

2. Struktur von Festkörpern

1

Periodische Anordnung minimiert
Energie (Beisp. dichteste Kugelpackung)

Periodische Anordnung kann für theoretische
Beschreibung ausgenutzt werden.

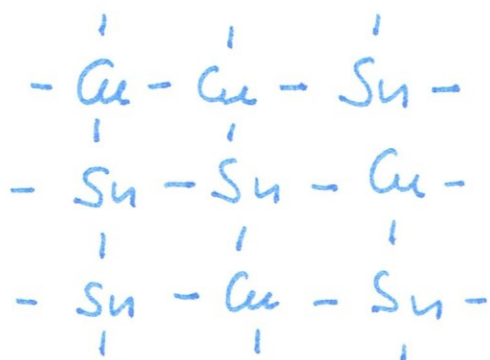
Abweichungen von per. Struktur in realen
Kristallen werden als Störung behandelt.

Alternativen:

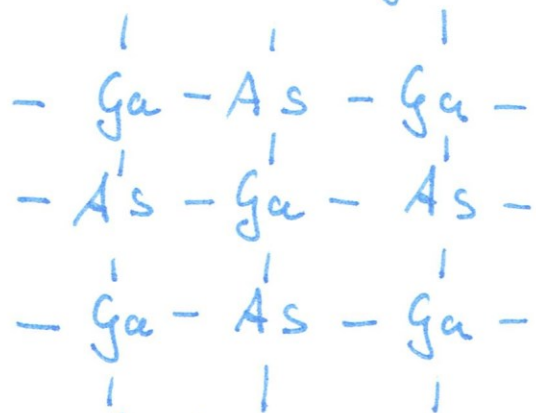
- amorph Es gibt nur Nahordnung,
keine Fernordnung
Beisp. Glas, Polymer
- Quasikristalle Langreichweitige Anordnung
ohne Translationsymmetrie

Mehrstoff-Systeme

Legierungen



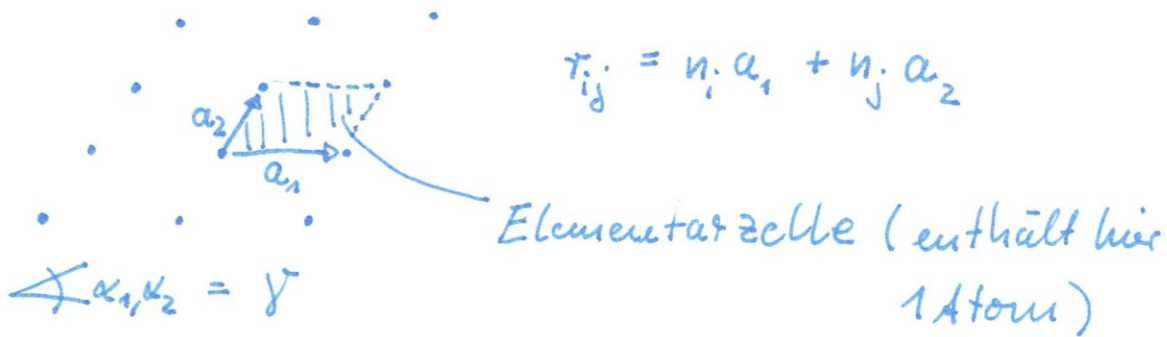
Verbindungen



2.1 Translationsgitter

2

a) 2 Dimensional



1 $|a_1| \neq |a_2|$ und $\gamma \neq 90^\circ$: keine weiteren Symmetrien

2 $\gamma = 90^\circ$

: Rechteck-Gitter



3 $\gamma = 90^\circ$ und $|a_1| = |a_2|$



: Quadrat-Gitter

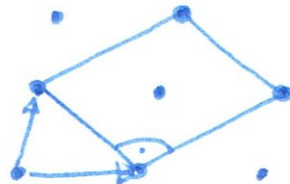
4 $\gamma = 60^\circ$ und $|a_1| = |a_2|$



: hexagonal

(dicht. Kugelpackung)

