

# 4. Moleküle und Festkörper

Prof. David Hunger

Physikalisches Institut, KIT Fakultät für Physik

## 4.3. Kristallstruktur

# Zustandsformen von Materie

Plasma, Gas, Flüssigkeit, Festkörper

Hängen ab von

- Anziehungskräfte zwischen Teilchen
- Thermische Energie

## Plasma

freie Elektronen und Kerne; Bindungsenergie  $\ll k_B T$

## Gas

ungeordnete Bewegung von Atomen und Molekülen, deren gegenseitige Anziehung  $\ll k_B T$

## Flüssigkeit

Nahordnung, benachbarte Atome/Moleküle ziehen sich an, Anziehung  $\sim k_B T$

## Festkörper

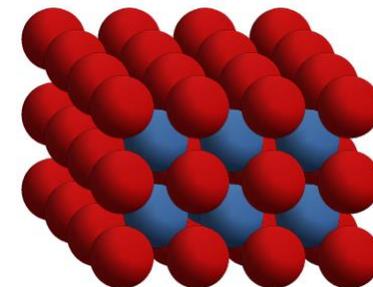
Nah- und Fernordnung, Anziehung  $> k_B T$ , Ausbildung von Kristallstrukturen

Bei hinreichend niedrigen Temperaturen bilden Atome und Moleküle **Festkörper**.

Wenn der Abkühlungsprozess langsam geschieht, bildet sich die **maximale Anzahl chemischer Bindungen** und die **Gesamtenergie** wird **minimal**.

Es bilden sich geordnete **Kristall-Gitter**, deren Form durch die Struktur der chemischen Bindungen vorgegeben ist.

**Gitter:** periodische Anordnung von Punkten im 3-dimensionalen Raum



# Kristallstruktur: Dichteste Kugelpackung

Einfachstes Modell: Kugelförmige Objekte in dichtester Anordnung im Raum packen

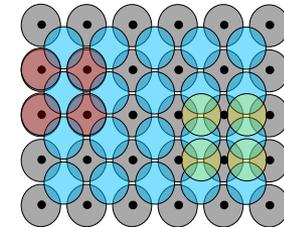
→ minimales Volumen, d.h. minimale Gesamtenergie

- erste Kugellage (●) :

- zweite Kugellage (●) in Lücken :

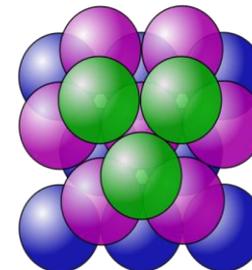
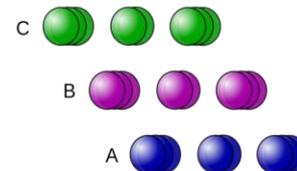
- für die dritte Lage gibt es zwei Möglichkeiten:

über der ersten Lage (●) oder über den Lücken (●) der ersten Lage

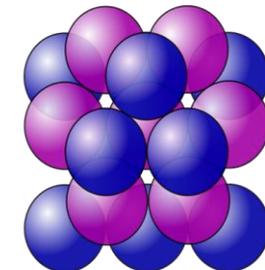
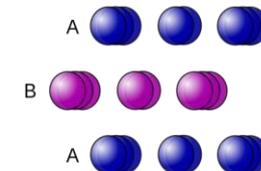


→ zwei unterschiedliche Gitterstrukturen

- mit **kubischer** oder
- **hexagonaler** Geometrie



Kubisch dichteste Kugelpackung (ccp).  
Stapelfolge: ABC...



