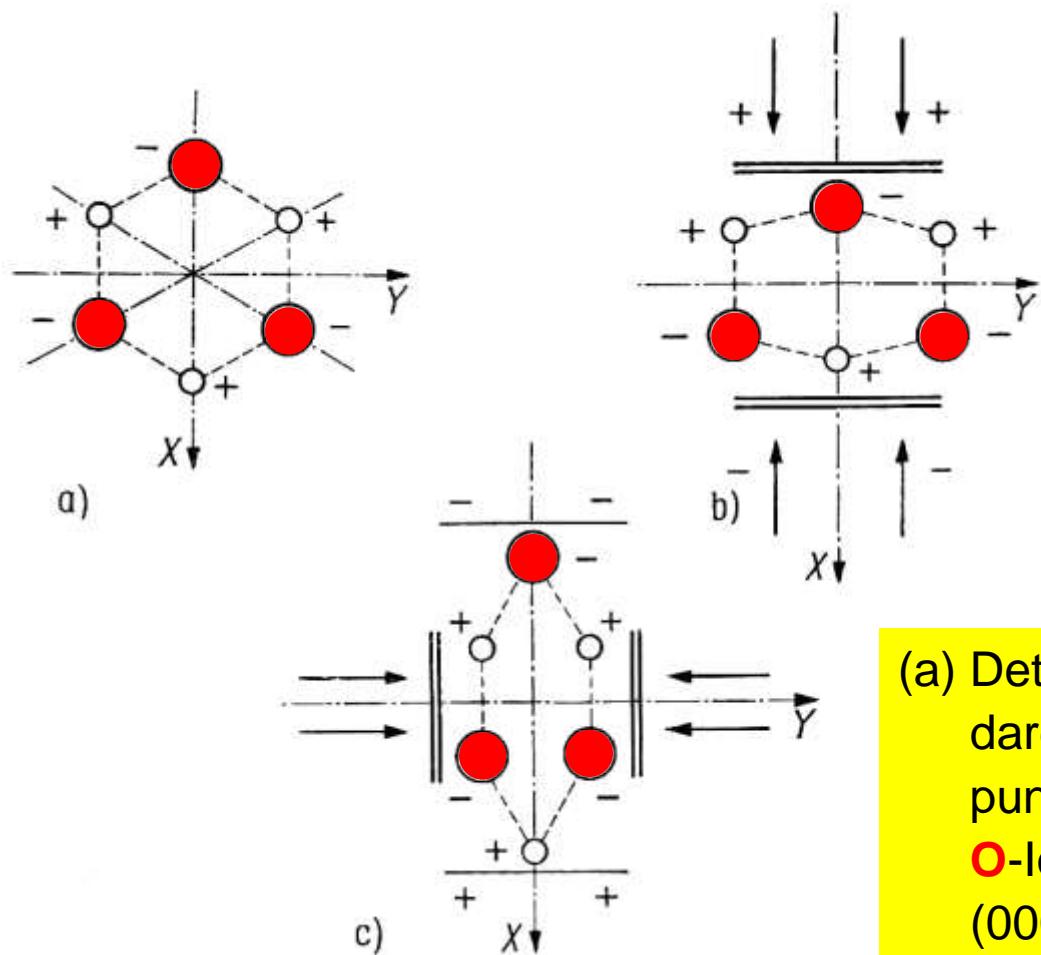
Die SiO_4 -Tetraeder sind untereinander über alle vier O-Atome verknüpft und bilden ein Netzwerk („Gerüstsilicat“).

Entlang der c-Richtung bildet die Kristallstruktur Kanäle.



Strukturmodell zur Deutung des Piezoeffekts beim Quarz

Kristallklasse 32



- (a) Detail der Quarzstruktur (schematisch); dargestellt sind die Ladungsschwerpunkte der Si-Ionen (+) und der O-Ionen (-) in der Projektion auf die (0001)-Ebene
- (b) Druck \rightarrow x-Achse
- (c) Druck \rightarrow y-Achse

Pyroelektrischer Effekt

Bei *pyroelektrischen Kristallen* handelt es sich um Ionenkristalle (sehr gute Isolatoren!) mit permanenter elektrischer Polarisation. Erwärmt man diese oder kühlt sie ab, so laden sich die gegenüberliegenden Flächen entgegengesetzt elektrisch auf.

Es tritt eine elektrische Polarisation auf: $P_i = \pi_i \cdot \Delta T$

Polarisationsvektor: $P = (P_1, P_2, P_3)$

pyroelektrischer Vektor: $\pi = (\pi_1, \pi_2, \pi_3)$

Die resultierende Spannungsdifferenz kann an den entsprechenden Kristallkanten (Oberflächen) abgegriffen werden.

Pyroelektrische Kristalle sind immer auch piezoelektrisch!

Beispiel für pyroelektrischen Effekt

Turmalin: $XY_3Z_6[(BO_3)_3T_6O_{18}(OH,F,O)_4]$

X = (Ca,Na,K,[])

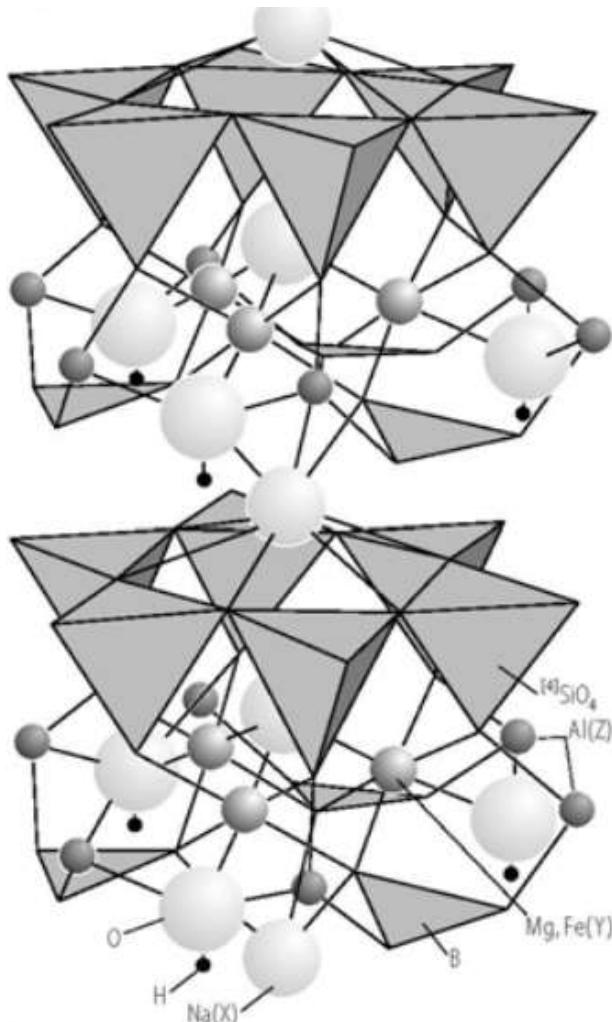
Y = (Mg,Li,Al,Mn,Fe²⁺,Fe³⁺,V,Cr,Ti,Cu,[])

Z = (Al,Mg,Cr,V,Fe³⁺,Ti)

T = (Si,Al,B,Be)

Raumgruppe: R3m; Kristallklasse: 3m; pyroelektrischer Vektor $\pi = (0,0,\pi_3)$

Turmalin: Pyroelektrisch



Die Polarität / das Fehlen des Inversionszentrums sieht man der Kristallstruktur schon an.



