

Festkörperphysik

- I. Vorbemerkungen
- II. Periodische Strukturen
- III. Wellen in periodischen Strukturen
- IV. Bindungen in Kristallen
- V. Gitterdynamik
- VI. Elektronische Struktur – Das freie Elektronengas
- VII. Elektronische Struktur - Bändermodell
- VIII. Magnetismus
- IX. Supraleitung

Literatur :

- | | |
|--|-----------------------------|
| C. Kittel Introduction to Solid State Physics | <i>(Grundlagen)</i> |
| Ibach-Lüth Festkörperphysik | <i>(etwas allgemeiner)</i> |
| Ashcroft-Mermin Solid State Physics | <i>(stärker in Theorie)</i> |

0. Einführung : Was ist Festkörperphysik

I. Vorbemerkungen

II. Periodische Strukturen

- II.1 Anordnung von Atomen, Symmetrieoperationen
- II.2 Kristallsysteme und Bravais-Gitter
- II.3 Raumgruppen
- II.4 Verschiedene Zellen
- II.5 Kristallstrukturen
- II.6 Kristalline Defekte

III. Wellen in periodischen Strukturen

- III.0 Wellen
- III.1 Das reziproke Gitter
- III.2 Die erste Brillouin-Zone (BZ)
- III.3 Gitterebenen und Miller-Indizes
- III.4 Beugung von Wellen an Gitterebenen
- III.5 Praktische Strukturbestimmung durch Beugung
- III.6 Temperaturabhängigkeit der Bragg-Reflexe
- III.7 Nicht-kristalline Stoffe

IV Bindungen in Kristallen

- IV.1 Molekülkristalle
- IV.2 Einschub : Atomaufbau
- IV.3 Ionenkristalle
- IV.4 Kovalente Kristalle
- IV.5 Metallische Bindung
- IV.6 Wasserstoffbrückenbindung
- IV.5 Ionen-Radien, Atomradien

V. Gitterdynamik

- V.1 Wo spielen Gitterschwingungen eine Rolle? Grundlagen
- V.2 Einfachstes Beispiel : Lineare einatomige Kette
- V.3 Gitterdynamik in harmonischer Näherung
- V.4 Beziehung zwischen Gitterdynamik und Elastizitätstheorie
- V.5 Experimentelle Techniken zur Analyse der Gitterdynamik
- V.6 Thermodynamik von Gitterschwingungen

VI Elektronische Struktur : Das freie Elektronengas

- VI.1 Grundzustand
- VI.2 Thermodynamische Größen
- VI.3 Fermi-Statistik
- VI.4 Theorie der spezifischen Wärme des Elektronengases
- VI.5 Magnetische Eigenschaften des freien Elektronengases
- VI.6 Transporteigenschaften in kinetischer Theorie
- VI.7 Elektrischer Widerstand
- VI.8 Thermische Leitfähigkeit
- VI.9 Bewegung im Magnetfeld

VII. Elektronische Struktur : Energiebänder

- VII.1 Vorbemerkungen
- VII.2 Bloch-Funktionen
- VII.3 Quasiimpuls des Elektrons
- VII.4 Lösung der Hauptgleichung : Bandstruktur, Fermiflächen

VIII. Magnetismus

- VIII.1 Grundlagen
- VIII.2 Langevin'scher Diamagnetismus
- VIII.3 Paramagnetismus
- VIII.4 Magnetische Ordnung
- VIII.5 Magnetische Anregungen – Magnonen

IX. Supraleitung

- IX.1 Historische Bemerkungen
- IX.2 Arten von Supraleitern
- IX.3 Supraleiter im Magnetfeld
- IX.4 Meissner-Ochsenfeld-Effekt
- IX.5 Thermodynamik von Supraleitern

I. Vorbemerkungen

(1) Physik kondensierter Materie
alle Substanzen kondensieren für $T \rightarrow 0$ (außer He)

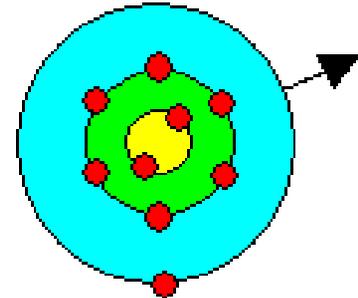
(2) Große Anzahl von Atomen

Probe : typisch 1 cm^3

Atomabstand $2\text{-}3 \text{ \AA} = 2\text{-}3 \cdot 10^{-10} \text{ m}$

→ Volumen/Atom $\sim 10 \text{ \AA}^3$

→ Dichte $10^{22}\text{-}10^{23}$ Atome / cm^3



Na

(3) Atomare Längenskala

Bohr-Radius $a_0 = \hbar^2 / (m e^2) \sim 0.5 \text{ \AA}$

Atomabstände $a \sim a_0 \rightarrow$ **Quantenmechanik**

Atomrumpf: Atomkern + alle Elektronen in abgeschlossenen Schalen

Atom : Ionen plus äußere Valenzelektronen

Beispiel : Na : Ionenrumpf [Ne] + 1 Valenzelektron

Na⁺

Group	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
Period																			
1	1 H																		2 He
2	3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne	
3	11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar	
4	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr	
5	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe	
6	55 Cs	56 Ba	*	71 Lu	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
7	87 Fr	88 Ra	**	103 Lr	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Uub	113 Uut	114 Uuq	115 Uup	116 Uuh	117 Uus	118 Uuo

*Lanthanoids	*	57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb
**Actinoids	**	89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No

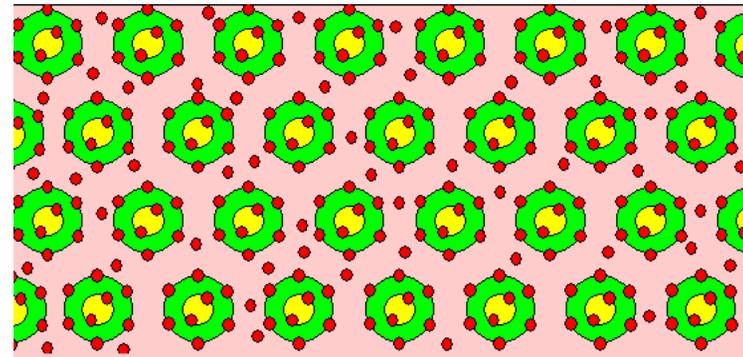
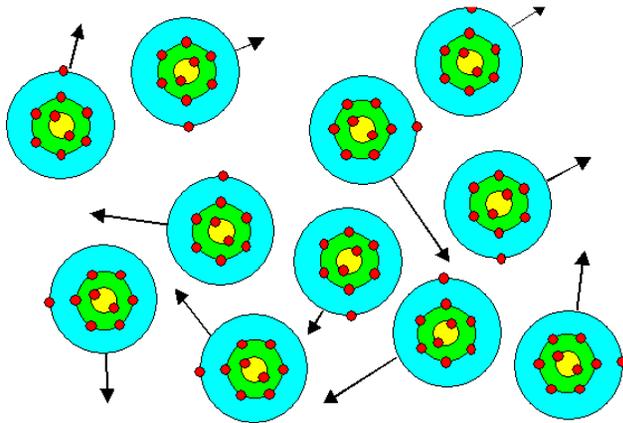
1
H gasf.
 35
Br flüssig
 5
B nichtleitend
 14
Si halbleitend
 57
La metallisch

Die hier benutzte Schreibweise zur Bezeichnung der Elektronenkonfiguration von Atomen und Ionen wird in allen Einführungsbüchern zur Atomphysik diskutiert. Die Buchstaben s, p, d, \dots bezeichnen Elektronen mit einem Bahndrehimpuls $0, 1, 2, \dots$ in Einheiten von \hbar ; die Zahl links vom Buchstaben steht für die Hauptquantenzahl einer Bahn und der rechts hochgestellte Index bezeichnet die Zahl der Elektronen einer Bahn.

H ¹																	He ²
1s																	1s ²
Li ³	Be ⁴											B ⁵	C ⁶	N ⁷	O ⁸	F ⁹	Ne ¹⁰
2s	2s ²											2s ² 2p	2s ² 2p ²	2s ² 2p ³	2s ² 2p ⁴	2s ² 2p ⁵	2s ² 2p ⁶
Na ¹¹	Mg ¹²											Al ¹³	Si ¹⁴	P ¹⁵	S ¹⁶	Cl ¹⁷	Ar ¹⁸
3s	3s ²											3s ² 3p	3s ² 3p ²	3s ² 3p ³	3s ² 3p ⁴	3s ² 3p ⁵	3s ² 3p ⁶
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
4s	4s ²	3d	3d ²	3d ³	3d ⁴	3d ⁵	3d ⁶	3d ⁷	3d ⁸	3d ¹⁰	3d ¹⁰	4s ² 4p	4s ² 4p ²	4s ² 4p ³	4s ² 4p ⁴	4s ² 4p ⁵	4s ² 4p ⁶
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	I ⁵³	Xe ⁵⁴
5s	5s ²	4d	4d ²	4d ⁴	4d ⁵	4d ⁶	4d ⁷	4d ⁸	4d ¹⁰	4d ¹⁰	4d ¹⁰	5s ² 5p	5s ² 5p ²	5s ² 5p ³	5s ² 5p ⁴	5s ² 5p ⁵	5s ² 5p 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
6s	6s ²	5d	4f ¹⁴	5d ²	5d ⁴	5d ⁵	5d ⁶	5d ⁷	5d ⁸	5d ¹⁰	5d ¹⁰	6s ² 6p	6s ² 6p ²	6s ² 6p ³	6s ² 6p ⁴	6s ² 6p ⁵	6s ² 6p ⁶
Fr ⁸⁷	Ra ⁸⁸	Ac ⁸⁹															
7s	7s ²	6d	7s ²	Ca ⁵⁸	Pt ⁵⁹	Nd ⁶⁰	Pm ⁶¹	Sm ⁶²	Eu ⁶³	Gd ⁶⁴	Tb ⁶⁵	Dy ⁶⁶	Ho ⁶⁷	Er ⁶⁸	Tm ⁶⁹	Yb ⁷⁰	Lu ⁷¹
				4f ²	4f ³	4f ⁴	4f ⁵	4f ⁶	4f ⁷	4f ⁷	4f ⁸	4f ⁹	4f ¹⁰	4f ¹¹	4f ¹²	4f ¹³	4f ¹⁴
				6s ²	6s ²	6s ²	6s ²	6s ²	6s ²								
				Th ⁹⁰	Pa ⁹¹	U ⁹²	Np ⁹³	Pu ⁹⁴	Am ⁹⁵	Cm ⁹⁶	Bk ⁹⁷	Cf ⁹⁸	Es ⁹⁹	Fm ¹⁰⁰	Md ¹⁰¹	No ¹⁰²	Lw ¹⁰³
				-	5f ²	5f ³	5f ⁴	5f ⁵	5f ⁶	5f ⁷	5f ⁷	5f ⁸	5f ⁹	5f ¹⁰	5f ¹⁰	5f ¹⁰	5f ¹⁰
				6d ²	6d	6d	6d	6d	6d	6d							
				7s ²	7s ²	7s ²	7s ²	7s ²	7s ²								