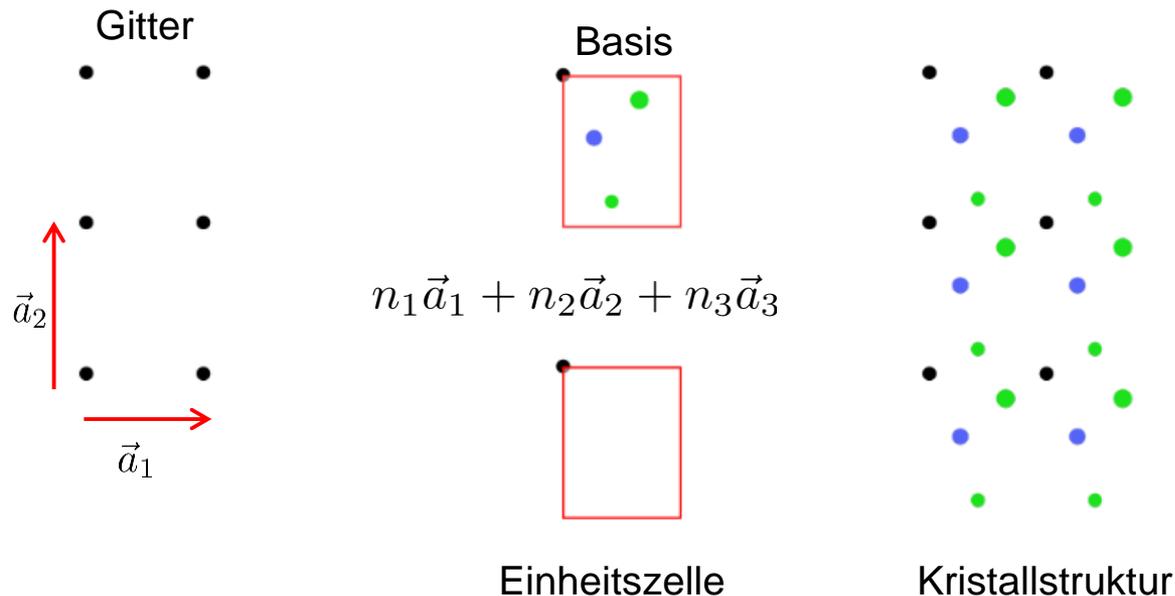
Hexagonal dichteste Kugelpackung (hcp).  
Stapelfolge: ABA...

# Kristallgitter

Kennzeichen von Kristallgittern: **Periodizität**

d.h. Symmetrie bei Translation

Symmetrie bestimmt die physikalische Eigenschaften



## Kristall-Struktur

entsteht durch **Verschiebung der Einheitszelle**

mit einem oder mehreren Atomen als Basis

um Gittervektoren  $\vec{T} = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3$

# Kristallgitter 3D

- Definition von linear unabhängigen Basisvektoren (3 in 3D)
- Basisvektoren spannen Elementarzelle (auch Einheitszelle) auf
- Primitive Elementarzelle beinhaltet genau einen Gitterpunkt

## Einfachster Fall

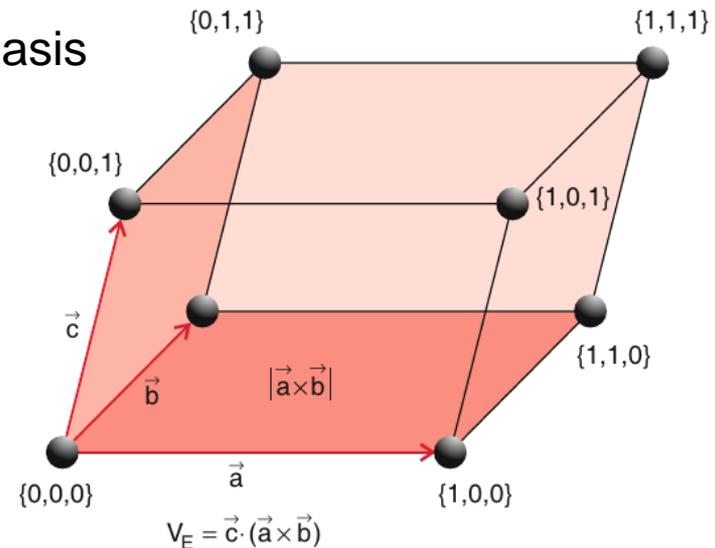
- Jeder Gitterpunkt entspricht einem einzigen Atom,
- Alle Atome vom selben Typ
- Die Atome der Elementarzelle bilden die sog. Basis

## Periodizität

- Wiederholung der Elementarzellen
- Symmetrie bei Translation um Gittervektor

## Bindungen

- Metallische Bindung
- Ionen Bindung
- Kovalente Bindung

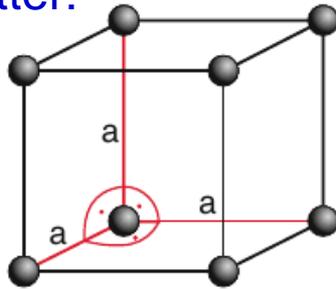


Kristall besteht aus Translationsgitter und Basis

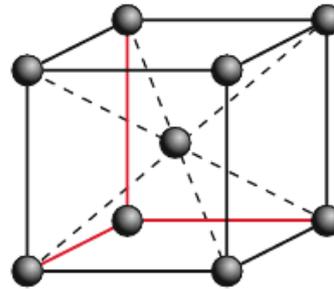
# Gittertypen

Gittertypen klassifiziert nach  $|\vec{a}_i|$  und  $\angle(\vec{a}_i, \vec{a}_j)$ : die 14 **Bravais-Gitter**