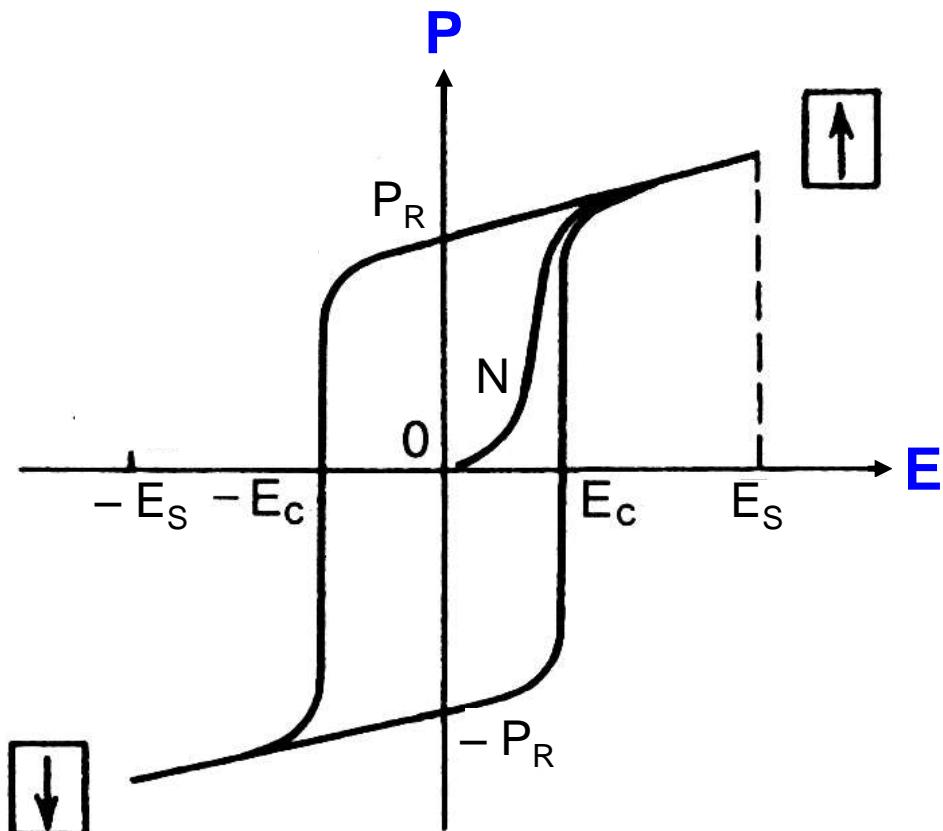
Quelle:

<http://www.mineralienatlas.de/lexikon/index.php/MineralData?mineral=Turmalin>

Ferroelektrische Kristalle sind spezielle Pyroelektrika

Charakteristische Hysteresekurve $P(E)$ für Ferroelektrika:

durch angelegtes E - Feld kann die elektrische Polarisation P "umgepolt" werden



N

P_R

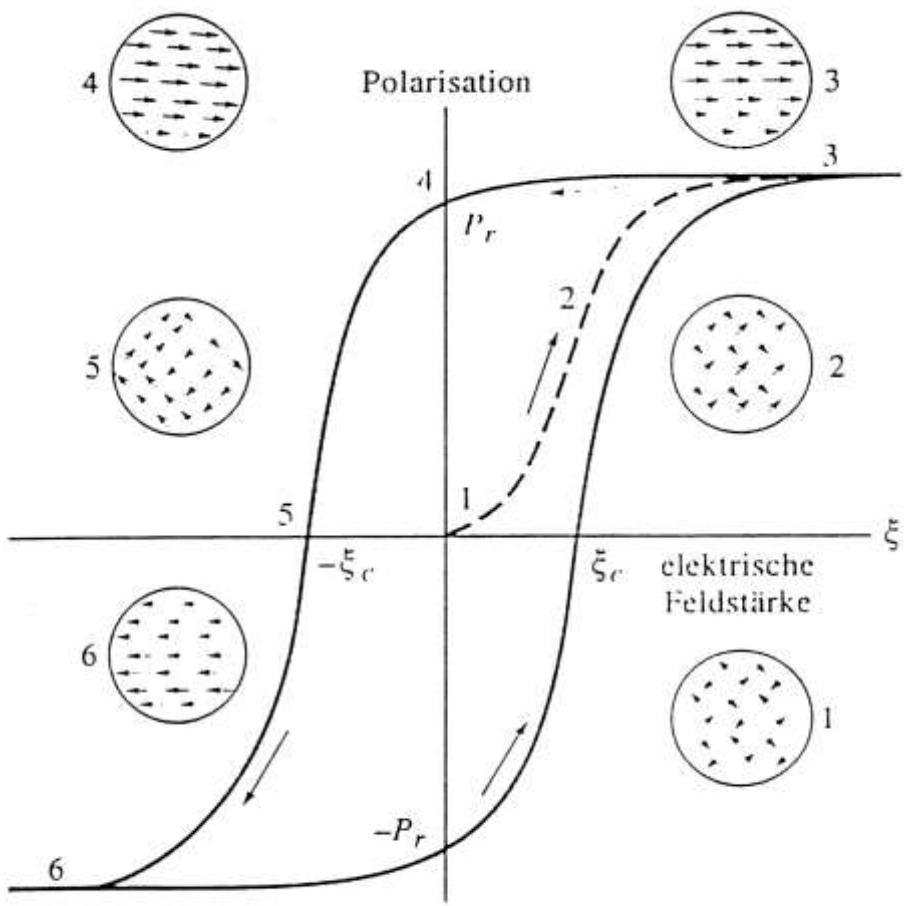
E_S : Sättigungsfeldstärke

\Rightarrow Sättigungspolarisation

P_R : Remanenzpolarisation

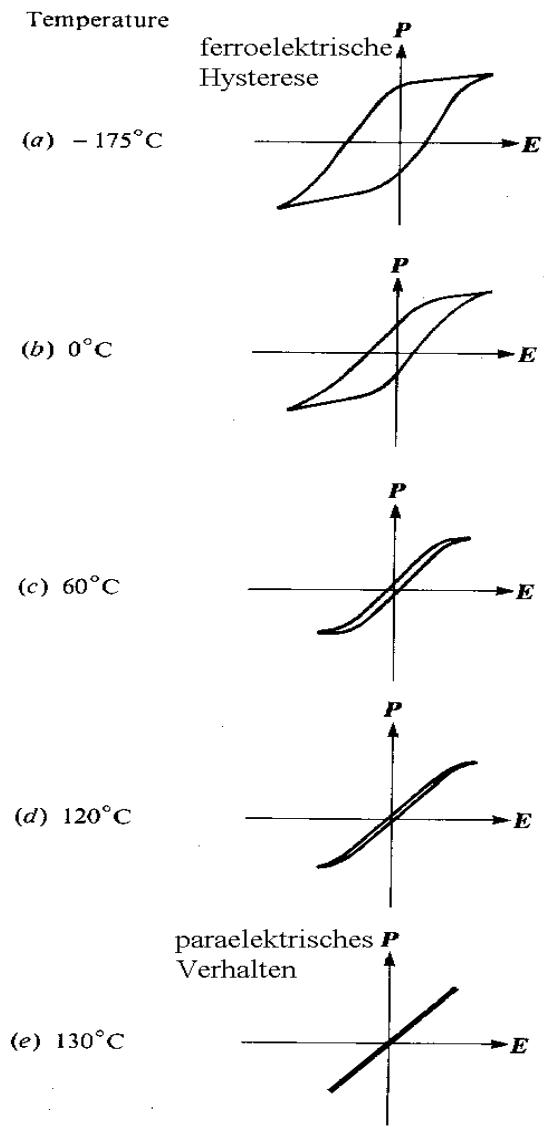
E_C : Coerzitivfeldstärke

BaTiO₃: Ferroelektrische Hysterese:



Ferroelektrische Hystereseschleife.

Temperaturabhängigkeit:



Polare Kristallklassen (10) \Rightarrow Pyroelektrizität/Ferroelektrizität (Untermenge der 20 piezoelektrischen Kristallklassen)

Punktgruppen ¹⁾ (Kristallklassen)	Komponenten	Richtung der spontanen Polarisation ²⁾
1 (triklin)	P_1, P_2, P_3	jede Richtung
m (monoklin)	P_1, P_3	\perp zur b -Achse (d. h. in der Spiegelebene)
2 (monoklin)	P_2	\parallel zur b -Achse (d. h. \parallel zur zweizähligen Drehachse)
$mm2$ $3, 3m$ $4, 4mm$ $6, 6mm$ $\infty, \infty m$	P_3	\parallel zur c -Achse

¹⁾ einschließlich der kontinuierlichen Punktgruppen (Texturen mit Pyroelektrizität)

²⁾ Entsprechendes gilt für den Vektor der pyroelektrischen Koeffizienten.

Quarz mit der Kristallklasse 32 ist piezoelektrisch aber nicht pyro-/ferroelektrisch !!