Festkörper : 1) Schwere Ionen-Rümpfe (M_{kern})
2) Valenzelektronen (m_{Elektron})

Wechselwirkungen : Ion – Ion
Ion – Elektron
Elektron - Elektron



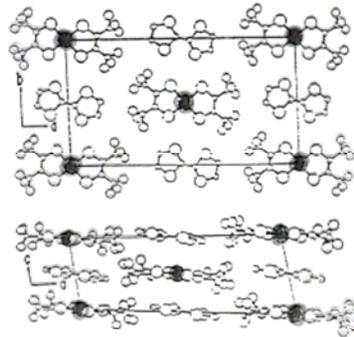
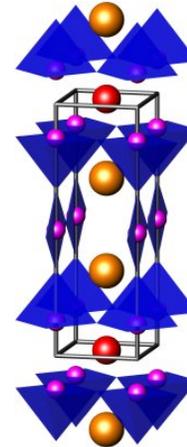
(4) Verbindungen

- Elemente : Cu, C, Fe, . . .
- intermetallisch : z.B. CeNi binär, ternär, quaternär
- Legierungen : $\text{Cu}_{1-x}\text{Au}_x \rightarrow \text{Cu}_3\text{Au}$ FeC_x Stähle

- komplexe anorganische Moleküle
z.B. $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$

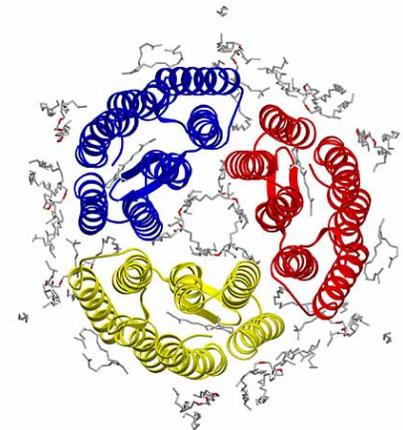
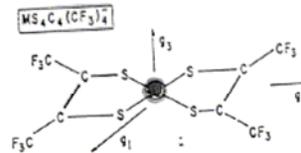
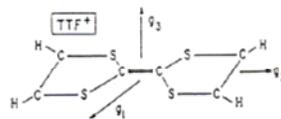
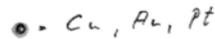
- organische Molekülkristalle

- Proteine !

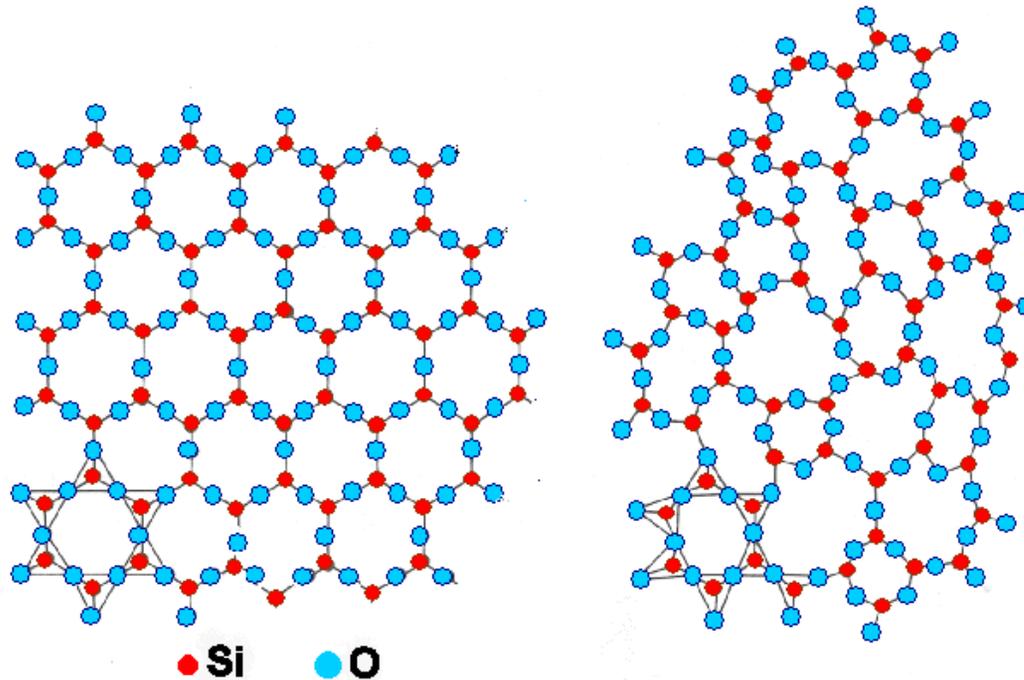


$$23.1 \times 13.2 \times 7.8 \text{ \AA}^3$$

$$F \bar{1}$$



- Festkörperphysik : in erster Linie wohlgeordnete Strukturen
- Materialwissenschaft : Realstruktur bestimmt häufig die Eigenschaften → Anwendung



Stellung der Festkörperphysik in der Physik

- a) zahlreiche Nobelpreise
- b) Zitierungen (ISI Web of Science)

Liste der meistzitierten Physiker

- 1) Witten Hochenergie
- 2) **Gossard** Halbleiter
- 3) **Cava** Supraleitung
- 4) **Battlog** Supraleitung
- 5) **Plog** Halbleiter
- 6) Ellis Hochenergie
- 7) **Fisk** Supraleitung, heavy fermions
- 8) **Cardona** Halbleiter, Supraleitung
- 9) Nanopoulos Hochenergie
- 10) **Heeger** FKP Phasenübergänge

...

- Arbeiten an der Universität zu Köln

- a) Supraleitung (Eigenschaften, Mechanismus)
- b) Oxide and andere **Übergangsmetallverbindungen**
- c) Selten-Erd Verbindungen
- d) mesoskopische Systeme – Cluster
- e) niedrigdimensionale Verbindungen
 - Methodik : - makroskopische Eigenschaften
 - Struktur (magnetisch und nuklear)
 - Spektroskopie
 - Synthese

Zukunft : Gezielte Entwicklung neuer Materialien mit speziellen Eigenschaften

Anforderungen steigen : 1) Mikroelektronik

2) Reaktoren, Kernfusion,

3) Raumfahrt

4) Verschleiß . . .

➔ Kontinuierliches Design neuer Materialien (Supraleiter)

➔ Voraussetzung : **Verständnis der Effekte**

- **Noch mehr zum Lesen :**

- Hellwege : Einführung in die FKP Springer
- Kapitzki : „ „ Teubner
- Blackmore : solid state physics Cambridge
- Rosenberg : The solid state Oxford

- **Theorie**

- C. Kittel Quantentheorie der FKP Oldenbourg
- R.E. Peierls Quantumtheory of Sol.State Phys. Oxford
- Ziman Principles of the theory of Solds Cambridge

- **Strukturbestimmung**

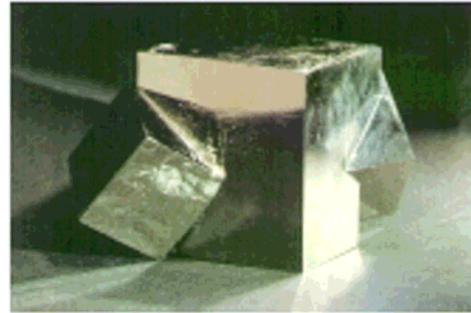
- Giaccovazzo Fundamentals of Crystallography Oxford
- Peter Luger Modern x-ray analysis on single crystals de Gruyter

II. Periodische Strukturen

II.1 Anordnung von Atomen, Symmetrieoperationen Kristalle haben regelmäßige äußere Form



Quarz



Pyrit



Zinnober

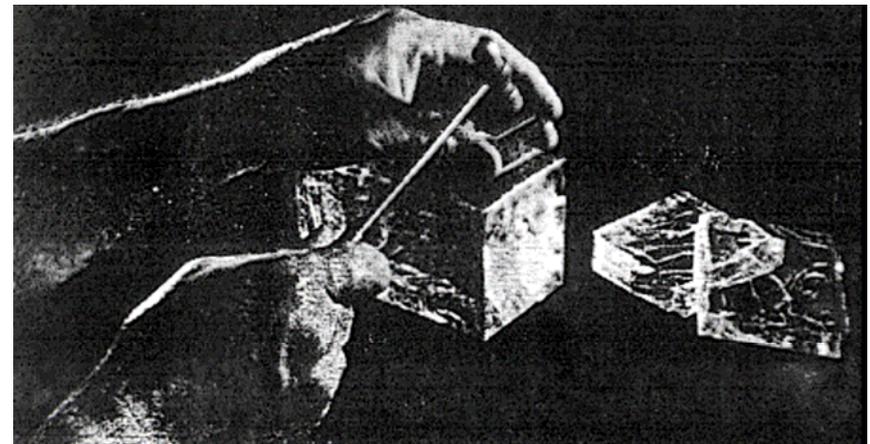
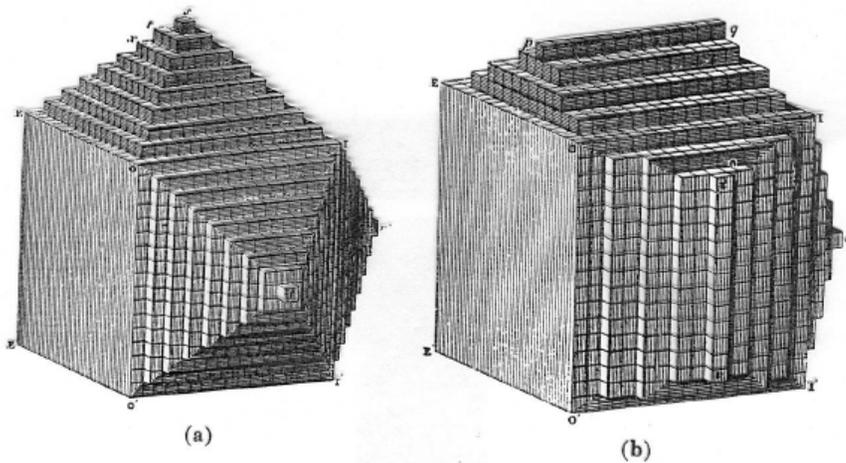
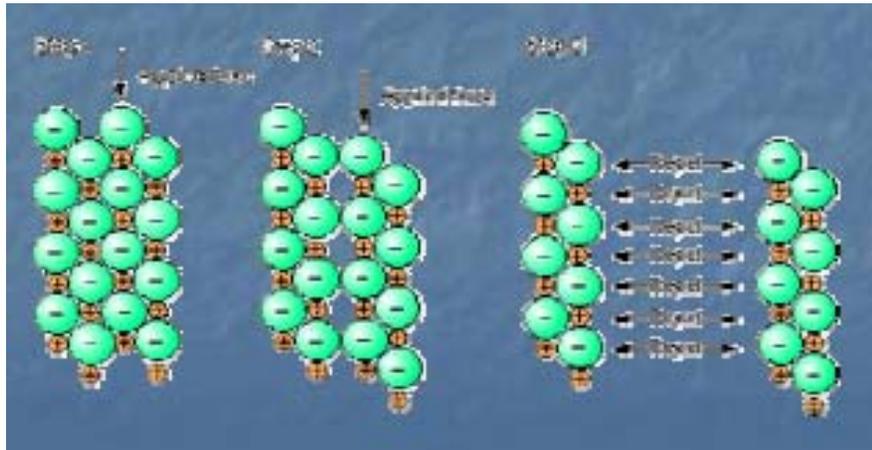