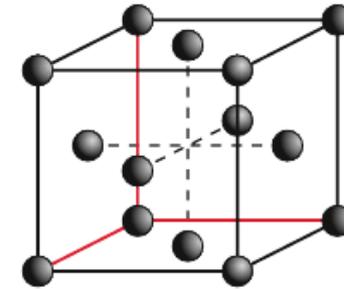
## Kubische Gitter:



Kubisches System  
primitiv  
 $a = b = c$   
 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

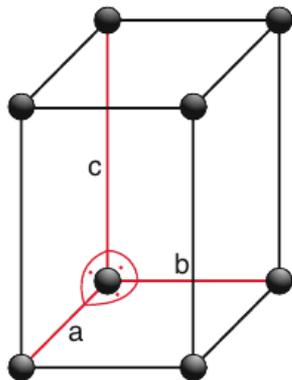


Kubisches System  
raumzentriert

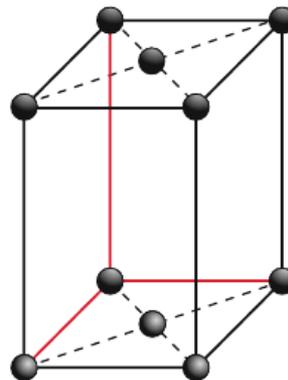


Kubisches System  
flächenzentriert

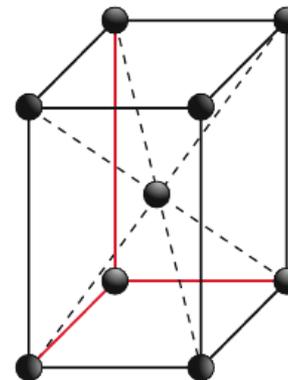
## Rhombische Gitter:



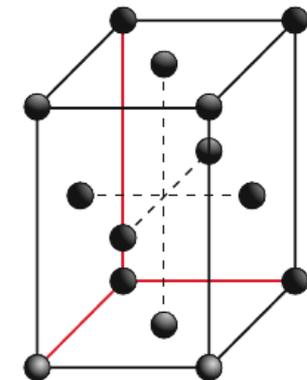
Rhombisches System  
primitiv



Rhombisches System  
basiszentriert  
 $a \neq b \neq c$



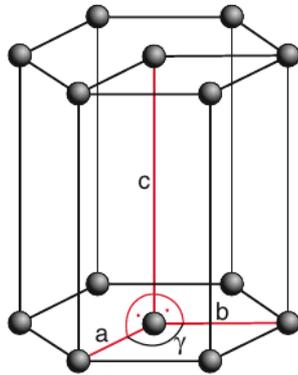
Rhombisches System  
raumzentriert



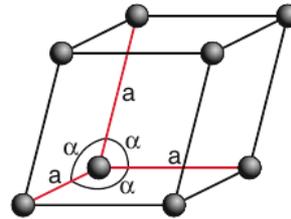
Rhombisches System  
flächenzentriert

# Gittertypen

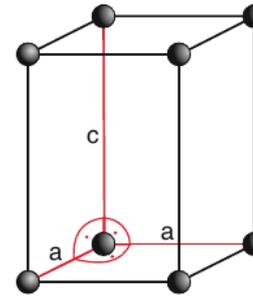
$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$



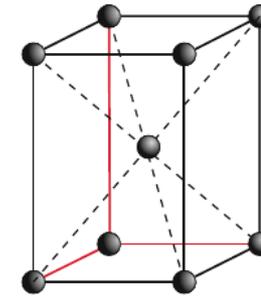
Hexagonal  
 $a = b \neq c$   
 $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$



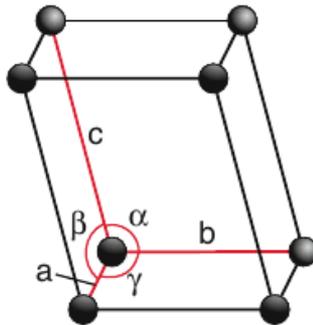
Trigonal = Rhomboedrisch  
 $a = b = c$   
 $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$