Piezoelektrizität: $\Delta P_i = d_{ijk} * \sigma_{jk}$, Symmetrie-Bedingung: Kein Inversionszentrum

Pyroelektrizität: $\Delta P_i = K_i * \Delta T$, s.o. + Polare Achse nötig

Ferroelektrizität: Pyroel. + Umschaltbares elektr. Dipolmoment

Piezoelektrika

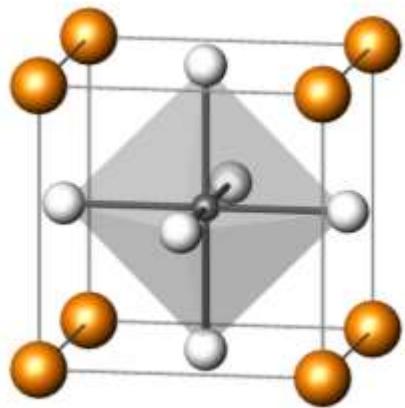
(10 Klassen ohne spontane Polarisation und
10 Klassen mit spontaner Polarisation)

Pyroelektrika

(10 Klassen mit spontaner Polarisation)

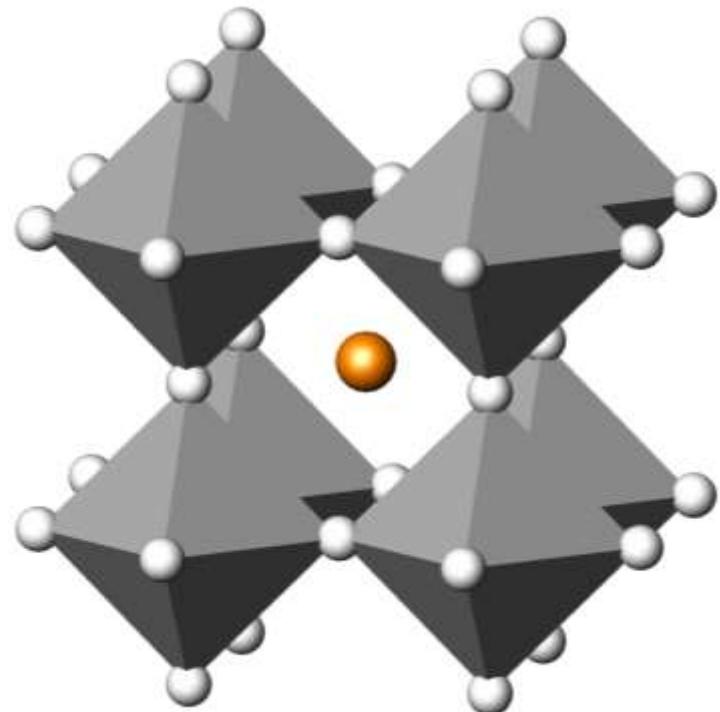
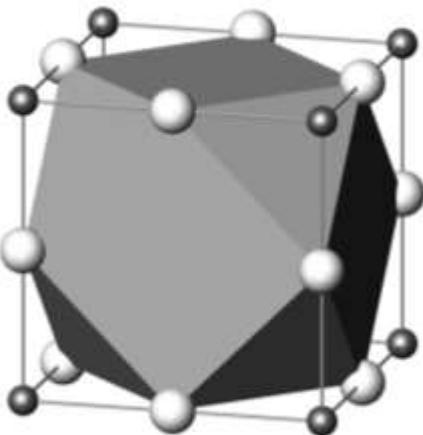
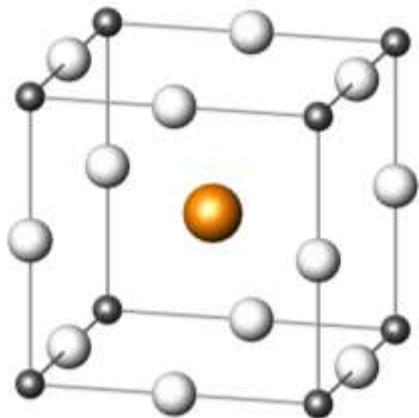
Ferroelektrika

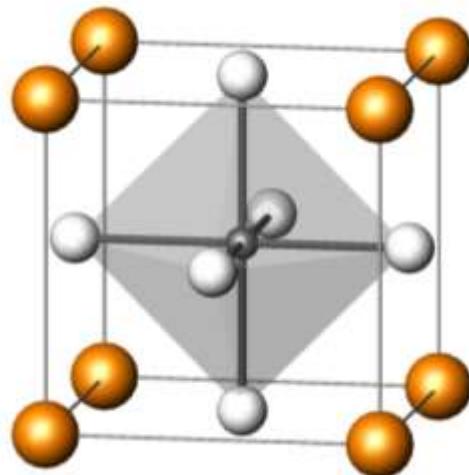
(Polarisation im E-Feld ausrichtbar
und reversibel)



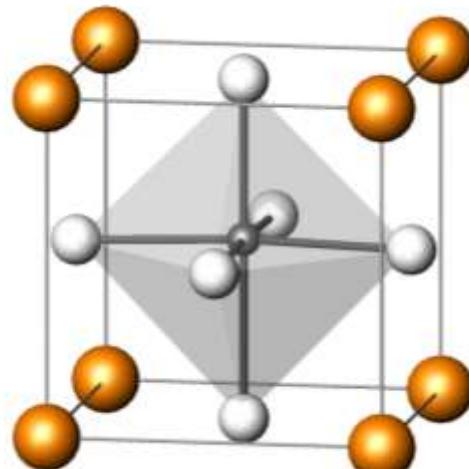
Perowskitstruktur am Beispiel von

BaTiO_3 $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$



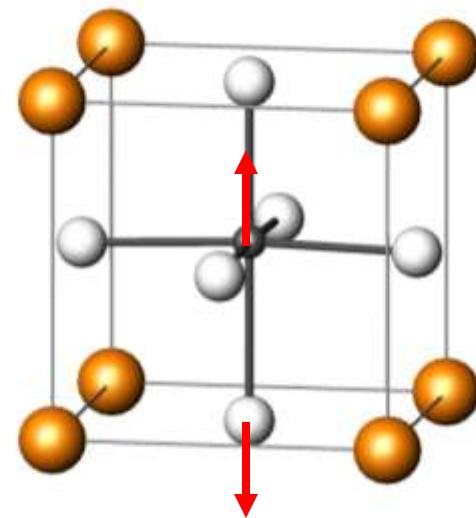


BaTiO₃ Pm $\overline{3}$ m

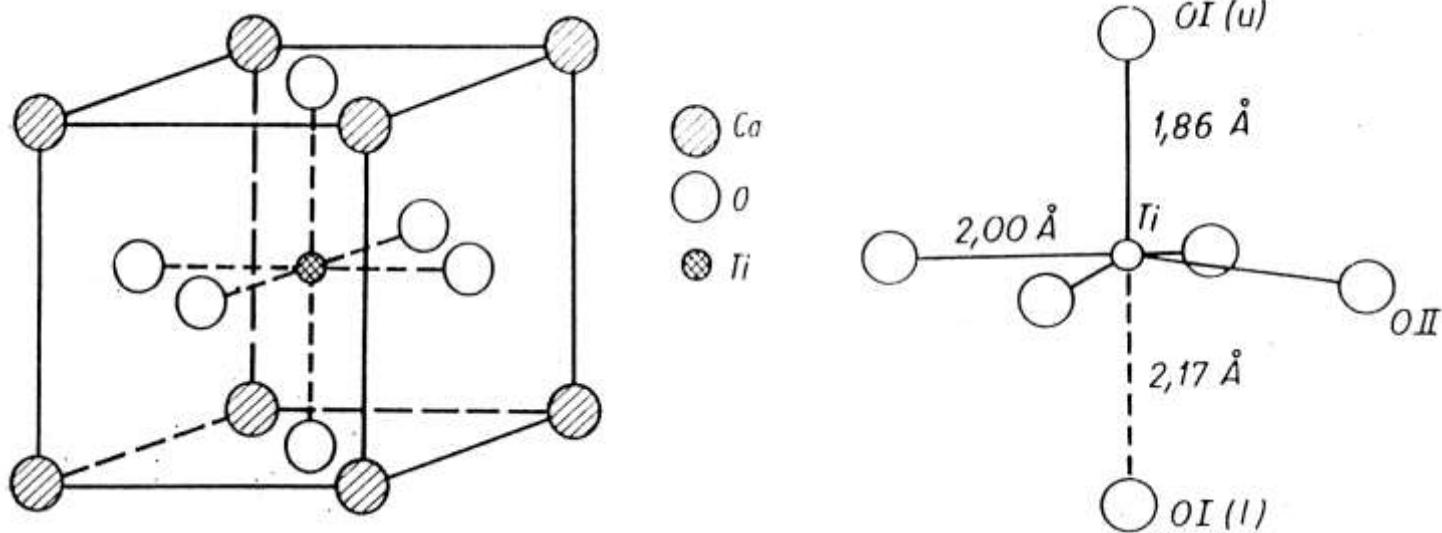


BaTiO₃ P4mm

P_s||[001]