Eis

siehe auch <http://webmineral.com>

→ Frühe Vermutung : Aufbau aus identischen Bausteinen

Spalten von Kristallen



R.J. Haüy : Essai d'une théorie sur la structure des cristaux
Paris 1784

→ Term Kristallographie

Problem : Welche Sonde ?

Licht zu große Wellenlänge

→ Röntgenstrahlung

$$E = h \cdot \nu = h \cdot c / \lambda$$

$$\lambda[\text{\AA}] = 12.4 / E[\text{keV}]$$

-1912 ... : M. v. Laue

Friedel

Ewald

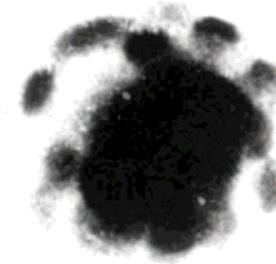
Bragg, Bragg ...

→ Kristalle sind periodisch aufgebaut

→ Interferenzmuster entsprechend dem Aufbau

Beugungsexperimente

*Die erste Röntgen-
Durchleuchtung eines
Kristalls.*



M. v. Laue

**Kristall = unendliche Wiederholung identischer
Struktureinheiten im 3-dimensionalen Raum**

Struktureinheit := **Basis**

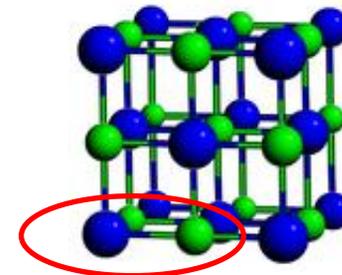
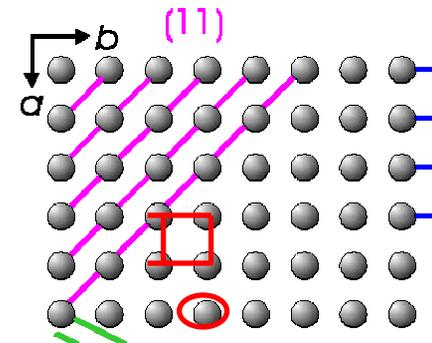
Aneinanderreihung der Basis : **Gitter**

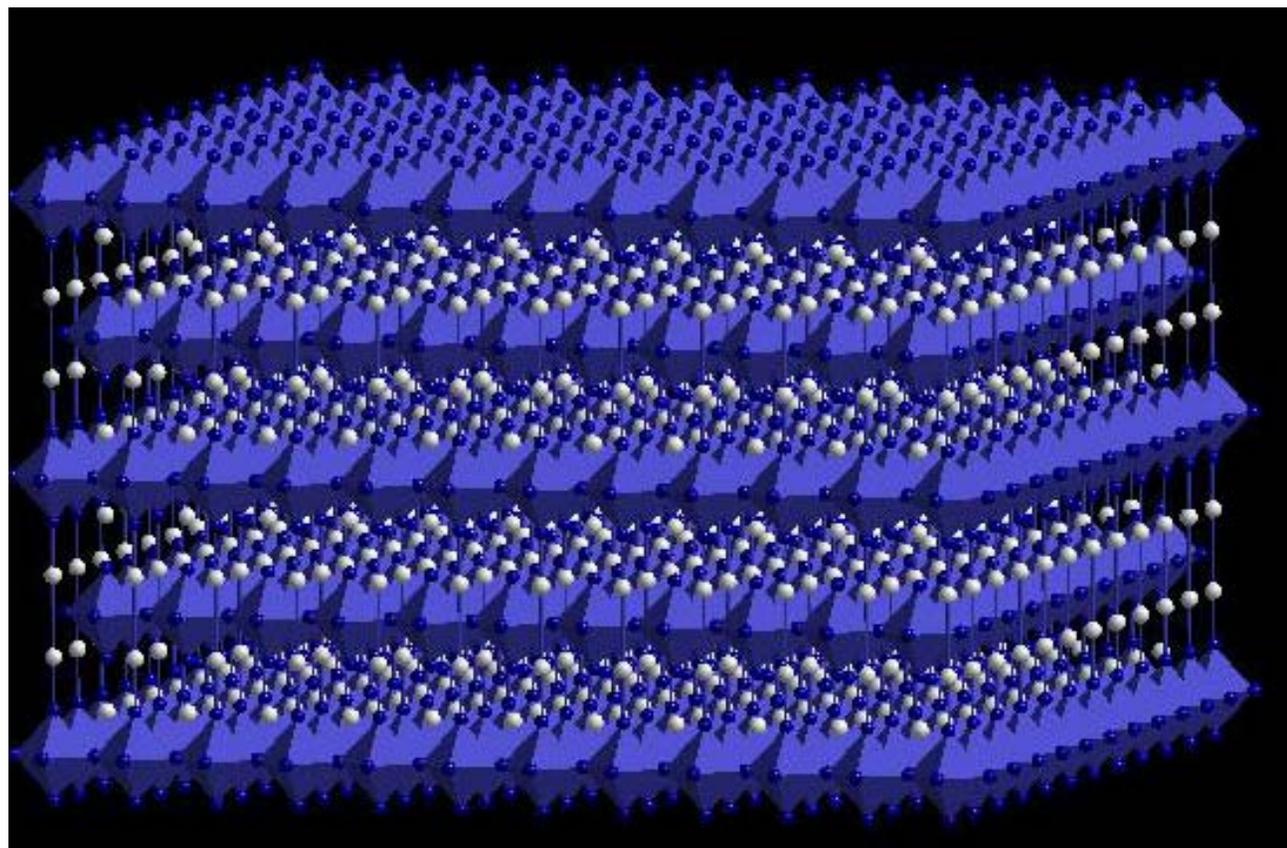
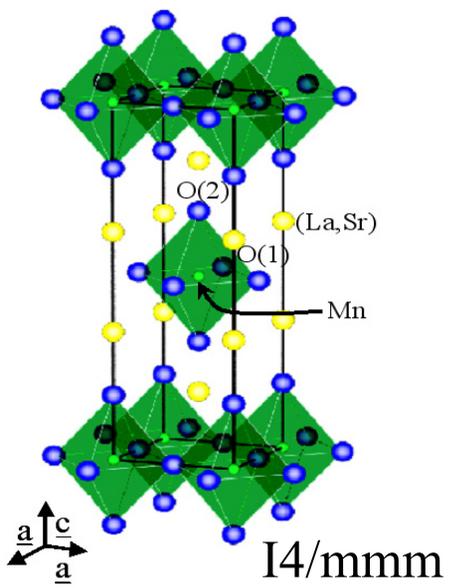
Kristallstruktur : Basis + Gitter