5 $\gamma \neq 90^\circ$ und $\gamma \neq 60^\circ$
und $|a_1| = |a_2|$



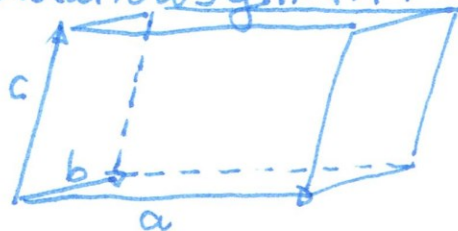
: zentriertes

Rechteckgitter

5 unterschiedliche Translationsgitter (Basis-Vektor-Systeme)

b) 3-Dimensional

Analoge Betrachtung führt zu 7 unterschiedlichen Translationsgittern: Basis-Vektorsysteme



$$\angle a, b = \gamma$$

$$\angle a, c = \beta$$

$$\angle b, c = \alpha$$

$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	triklin —
$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ, \beta \neq 90^\circ$	monoklin — - primitiv - basiszentriert
$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	orthorhombisch — - primitiv - basiszentr. - raumzentr. - flächenzentr.
$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	tetragonal — - primitiv - raumzentr.
$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	hexagonal —
$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	rhomboedrisch —
$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	kubisch — - primitiv - raumzentr. - flächenzentr.

7 Basis-

14

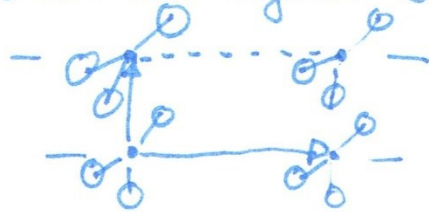
Vektorsysteme

Bravais-Gitter

2.2 Punktsymmetrien

4

Jeder Punkt der Translationsgitter symbolisiert ein Atom oder eine ganze Baugruppe (Molekül mit eigener Symmetrie)



Symmetrien

Beschreibung

- Spiegelung an Ebene
(y-z)-Ebene

$$x' = -x, y' = y, z' = z$$

Symbol m

- Inversion
Punktspiegelung

$$x' = -x, y' = -y, z' = -z$$

Symbol 1

- Drehachse

$$x' = \begin{pmatrix} \cos \varphi & \sin \varphi & 0 \\ -\sin \varphi & \cos \varphi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} x$$

Es gibt 2-, 3-, 4- und 6-zählige Achsen.
5-zählige Achsen $\Rightarrow$ keine Raumauffüllung.

- Drehinversion

Drehung und gleichzeitige Inversion

Symbol: 2, 3, 4, 6

6 äquivalent zu 3 + m

Kombination von Symmetrieelementen ⁵

$$A \otimes B = C$$

C ist wieder ein Symmetrieelement

Symmetrieelemente bilden mathematisch eine Gruppe.

Kombination der Symmetrieelemente führen zu 32 unterschiedlichen Punktgruppen (= Kristallklassen).

Bezeichnung d. Punktgruppen

Angabe d.
Symmetrieepe-
rationen

Internat.
Punktgruppen-
symbol

Schönflies

Kristallographie

Gruppentheorie
Spektroskopie

4 mal 3

3 mal 4

horiz. Spiegelebene

O_h (Oktaeder)

4 mal 3

3 mal 2

vertik. Spiegelebene

T_d (Tetraeder)

2.3 Bedeutung d. Symmetrie

6

zur Beschreibung v. Festkörpern

Beispiel Wassermolekül



Spiegel-Operator $\sigma = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$ Spiegel-ebene

$$\sigma \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -x \\ y \\ z \end{pmatrix}$$

σ läßt sich auf 3 1-dimensionale Matrizen reduzieren (im Geg. zu Drehungen)

irreduzible Darstellung

$$[(-1)x; (1)y; (1)z] = (-x; y; z)$$

Beschreibung elektr. Eigenschaften durch H

Es gilt dann die entsprechende Symmetrie:

$$\sigma H = H \sigma;$$

H und σ haben gemeinsames System v. Eigenzuständen

Eigenzustände ψ von H können nach ihren Eigenwerten bzgl. σ klassifiziert werden.

Wegen $\sigma \cdot \sigma = 1$ gilt $\sigma \psi^+ = +\psi^+$ oder $\sigma \psi^- = -\psi^-$

ψ^+ symmetr. Zust. gerade Parität

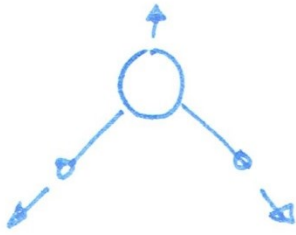
ψ^- antisymmetr. ungerade ..