BaTiO₃: Ferroelektrikum



Mikroskopische Ursache für die spontane Polarisation:
Herausrücken des Ti⁴⁺ aus der Oktaedermitte

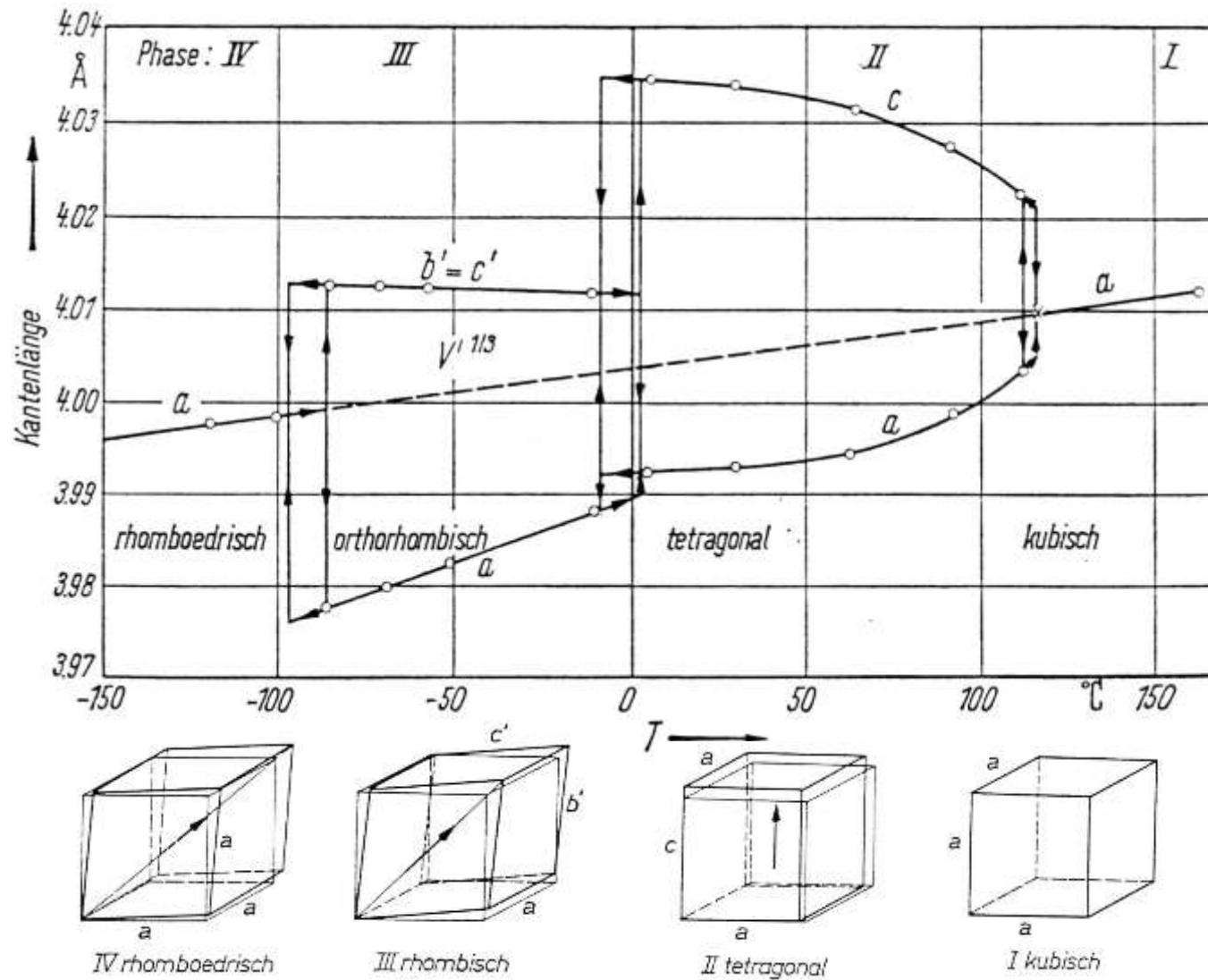
Geschieht spontan, im Rahmen eines Phasenübergangs...

WARUM?

Grenz-Radienverhältnis R_K : R_A für Oktaeder: 0.414-0.732
R_{Ti⁴⁺} : R_{O₂₋} etwa 0.44 → Ti⁴⁺ fast schon zu klein für die
Oktaederlücke.

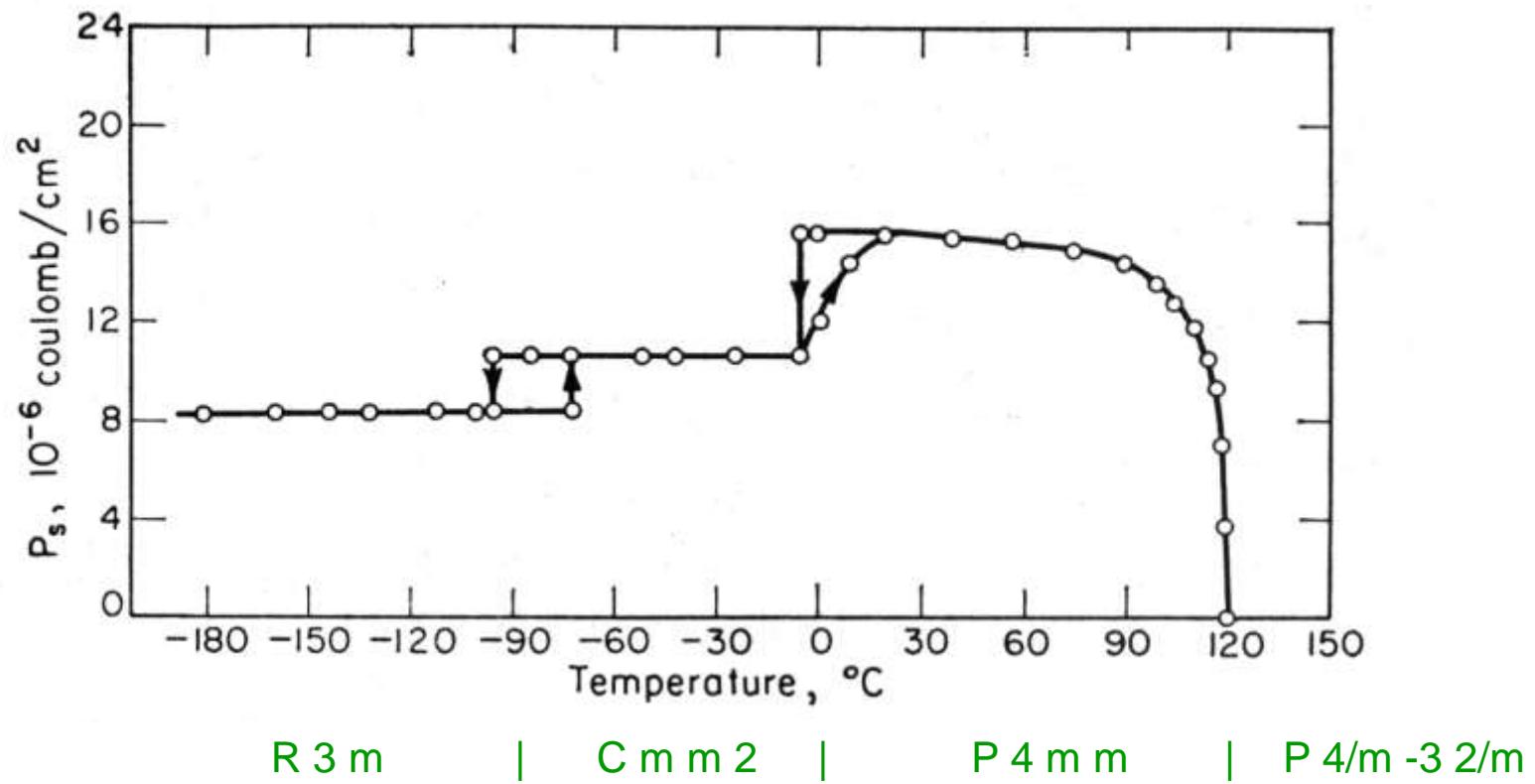
...zu mechanistisch gedacht?!