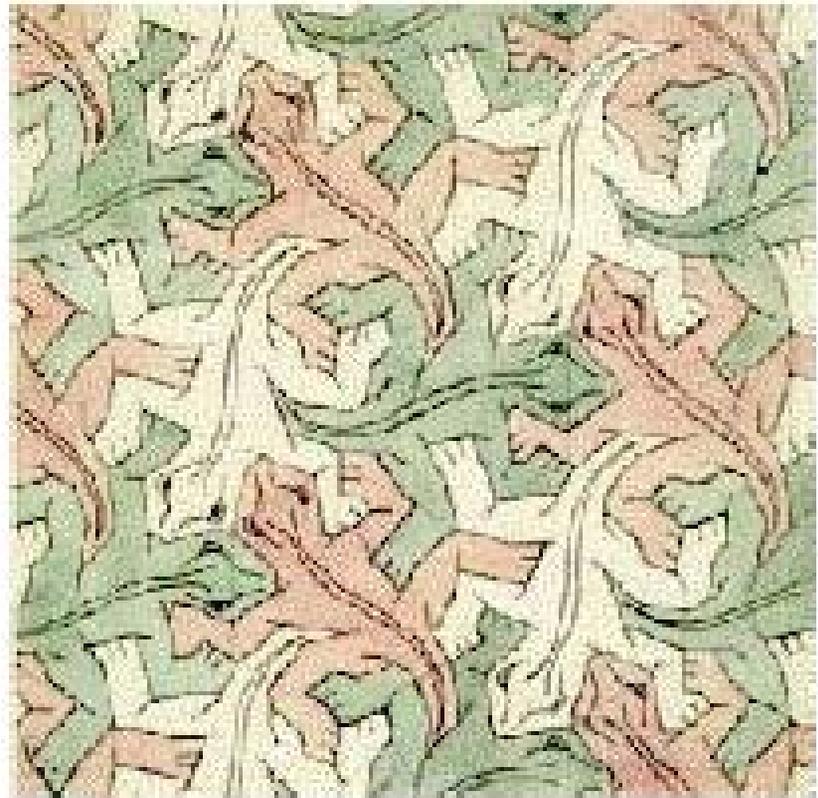
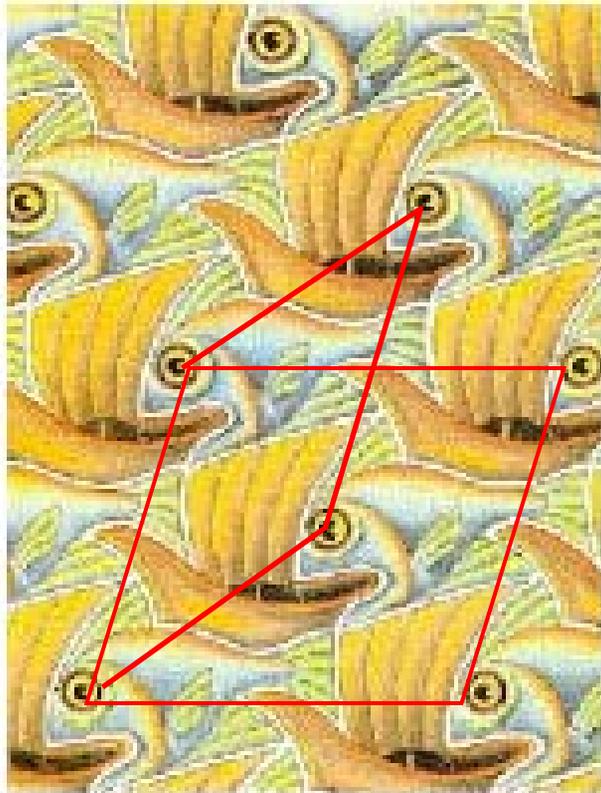
Basis kann beliebig kompliziert sein :

a) Element : Basis nur ein Atom/Ion

b) binäre Verbindung







(M. C. Escher)

Symmetrie in Kristallen :

Idee : Welche Symmetrie-Operationen führen das Gitter (bzw. den Kristall) in sich über?

- 1) Translation
- 2) Drehung
- 3) Drehung plus Translation = Schraubenachse
- 4) Inversion
- 5) Drehung und Inversion
- 6) Spiegelung
- 7) Gleitspiegelung
- 8) Drehspiegelung

Notation : Hermann Maguin

- 2) Drehungen : um wieviel ? $2\pi/n$ Symbol 1,2,3,4,6
1 ist trivial

Table 1.1. Graphical symbols for symmetry elements: (a) axes normal to the plane of projection; (b) axes 2 and 2₁ parallel to the plane of projection; (c) axes parallel or inclined to the plane of projection; (d) symmetry planes normal to the plane of projection; (e) symmetry planes parallel to the plane of projection

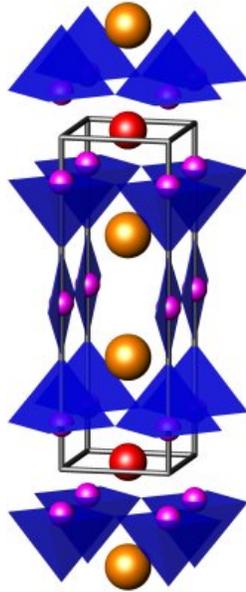
$\bar{1}$					
2		(b)	m		
3		2	→		
4		2	→	a, b	
6		2 ₁		c	
2 ₁		3 ₁ , 3 ₂		n	
3 ₁ , 3 ₂		4 ₁ , 4 ₂ , 4 ₃		d	
4 ₁ , 4 ₂ , 4 ₃		6 ₁ , 6 ₂ , 6 ₃ , 6 ₄ , 6 ₅			
6 ₁ , 6 ₂ , 6 ₃ , 6 ₄ , 6 ₅		$\bar{3}$			
$\bar{3}$		$\bar{4}$			
$\bar{4}$		$\bar{3}$			
$\bar{6}$					
(a)		(c)		(d)	(e)

3) Schraubenachsen : Ordnung n plus Translation t
 n_t z.Bsp. 2_1 oder 4_1

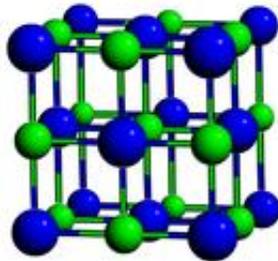
4 + 5) Inversion und Drehung

$$\bar{1} \quad (x, y, z) \rightarrow (-x, -y, -z)$$

$\bar{2}$ entspricht Spiegelung senkrecht zur 2-Achse m

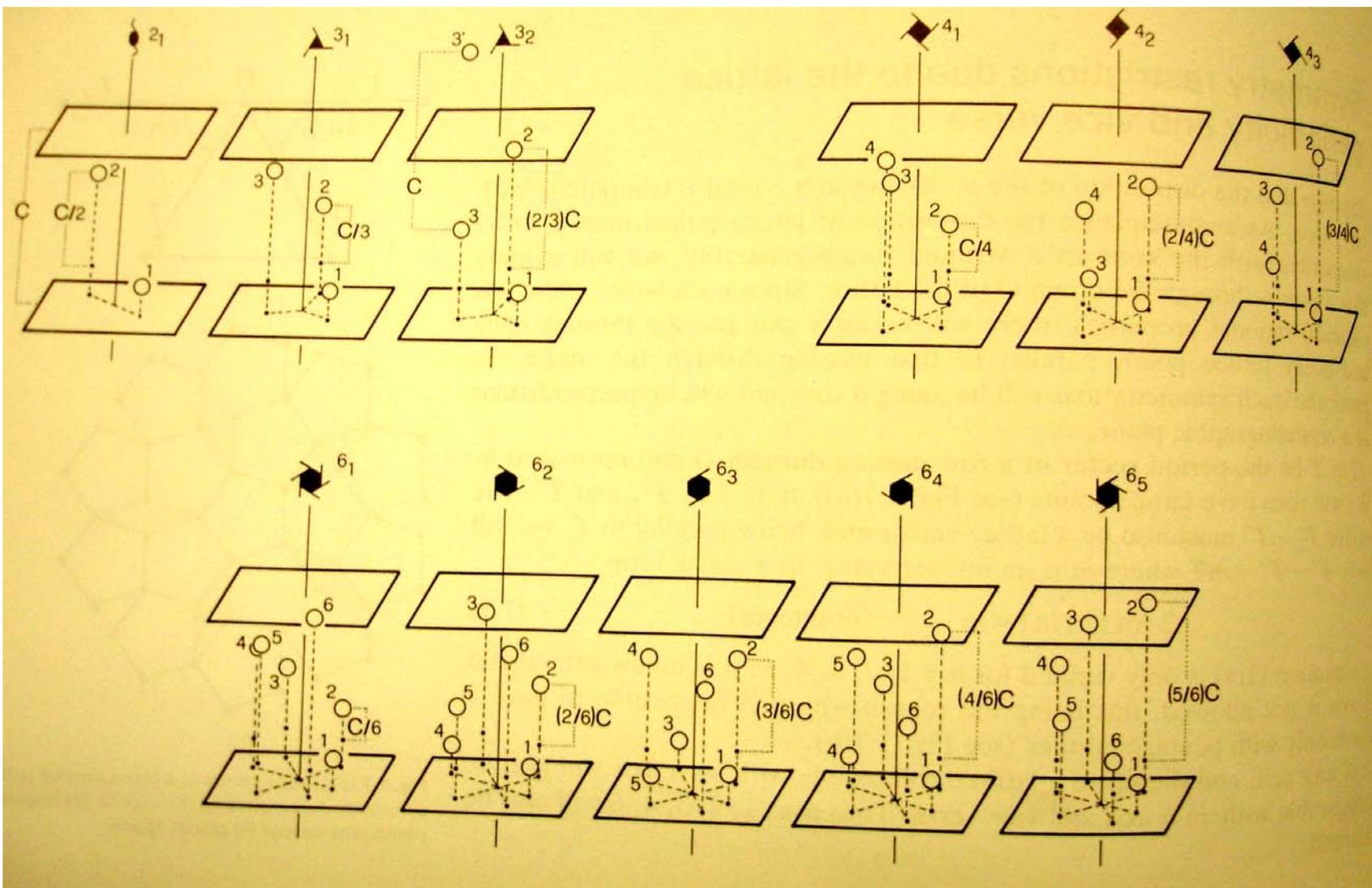


Drei „2“-Achsen → orthorhombisch



- 2-Achsen $[100], [110]$
- 4-Achsen $[100]$
- 3-Achsen $[111]$

kubisch



6+8) Spiegelung und Drehspiegelung

Drehspiegelung der Ordnung n : Drehung $2\pi/n$ plus Spiegelung

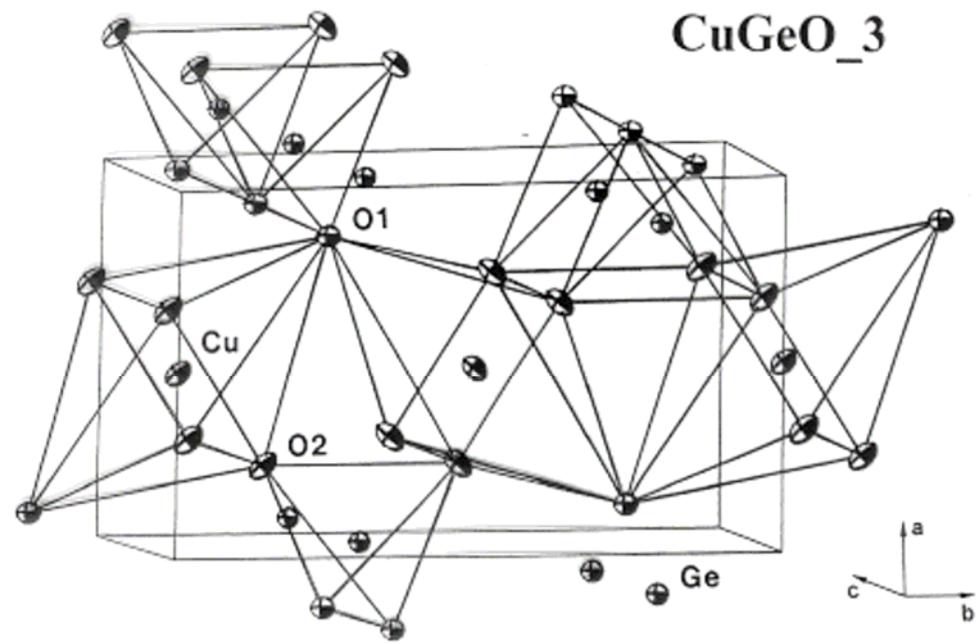
Symbol \tilde{n}

aber dadurch entstehen keine neuen Operationen
nur \mathbf{m} ist zu berücksichtigen !