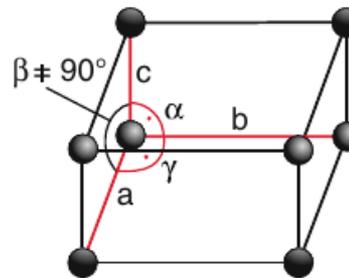
Tetragonal primitiv  
 $a = b \neq c$   
 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$



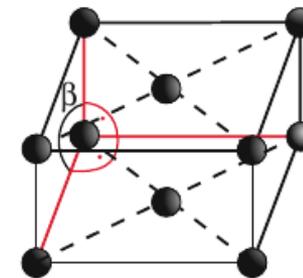
Tetragonal raumzentriert



Triklin  
 $a \neq b \neq c$   
 $\alpha \neq \beta \neq \gamma$



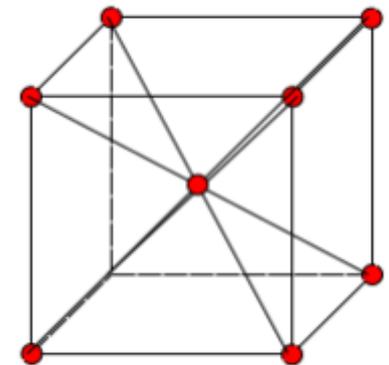
Monoklin primitiv  
 $a \neq b \neq c$   
 $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$