BaTiO₃: Polymorphie (verschiedene Kristallstrukturen, gleiche chem. Formel)



Pfeil: Richtung des Polarisationsvektors

BaTiO_3 : Spontane Polarisation P_s als Funktion der Temperatur



Perowskitstruktur:

Gruppe-Untergruppe-Beziehungen



$$Pm\bar{3}m = P\frac{4}{m}\bar{3}\frac{2}{m}$$

t3

t4

$$P4/mmm = P\frac{4}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}$$

t2

a+b, -a+b, c

t2

$$Cmmm = C\frac{2}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}$$

t2

$$C2mm \text{ (Cmm2)} \\ (T_{C2} = 273 \text{ K})$$

$$P4mm \\ (T_{C1} = 393 \text{ K})$$

t2

$$C2mm \text{ (Cmm2)} \\ (T_{C2} = 273 \text{ K})$$

$$R\bar{3}m = R\bar{3}\frac{2}{m}$$

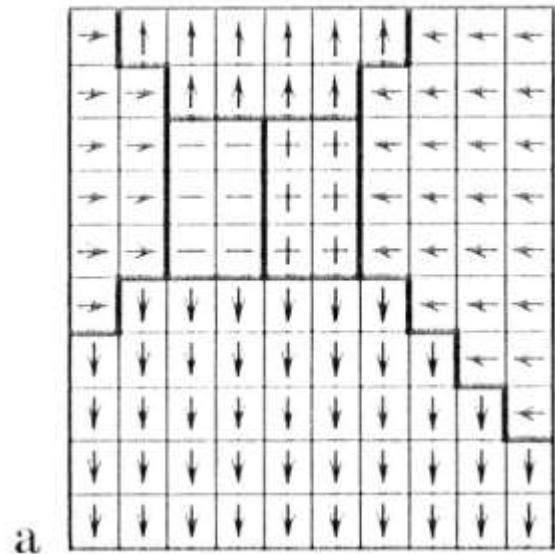
t2

$$R3m \\ (T_{C3} = 190 \text{ K})$$

Der **Symmetrieabbau** am Phasenübergang kann **Zwillinge** erzeugen:

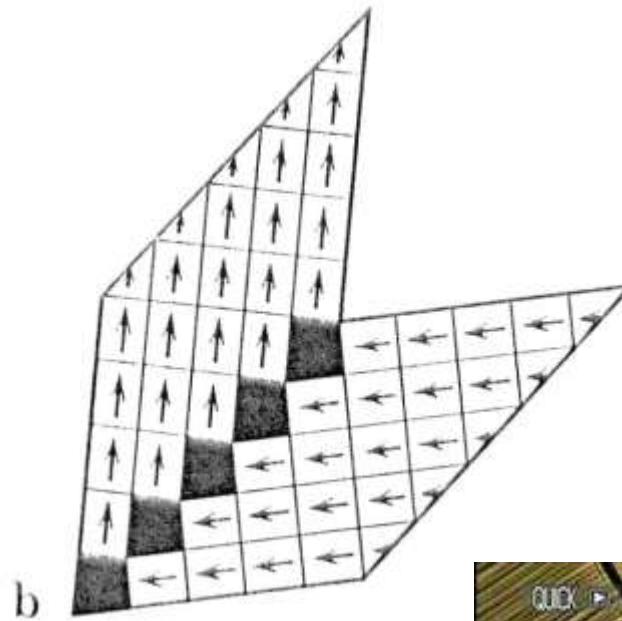
Kubisches => Tetragonales BaTiO₃: Zwillingsdomänen & Domänengrenzen

180°-Domänengrenzen



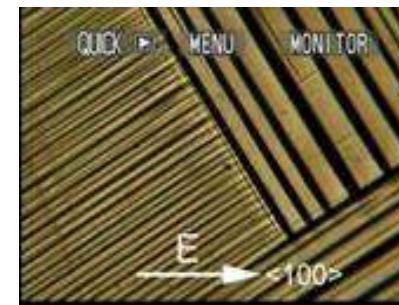
a

90°-Domänengrenzen



b

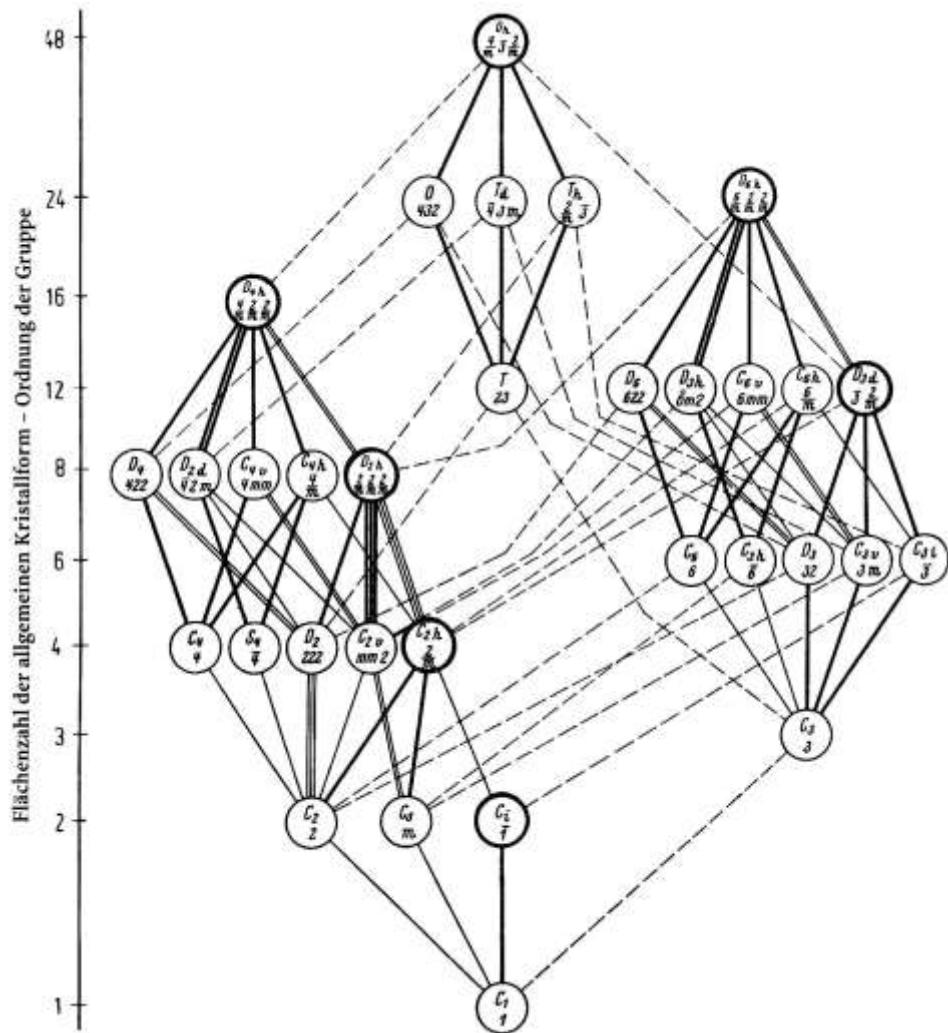
Domänengrenzen bestimmen maßgeblich die Schalt-Eigenschaften von Ferroelektrika



Der **Symmetrieabbau** am Phasenübergang kann **Zwillinge** erzeugen:

Wieviele Individuen kann es maximal geben?

Die 32 Punktgruppen und ihre Untergruppen



Anzahl der Zwillings-Individuen:

Verhältnis der Ordnungen der Punkt-Gruppen oberhalb und unterhalb der Phasenumwandlung