7) Gleitspiegelung = Translation plus Spiegelung

Symbole $\mathbf{a, b, c}$ oder \mathbf{n}

CuGeO₃



4.8*8.5*2.9 Å³

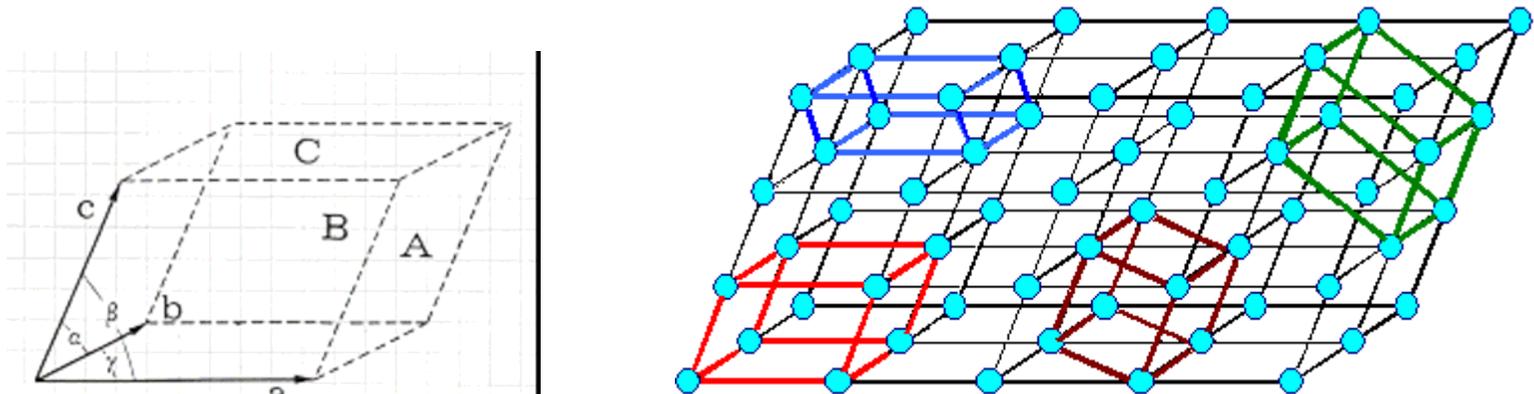
- Cu-O1 2.75 Å
- O2 1.93 Å
- Ge-O1 1.77 Å
- O2 1.73 Å

Pbmm		
Cu	($\frac{1}{2}/0/0$)	2b
Ge	($x/\frac{3}{4}/\frac{1}{2}$)	2f
O1	($x/\frac{1}{4}/0$)	2e
O2	($x/y/\frac{1}{2}$)	4j
O2b	-	-

1) Translationen

Gitter = Gesamtheit der Translationen

- in 2 Dimensionen : $\mathbf{Q}_{u,v} = u \cdot \mathbf{a} + v \cdot \mathbf{b}$
- in 3 Dimensionen : $\mathbf{Q}_{u,v,w} = u \cdot \mathbf{a} + v \cdot \mathbf{b} + w \cdot \mathbf{c}$



- $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ spannen ein Parallel-Epipiped auf =: Zelle oder Einheitszelle
- α, β, γ sind die Winkel dazwischen

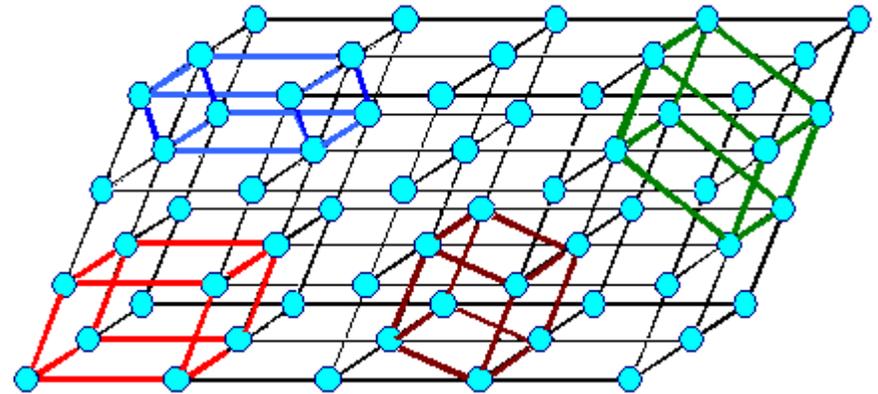
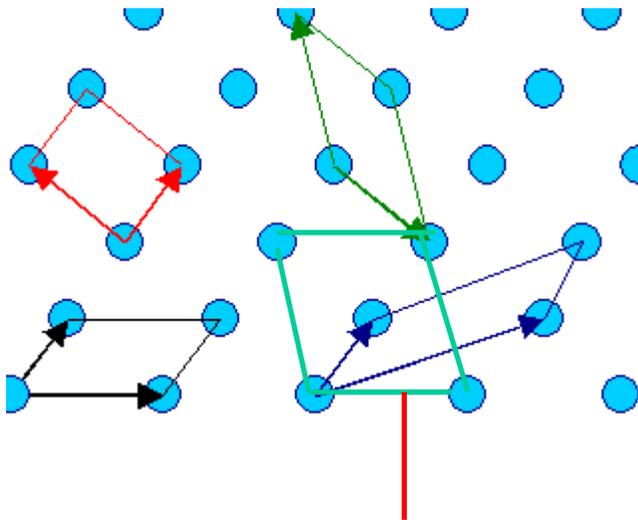
Volumen : $V = \mathbf{a} \cdot \mathbf{b} \times \mathbf{c}$

Flächen : A, B, C

Zelle ist primitiv \Leftrightarrow u,v,w immer ganzzahlig

Achtung : Punkt gehört zu einer Zelle zu

$\frac{1}{8}$ Ecke $\frac{1}{4}$ Kante $\frac{1}{2}$ Fläche

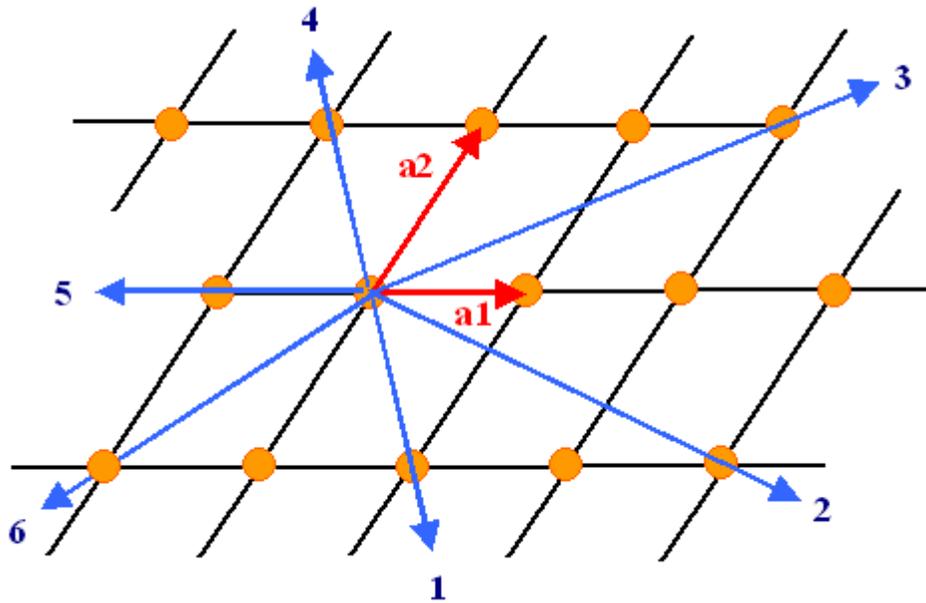


nicht-primitive Zelle !

- Einheitszelle ist nicht eindeutig !

Kristallographische Richtungen :

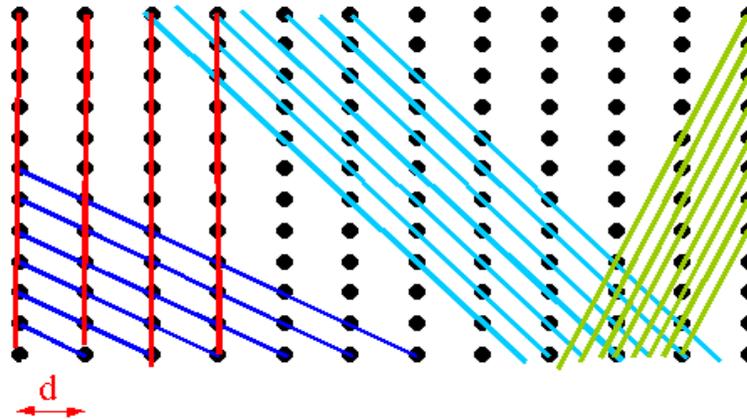
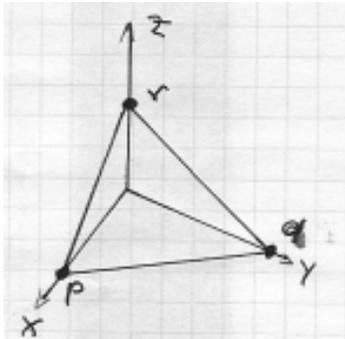
- 2 Gitterpunkte definieren eine Richtung, aber nur die Differenz ist dabei wichtig! (d.h. wähle einen als $\mathbf{Q}=\mathbf{0}$)
- $\mathbf{Q}_{u,v,w} = u \cdot \mathbf{a} + v \cdot \mathbf{b} + w \cdot \mathbf{c}$ und $\mathbf{Q}_{n \cdot u, n \cdot v, n \cdot w}$ sind äquivalent
Notation : eckige Klammern : $[3 \ 1 \ 2]$