Monoklin basiszentriert

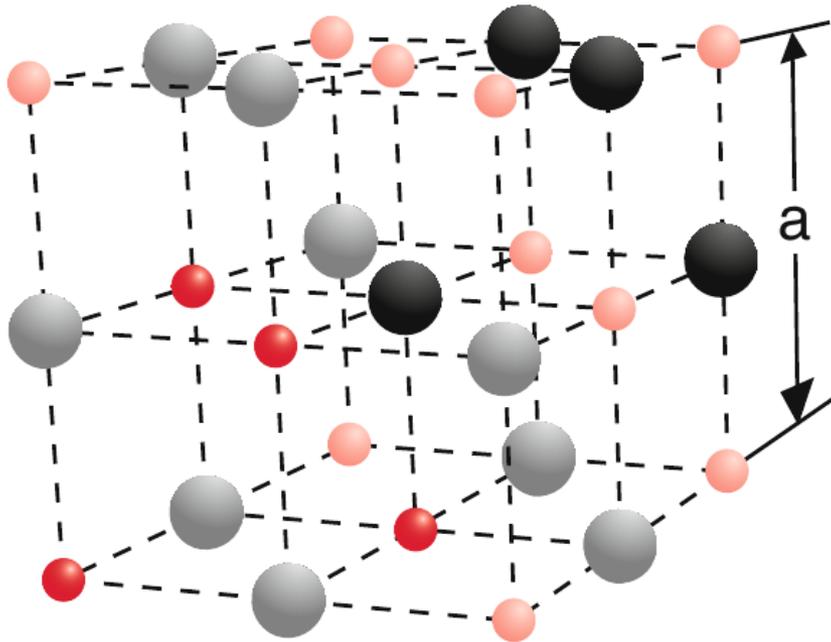
# Beispiel: Einheitszelle des Eisens

Atomium (Brüssel): Einheitszelle Fe



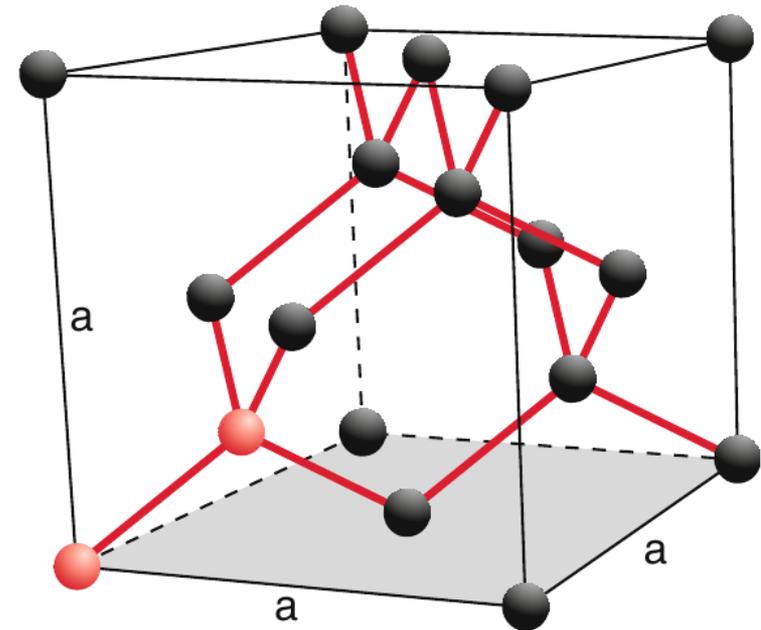
kubisch-raumzentriert

# Beispiele: Kochsalz und Diamant



## Natriumchlorid:

2 separate kubisch-flächenzentrierte Gitter für  $\text{Na}^+$  und  $\text{Cl}^-$ , um eine halbe Raumdiagonale zueinander verschoben



## Diamant:

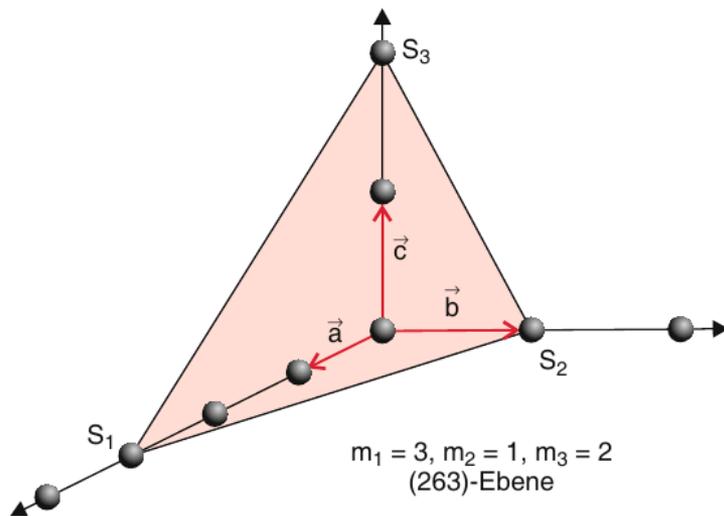
Kubisch-flächenzentriertes Gitter mit zweiatomiger Basis aus C-Atomen, 2. Atom um eine viertel Raumdiagonale verschoben

# Bestimmung von Gitterebenen

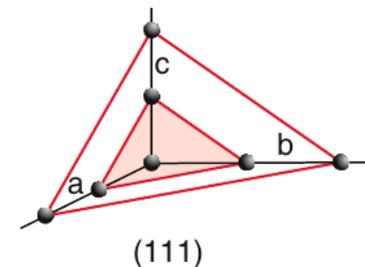
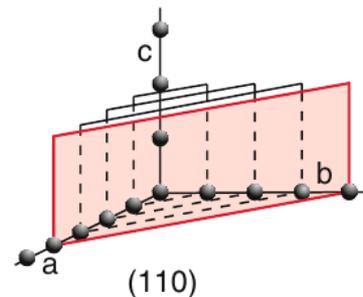
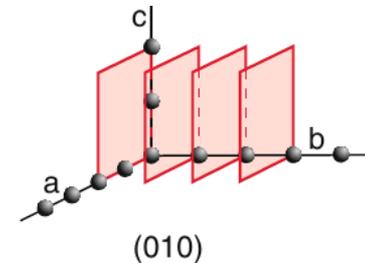
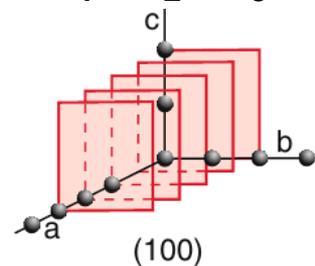
Die Orientierung von Ebenen im Gitter (auch „Netzebenen“) wird durch die **Miller'schen Indizes** angegeben

- Schnittpunkte mit Basisvektoren bestimmen:
- Kehrwerte  $1/n_i$  auf kleinst ganze Zahl erweitern

→ **Miller'sche Indizes  $m_1, m_2, m_3$**



$$\left( \frac{1}{n_1}, \frac{1}{n_2}, \frac{1}{n_3} \right) = \left( \frac{1}{3}, \frac{1}{1}, \frac{1}{2} \right) \xrightarrow{\cdot 6} (263)$$