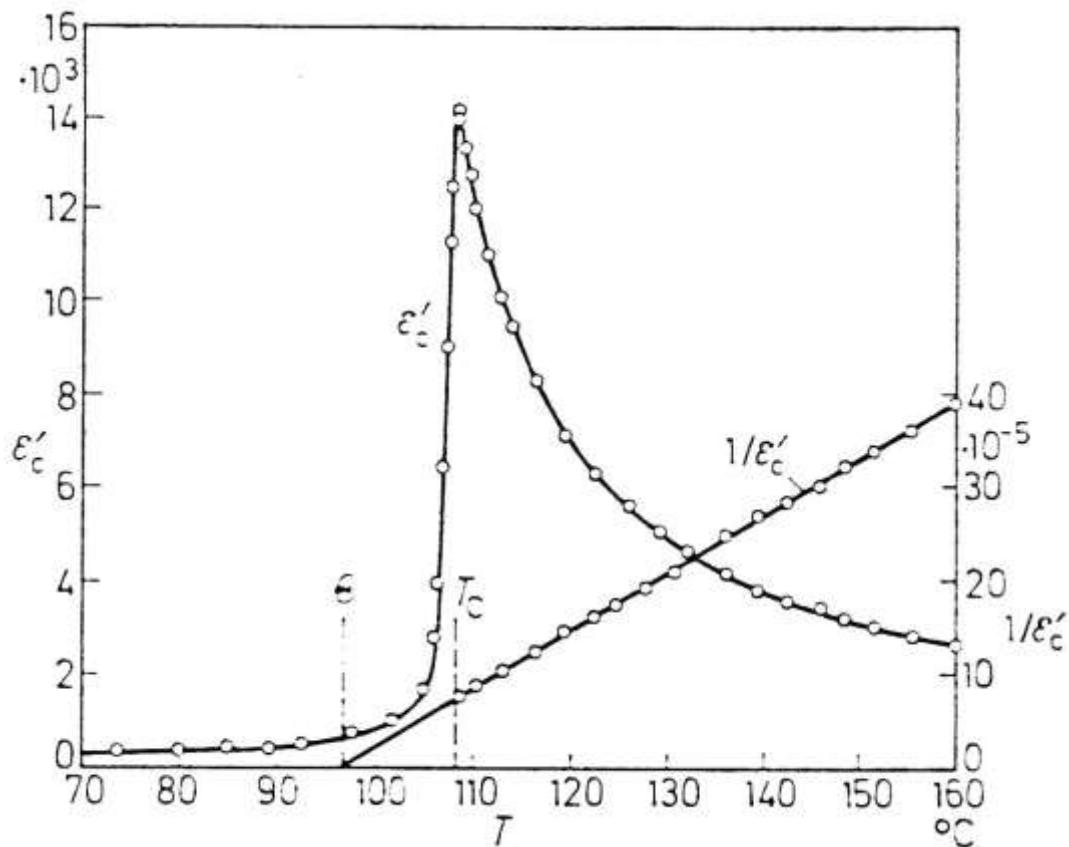
z. B.: BaTiO_3 :

kub. m -3 m \Rightarrow tetr. 4 m m

$48 / 8 = 6$ Zwillings-Individuen

BaTiO₃: Phasenübergang Paraelektrisch – Ferroelektrisch

Dielektrizitätskonstante:



Curie-Weiss Gesetz

$$\epsilon = C / (T - T_c)$$

„Dipolgas“ im
paraelektrischen Zustand

BaTiO₃:
 $C = 1.5 \cdot 10^5 \text{ K}$
 $T_c = 128^\circ\text{C}$

Θ : Aus $1/\epsilon$ vs. T
Extrapolierte Temperatur

Charakteristische Eigenschaften von Ferroelektrika

- (1) besitzen eine umkehrbare spontane Polarisierung (Hysteresekurve $\mathbf{P}(\mathbf{E})$)
Im E-Feld werden die ferroelektrischen Domänen ausgerichtet
⇒ Sättigungspolarisation.

- (2) Hysteresekurve verschwindet am ferroelektrischen Phasenübergang,
z. B. für $T > T_c$ (T_c : Curie-Temperatur).

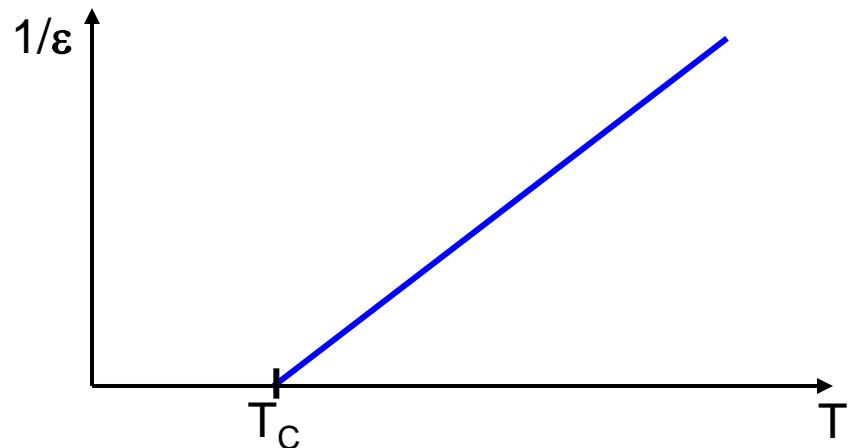
- (3) Domänenstruktur damit die Oberflächenladungen minimiert werden.

- (4) Domänenstruktur kann im polarisierten Licht gesehen werden.
Gleichartige Zwillingsdomänen mit gleicher Polarisationsrichtung haben
gleiche Farben.

- (5) hohe Dielektrizitätskonstante ϵ
⇒ divergiert bei T_c :

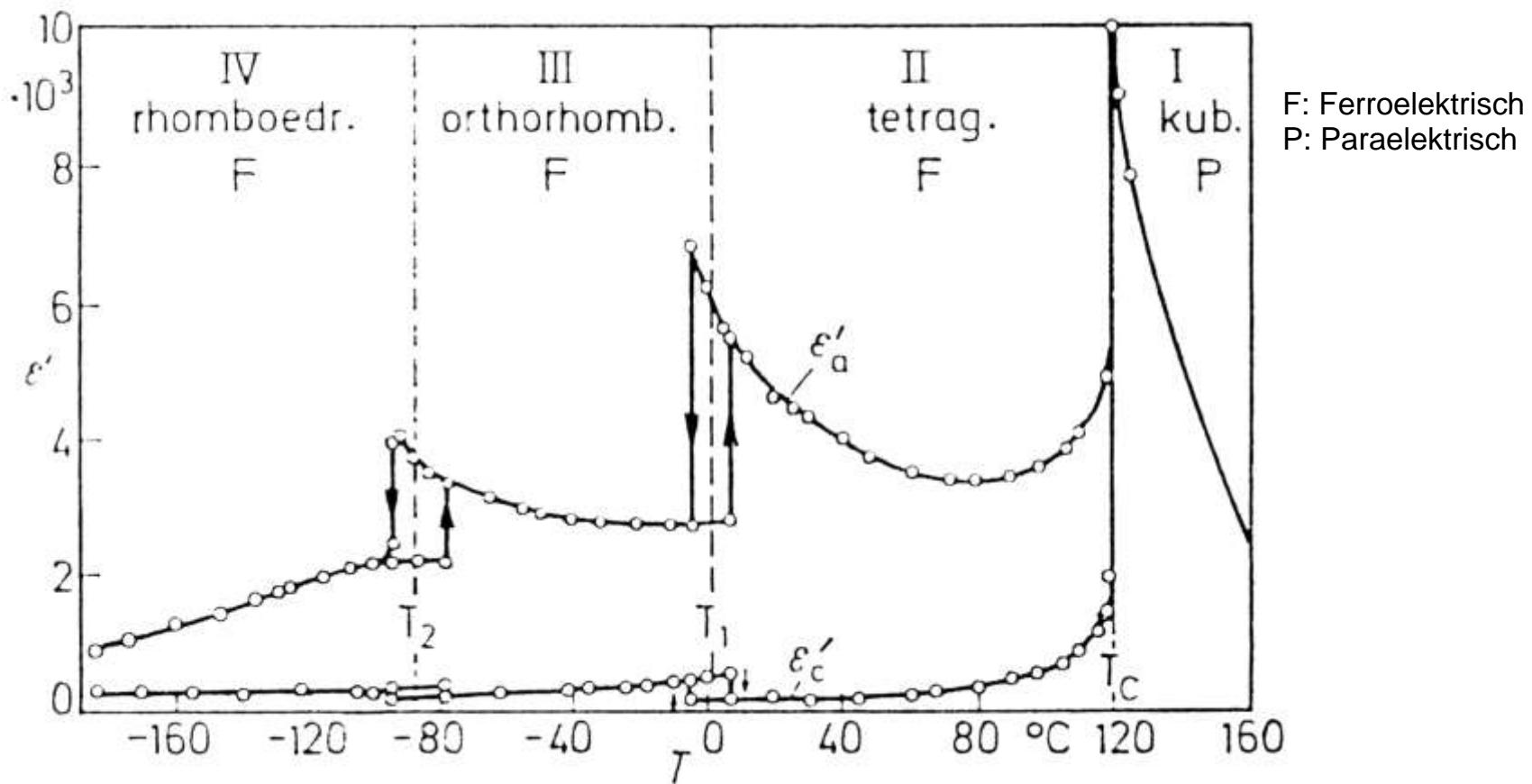
$$\epsilon = \frac{C}{T - T_c}$$

Curie-Weiss Gesetz
mit der Curie-Konstante C



- (6) Ferroelektrika nur möglich mit polaren Kristallklassen
(7) für $T > T_c$ höhere Symmetrie