- Richtung 1 $[1, -1] = [1 \ 1']$
- Richtung 2 $[1, -1/3] = [3 \ 1']$
- Richtung 4 $[-1, 1] = [1' \ 1]$
- Richtung 5 $[1, 0]$
- Richtung 6 $[-1, -1]$

Kristallographische Ebenen :

- 3 Gitterpunkte definieren eine Ebene,



→ Ebenen-Gleichung :

$$\frac{x'}{p \cdot a} + \frac{y'}{q \cdot b} + \frac{z'}{r \cdot c} = 1$$

$$x := \frac{x'}{a}; y := \frac{y'}{b}; z := \frac{z'}{c} \quad \text{reduzierte Koordinaten}$$

$$\frac{x}{p} + \frac{y}{q} + \frac{z}{r} = 1$$

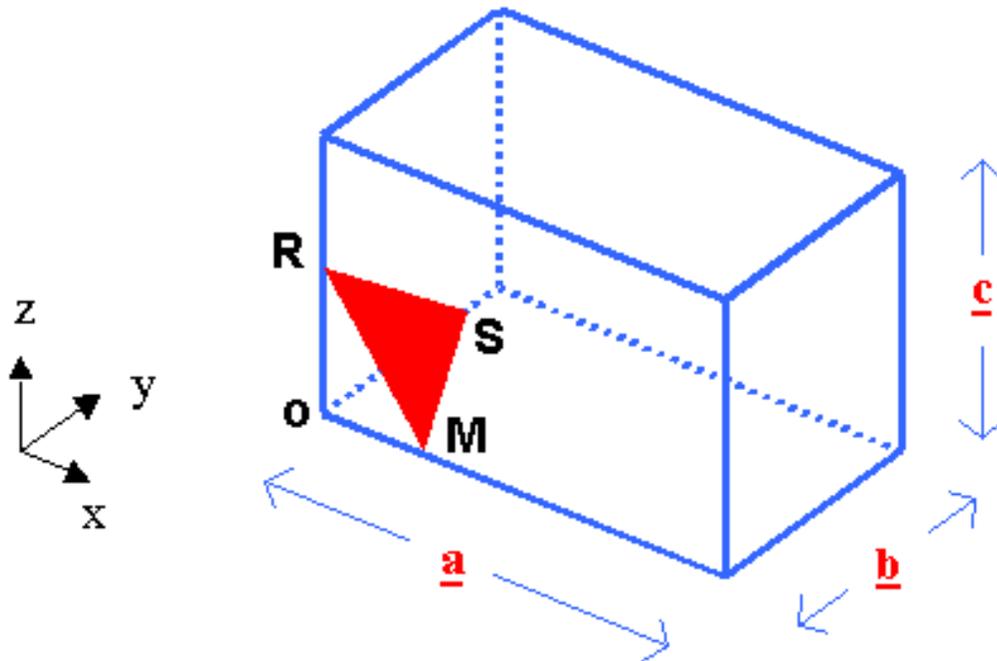
$$h \cdot x + k \cdot y + l \cdot z = m$$

mit m kleinstem gemeinsamen Vielfachen
von p, q, r

Satz von Ebenen (Gitterebenen) für beliebiges ganzes m

- Alle Ebenen in so einem Gitter sind identisch !
- die Ebenen sind “imaginär”
- der senkrechte Abstand zwischen solcher Ebenen ist der d-Wert

Wie kann man diese Sets benennen ?



Finde
Achsenabschnitte
a,b,c: 1/4, 2/3, 1/2

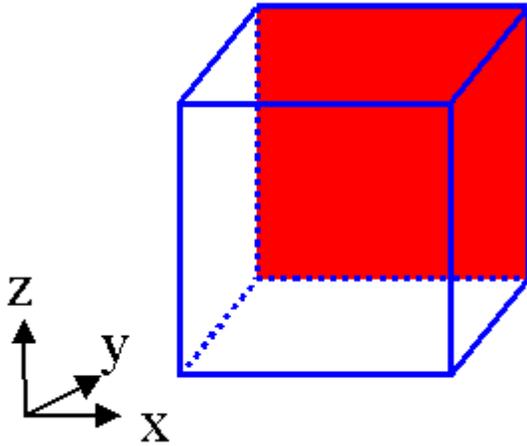
nimm Kehrwerte
4, 3/2, 2

Multipliziere zu ganzen
Zahlen: **(8 3 4)**
[falls notwendig]

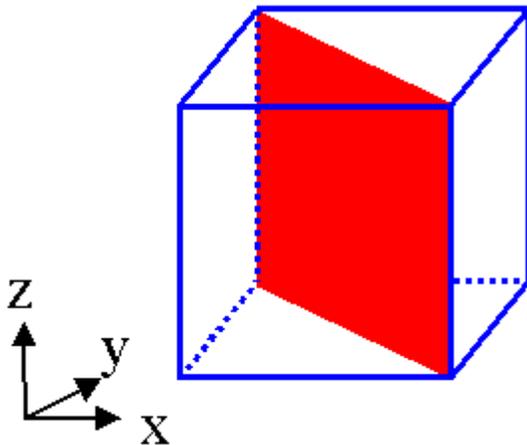
Label (h k l) schneidet bei a/h , b/k , c/l

(hkl) ist der **MILLER INDEX** dieser Ebene

(runde Klammern, keine Kommas).



Ebene senkrecht zu y
schneidet bei ∞ , 1, ∞
→ **(0 1 0) Ebene**

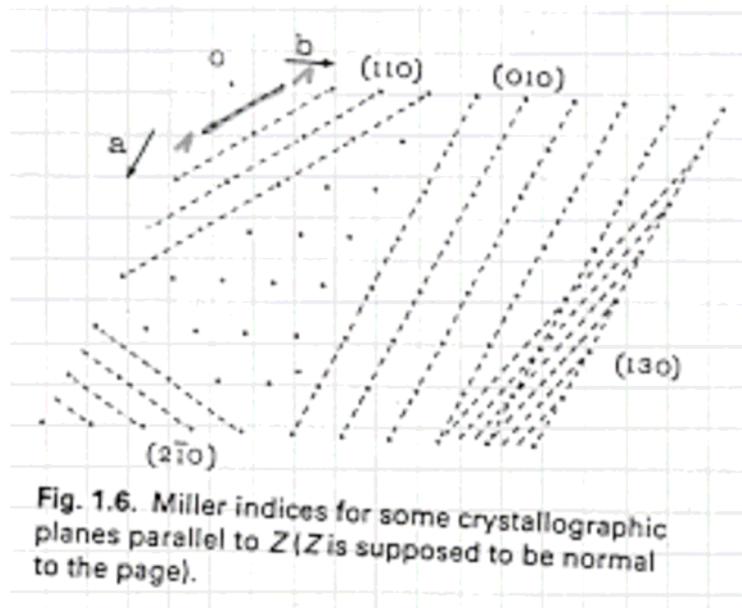


Diagonale 1, 1, ∞
→ **(1 1 0) Ebene**

NB ein Index 0 bedeutet,
dass die Ebene parallel zu
dieser Achse ist !

- Notation :

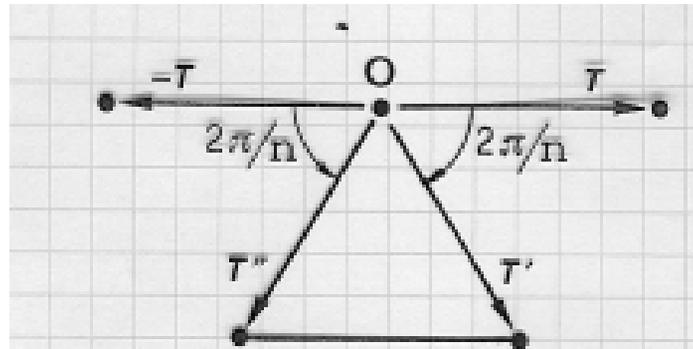
$(h\ k\ l)$ oder $\{h\ k\ l\}$ bezeichnet eine Schar von Ebenen



-Symmetriebeschränkungen auf Grund der Gitterperiodizität

Annahme : es gibt eine Drehachse n durch jeden Gitterpunkt

→ also auch durch den Ursprung



\mathbf{T} ist Translation senkrecht zu \mathbf{n}

→ Gitterpunkte \mathbf{T} , $-\mathbf{T}$, \mathbf{T}' , und \mathbf{T}''