# Orientierung von Kristalloberflächen

Physikalische und chemische Eigenschaften der Kristalloberfläche abhängig von **Orientierung**

- **Siliziumbauteile** (Chips, Teilchendetektoren): (100) oder (111)  
→ mechanische und elektronische Eigenschaften  
(z. B. Elastizitätsmodul, Mobilität der Ladungsträger, Kapazität, Oberflächenladungen)
- **Mineralogie**: eindeutige Beschreibung von Kristallflächen
- **Elektronen- oder Röntgenbeugung**: Beugung an Netzebenenschar  
(→ Übungen)
- **Materialwissenschaften**: Gitterebenen und Gittervektoren zur Beschreibung von Gitterfehlern (Versetzungen usw.) in Werkstoffen.

# Energie von Gitterbausteinen

- Negative potentielle Energie für ein Ion im Ionenkristall

$$E_{pot}(r) = -\alpha \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r} + \frac{C}{r^n}$$

- mit  $r$  Ionenabstand
- $\alpha$  Madelung Konstante: Berücksichtigt den Einfluss weiter entfernter Ionen + Gitterstruktur; z.B. kubisch flächenzentriertes Gitter hat  $\alpha = 1.74$
- Abstoßungsterm wird als  $C/r^n$  parametrisiert
- Für den Abstand  $r_0$  am Minimum ergibt sich:

$$E_{pot} = -\frac{\alpha e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

- Durch Bestimmung der Dissoziationsenergie (Energie zur Aufspaltung des Kristalls in einzelne Atome) kann  $n$  bestimmt werden

# Energie von Gitterbausteinen

**Beispiel NaCl:** – Dissoziationsenergie 770 kJ/mol

$$\rightarrow U(r_0) = -7.98 \text{ eV} \quad (= \text{Dissoziationsenergie pro Ionenpaar})$$

–  $r_0$  kann man aus Dichte  $\rho$  und

Mol-Masse  $M$  bestimmen:

$$r_0^3 = \frac{M}{2N_A\rho}$$

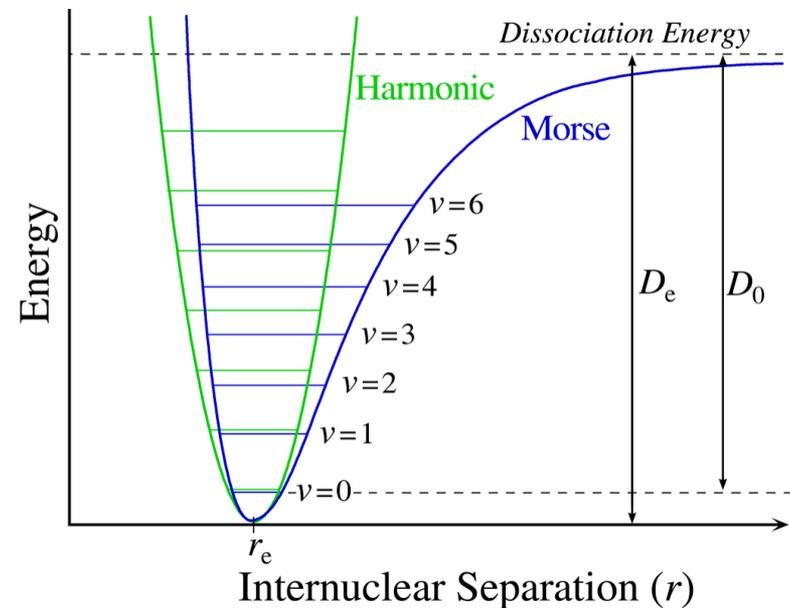
$$\text{mit } r_0 = 0.282 \text{ nm} \quad \rightarrow \quad n = 9.35$$

Üblich ist auch eine andere Parametrisierung des Potentials, das **Morse-Potential**

$$U(r) = D \cdot (1 - \exp(-a(r - r_0)))^2$$

Für dieses Potential ist die Schrödingergleichung analytisch lösbar; man erhält die Energien von Vibrationsanregungen:

$$E_n = \hbar\omega_0 \left( n + \frac{1}{2} \right) - \frac{\hbar^2\omega_0^2}{4D} \cdot \left( n + \frac{1}{2} \right)^2$$



→ der Abstand der Gitterbausteine nimmt wegen des asymmetrischen Bindungspotentials zu, wenn Gitterschwingungen angeregt werden.  
**Ausdehnung von Körpern mit der Temperatur**