BaTiO_3 : Relative Dielektrizitätskonstante (ϵ' : Realanteil, ϵ_a : längs a, ϵ_c : längs c)



Extrem hohe DK → Hochkapazitive Kondensatoren

Anwendungen: Kondensatorwerkstoffe

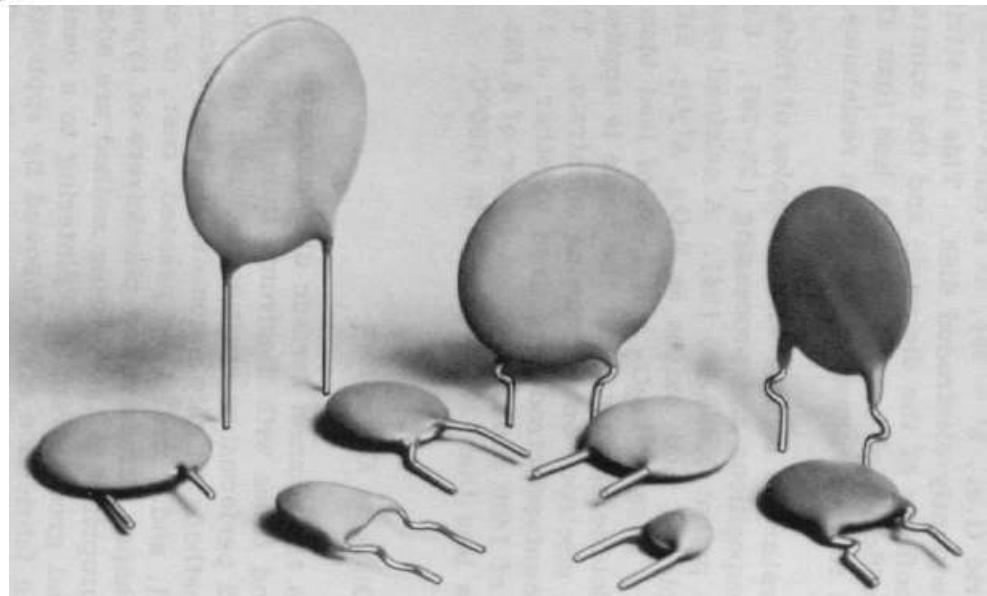
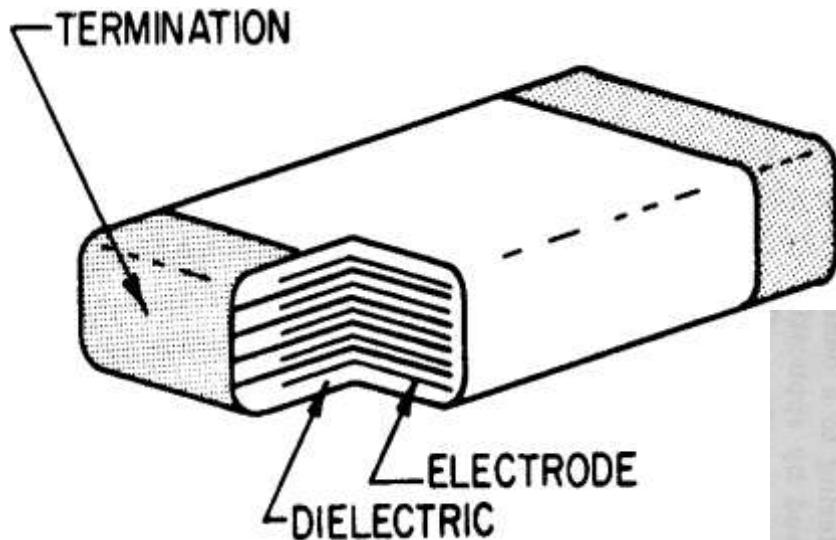
Kapazität eines Plattenkondensators: $C = \epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot A/d$

A: Elektrodenfläche

d: Elektrodenabstand

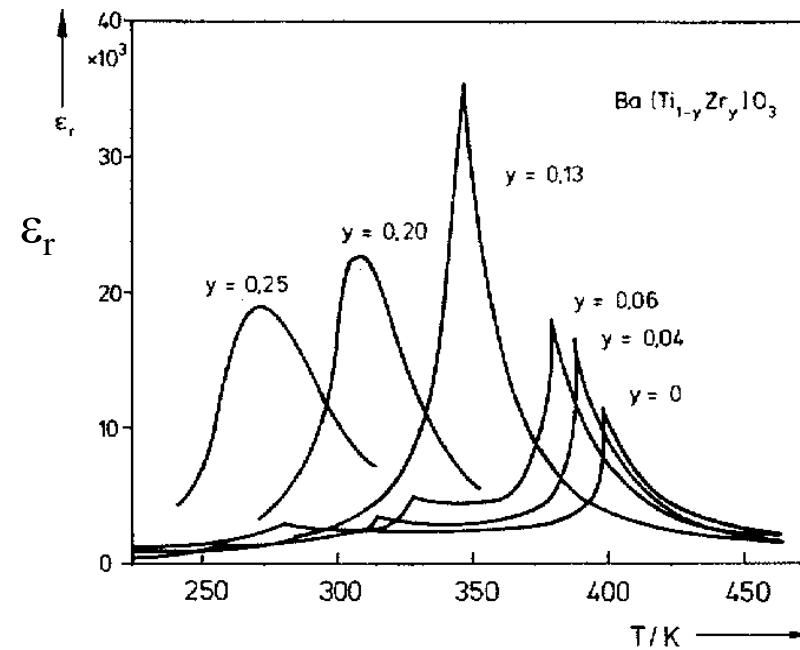
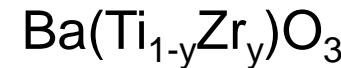
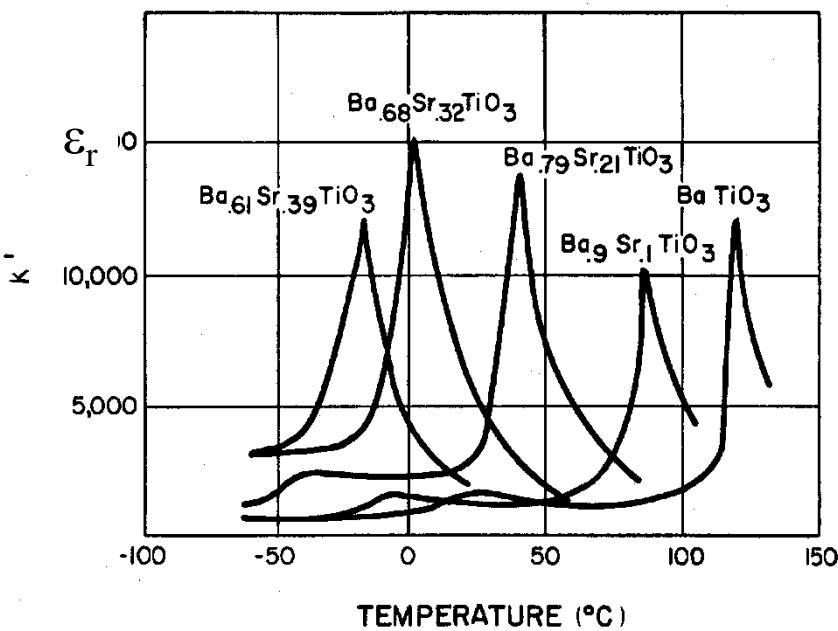
Verlustfaktor (Kondensator):