→ $\mathbf{T}' - \mathbf{T}''$ ist Gitterpunkt parallel zu \mathbf{T}

→ $\mathbf{T}' - \mathbf{T}'' = m \mathbf{T}$ mit m ganzzahlig

→ $2 \cos(2\pi/n) = m$

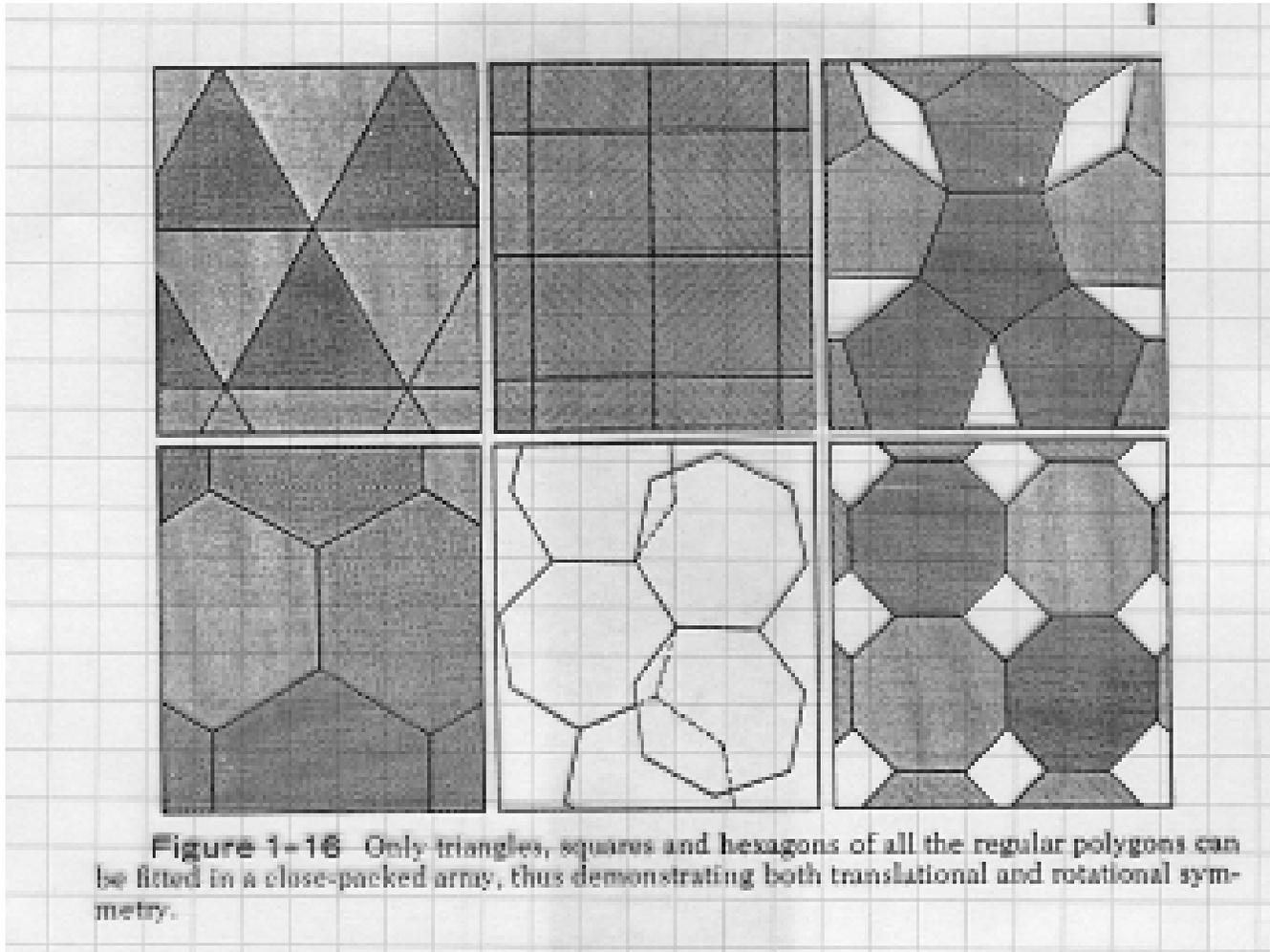
→ $n=1,2,3,4,6$

z.B. $n=5$ ist nicht möglich

auch $n > 6$ ist nicht möglich

Analog : Einschränkungen für \bar{n}

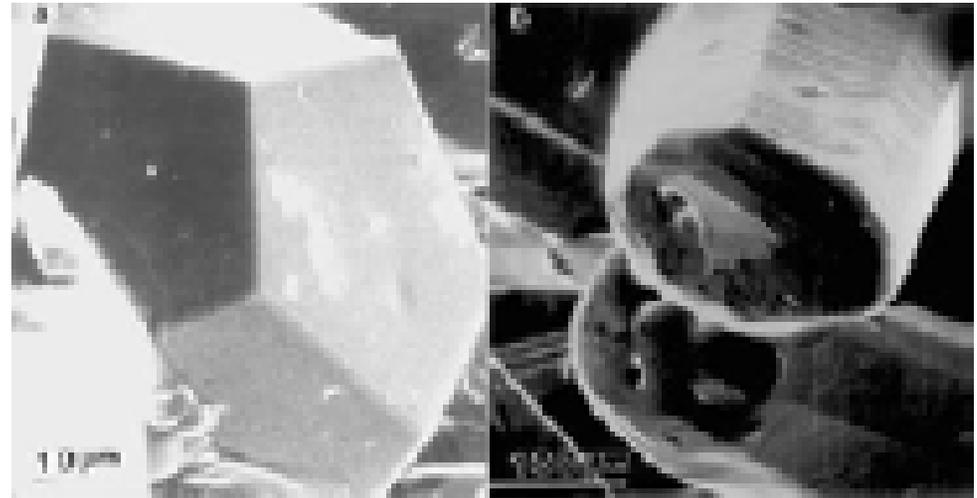
- Entspricht kompletter Abdeckung einer Ebene



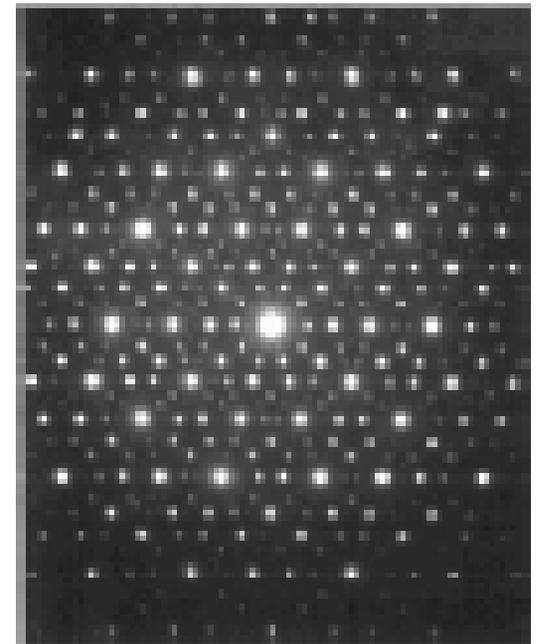
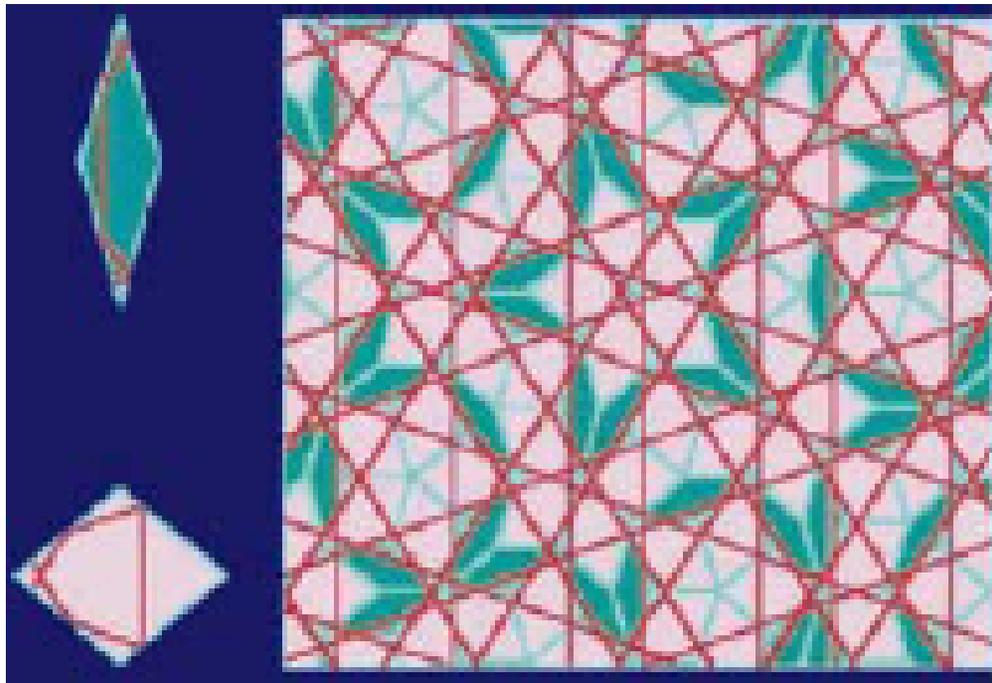
Erlaubte
Symmetrieachsen:

1, 2, 3, 4, 6

NICHT 5, > 6



Quasikristall: *AlFeCu*



-Ähnliche Einschränkungen auch bei Schraubenachsen . . .

Punktgruppe = Gruppe der Symmetrioperationen, die einen Punkt des Kristalls nicht verschieben.

Kristallstrukturen, die die gleiche Punktgruppe besitzen, bilden eine Klasse =: Kristallklasse

- in 3 Dimensionen existieren 32 Punktgruppen (Hessel 1830)
- Morphologie des realen Kristall spiegelt die Punktgruppe wieder
- wichtig für Tensoreigenschaften !
- besondere Bedeutung : Inversionssymmetrie
 - polare Gruppe : keine Inversionssymmetrie nur hier
 - ferro- order piezoelektrische Eigenschaften

Table 1.6. List of the 32 point groups

Crystal systems	Point groups		Laue classes	Lattice point groups
	Non-centro-symmetric	Centro-symmetric		
Triclinic	1	$\bar{1}$	$\bar{1}$	$\bar{1}$
Monoclinic	2	m	2/m	2/m
Orthorhombic	222	mmm	mmm	mmm
Tetragonal	4	$\bar{4}$	4/m	4/mmm
	422	4mm, $\bar{4}2m$	4/mmm	
Trigonal	3	$\bar{3}$	$\bar{3}$	$\bar{3}m$
	32	3m	$\bar{3}m$	
Hexagonal	6	$\bar{6}$	6/m	6/mmm
	622	6mm, $\bar{6}2m$	6/mmm	
Cubic	23	$m\bar{3}$	$m\bar{3}$	$m\bar{3}m$
	432	$\bar{4}3m$	$m\bar{3}m$	

-Beispiel elektrische Leitfähigkeit

$$\mathbf{I} = \boldsymbol{\sigma} \mathbf{E}$$

$$\overset{\leftrightarrow}{\boldsymbol{\sigma}} = \begin{bmatrix} \sigma & 0 & 0 \\ 0 & \sigma & 0 \\ 0 & 0 & \sigma \end{bmatrix}$$

II.2 Kristallsysteme und Bravais-Gitter

-nur bestimmte Drehungen sind möglich ($n=1,2,3,4,6$)

→ Einschränkungen a,b,c und α,β,γ

eine Gruppierung in Klassen ist leicht möglich

Triklin : keine Einschränkung

Monoklin : eine „2“ Achse parallel zu \mathbf{b} → $\alpha=\gamma=90^\circ$

2, m, 2/m

Orthorhombisch : analog $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$

Tetragonal : Vierzählige Achse parallel \mathbf{c}

$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ und $a=b$

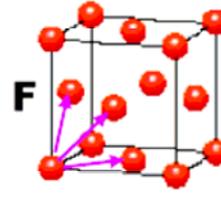
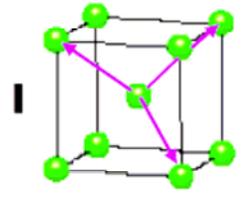
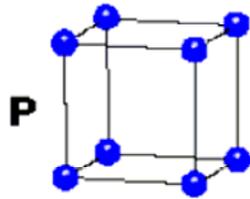
Kubisch : $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ und $a=b=c$