ψ^+ und ψ^- haben in d. Regel verschiedene

Eigenwerte bzgl. $H \rightarrow H_2O$ hat nur nicht-entartete Eigenzust. (Orbitale)

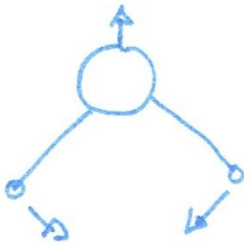
Molekülschwingungen

7



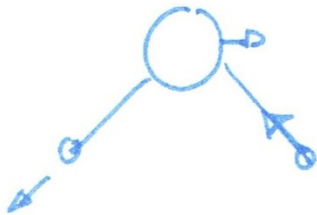
sym.

$$\nu_1 = 3652 \text{ cm}^{-1}$$



sym.

$$\nu_2 = 1595 \text{ cm}^{-1}$$



antisym.

$$\nu_3 = 3756 \text{ cm}^{-1}$$

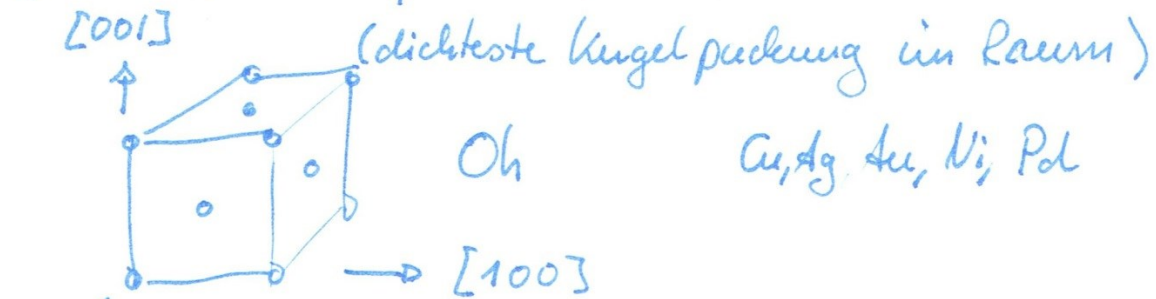
+ 3 Transl. + 3 Rotationen $\Rightarrow$ 9 Freiheitsgrade

Dimension d. irreduziblen = Entartung d.
Darstellung Eigenwerte

O_h, T_d 3-dim irred. Darstellung = 3-fache Entartung

2.4. Wichtige Kristallstrukturen

- fcc kubisch flächenzentriert

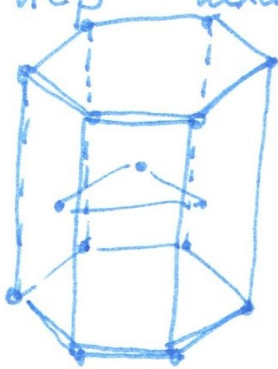


Aus der $[111]$ -Richtung betrachtet:



Stapelfolge: ABCABCABC

- hcp hexagonal (dichteste Kugelpackung)



D_{3h}

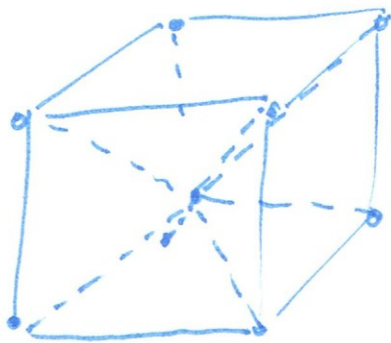
Zn, Co, Lu, Re

von oben betrachtet:



Stapelfolge: ABABAB

- bcc kubisch raumzentriert



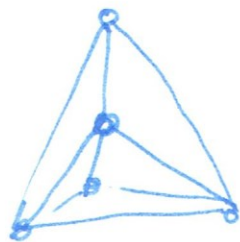
Oh

Fe, Mo, W

8 nächste Nachbarn

- Diamantstruktur

C, Si, Ge



Td

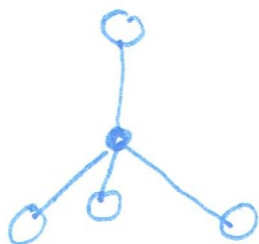
alt. Beschreibung:

2 fcc Gitter um

 $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ verschoben.

4 nächste Nachbarn

- Zinkblende



Td

die beiden fcc Gitter der
Diamantstruktur werden
mit untersch. Atomen
besetzt.

GaAs, GaP, InSb

ZnS (Zinkblende) nicht!

- NaCl, bzw. CsCl

CsCl:

bcc-Struktur; Zentralatom untersch.