$$\delta = \arctan R\omega C$$



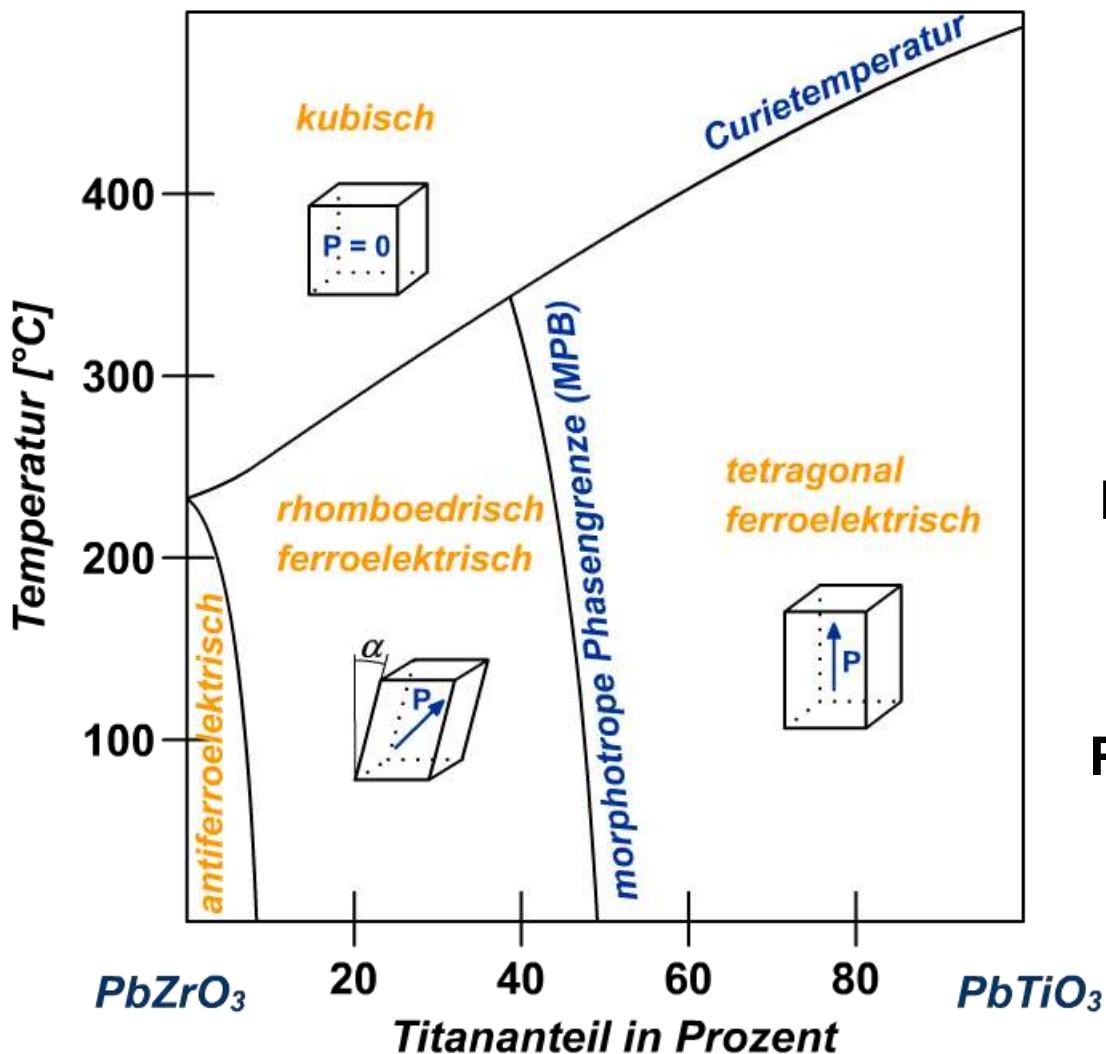
Ferroelektrikum BaTiO_3

Verschiebung des Curiepunktes T_C in Mischkristallreihen
...das ist natürlich wieder Kristallchemie...



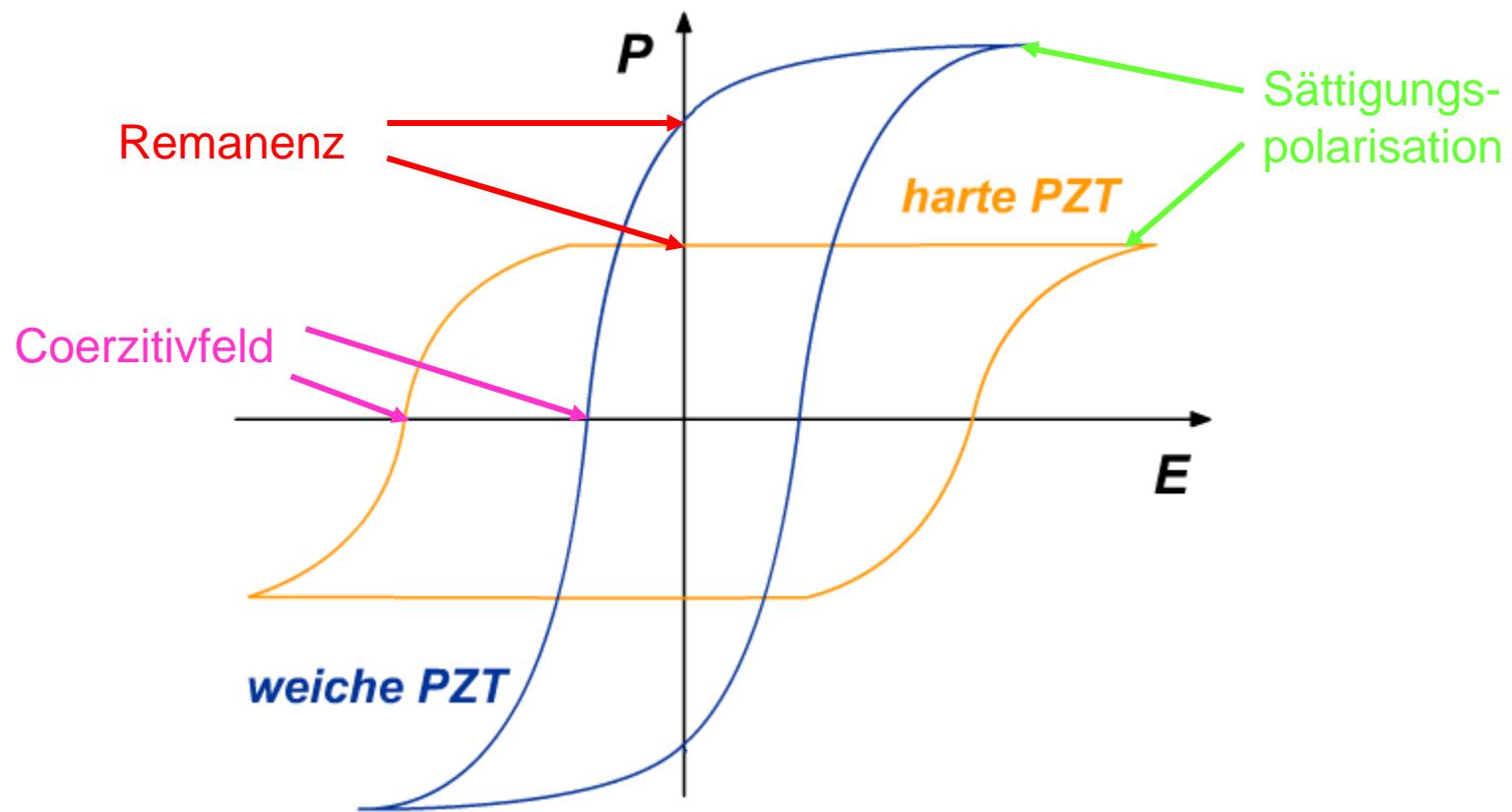
BaTiO_3 : Wichtiges Material für technische Kondensatoren.

Ferroelektrische PZT-Keramiken mit Perowskitstruktur: $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$



Phasendiagramm von PZT
in Abhängigkeit von
Temperatur und
Mischverhältnis.
 \mathbf{P} ist dabei der dielektrische
Polarisationsvektor
(spontane Polarisation).

Ferroelektrische PZT-Keramiken mit Perowskitstruktur:



Hysteresekurve von substituierten PZT-Keramiken

Aufgetragen ist die Polarisation P über die angelegte elektrische Feldstärke E .

Ferroelektrische PZT-Keramiken mit Perowskitstruktur:



- Im ferroelektrischen Zustand weist PZT piezoelektrische Eigenschaften auf und gilt zur Zeit als eine der kostengünstigsten Materialien zur Herstellung leistungsfähiger Piezoaktoren.
- PZT wird auch bevorzugt als Speicherelement für ferroelektrische RAM verwendet.
- Die Verwendung von Blei in Massenprodukten wird aber zunehmend als Umweltproblem angesehen.

Piezoaktoren erlauben durch die Verformung eines oder mehrerer Piezoelemente bei einer angelegten Spannung sehr präzise Bewegungen, auch im nm-Bereich.

Diese Einspritzventile mit gestapelten piezoelektrischen Aktoren revolutionieren zur Zeit die Common-Rail-Technik. Seit 2005 werden auch beim Pumpe-Düse-System (z. B. TDI von VW) Piezoaktoren eingesetzt.