Hexagonal : $\alpha=\beta=90^\circ$ und $\gamma=120^\circ$

Diese bilden die **7 Kristallsysteme** entsprechend primitiven Gittern

Kubisch

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



P - primitiv

I - innenzentriert

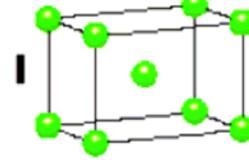
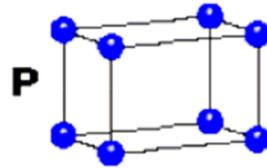
F - flächenzentriert

C - seitenzentriert

(primitive EZ Vektoren)

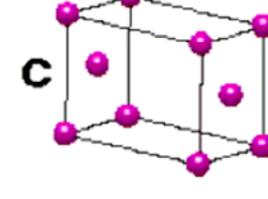
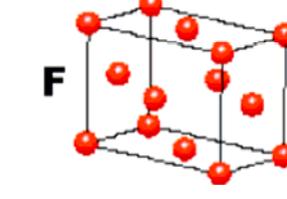
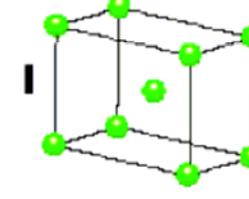
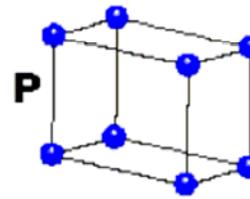
Tetragonal

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



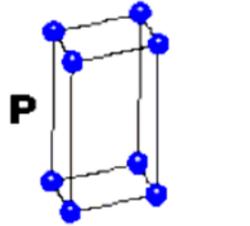
Orthorhombisch

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



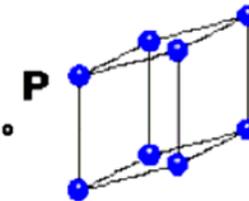
Hexagonal

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



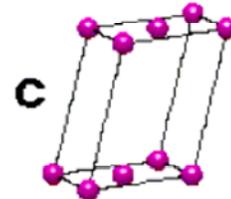
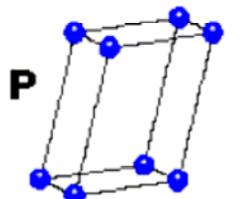
Trigonal

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



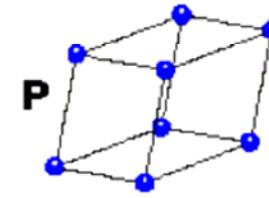
Monoklin

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



Triklin

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



-Zusätzlich nicht-primitive Gitter

→ **14 Bravais-Gitter**

entsprechend Zentrierungen

in der Mitte des Raums

body-centered oder **raumzentriert**

Symbol I

oder

in den Mitten einzelner oder aller Flächen

face-centered oder **flächenzentriert**

Symbole F, A, C

- Bravaisgitter in 2 Dimensionen :

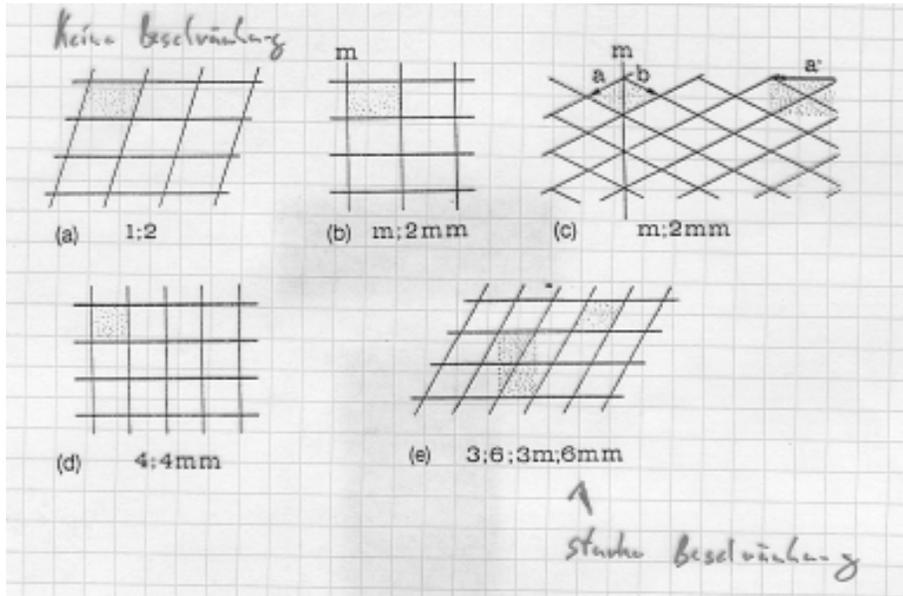


Table 1.7. The five plane lattices

Cell	Type of cell	Point group of the net	Lattice parameters
Oblique	p	2	a, b, γ
Rectangular	p, c	2mm	$a, b, \gamma = 90^\circ$
Square	p	4mm	$a = b, \gamma = 90^\circ$
Hexagonal	p	6mm	$a = b, \gamma = 120^\circ$

II.3 Raumgruppen

Raumgruppe = Set der geometrischen Symmetrieoperationen, die ein 3-dimensionales periodisches Objekt in sich überführen.

-Fedorov 1890; Schoenflies 1891 **230 Raumgruppen**

32 Punktgruppen und 14 Bravais-Gitter → 72 Raumgruppen

Zusätzlich Schraubenachsen und Gleitspiegelungen

→ nicht-symmorphe Raumgruppen

hier existieren mehrere Einheiten in der primitiven Einheitszelle

Asymmetrische Einheit : Einheit, die mit der Raumgruppe die komplette Struktur erzeugt.

-alles wesentliche über die 230 Raumgruppen :

International Tables of Crystallography

Table 1.9. The 230 three-dimensional space groups arranged by crystal systems and point groups. Space groups (and enantiomorphous pairs) that are uniquely determinable from the symmetry of the diffraction pattern and from systematic absences (see p. 159) are shown in bold-type. Point groups without inversion centres or mirror planes are emphasized by boxes

Crystal system	Point group	Space groups
Triclinic	1 1	P1 P $\bar{1}$
Monoclinic	2 m 2/m	P2, P2 $_1$, C2 Pm, Pc, Cm, Cc P2/m, P2 $_1$ /m, C2/m, P2/c, P2$_1$/c , C2/c
Orthorhombic	222 mm2 mmm	P222, P222$_1$, P2 $_1$ 2 $_1$ 2, P2 $_1$ 2 $_1$ 2 $_1$, C222 $_1$, C222, F222, I222, I2 $_1$ 2 $_1$ 2 $_1$ Pmm2, Pmc2 $_1$, Pcc2, Pma2 $_1$, Pca2 $_1$, Pnc2 $_1$, Pmn2 $_1$, Pba2, Pna2 $_1$, Pnn2, Cmm2, Cmc2 $_1$, Ccc2, Amm2, Abm2, Ama2, Aa2, Fmm2, Fdd2 , Imm2, Iba2, Ima2 Pmmm, Pnnn , Pccm, Pban , Pmma, Pnna , Pmna, Pcca , Pbam, Pccn , Pbcm, Pnmm, Pmmn, Pbcn , Pbca , Pnma, Cmcm, Cmca, Cmmm, Cccm, Cmmb, Ccca , Fmmm, Fddd , Immm, Ibam, Ibca , Imma
Tetragonal	4 4 4/m 422 4mm $\bar{4}m$ 4/mmm	P4, P4$_1$, P4 $_2$, P4$_3$, I4, I4 $_1$ P4, I4 P4/m, P4 $_2$ /m, P4/n , P4 $_2$ /n, I4/m, I4 $_1$ /a P422, P42$_1$2 , P4 $_1$ 22, P4 $_1$ 2 $_1$ 2, P4$_2$22 , P4 $_2$ 2 $_1$ 2, P4 $_3$ 22, P4 $_3$ 2 $_1$ 2, I422, I4 $_1$ 22 P4mm, P4bm, P4 $_2$ cm, P4 $_2$ nm, P4cc, P4nc, P4 $_2$ mc, P4 $_2$ bc, I4mm, I4cm, I4 $_1$ md, I4 $_1$ cd P42m, P42c, P4 $_2$ m, P4 $_2$ c, P4m2, P4c2, P4b2, P4n2, I4m2, I4c2, I42m, I42d P4/mmm, P4/mcc, P4/nbm , P4/nnc , P4/mbm, P4/mnc, P4/nmm , P4/ncc , P4 $_2$ /mmc, P4 $_2$ /mcm, P4 $_2$ /nbc, P4$_2$/nnm , P4 $_2$ /mbc, P4 $_2$ mnm, P4$_2$/nmc , P4 $_2$ /ncm, I4/mmm, I4/mcm, I4 $_1$ /amd, I4 $_1$ /acd
Trigonal-hexagonal	3 3 32 3m 3m 6 6 6/m 622 6mm 6m 6/mmm	P3, P3 $_1$, P3 $_2$, R3 P3, R3 P312, P321, P3$_1$12 , P3$_2$12 , P3$_2$21 , R32 P3m1, P31m, P3c1, P31c, R3m, R3c P31m, P31c, P3m1, P3c1, R3m, R3c P6, P6$_1$, P6$_5$, P6 $_3$, P6$_2$, P6$_4$, P6 P6/m, P6 $_3$ /m P622, P6$_2$22 , P6$_5$22 , P6$_3$22 , P6$_4$22 , P6$_3$22 P6mm, P6cc, P6 $_3$ cm, P6 $_3$ mc P6m2, P6c2, P62m, P62c P6/mmm, P6/mcc, P6 $_3$ /mcm, P6 $_3$ /mmc
Cubic	23 m3 432 43m m3m	P23, F23, I23, P2$_1$3 , I2 $_1$ 3 Pm3, Pn3, Fm3, Fd3, Im3, Pa3, Ia3 P432, P4$_3$2 , F432, F4$_3$2 , I432, P4$_3$2 , P4 $_3$ 2, I4 $_3$ 2 P43m, F43m, I43m, P43n, F43c, I43d Pm3m, Pn3n, Pm3n, Pn3m, Fm3m, Fm3c, Fd3m, Fd3c, Im3m, Ia3d

Pbcn

D_{2h}^{14}

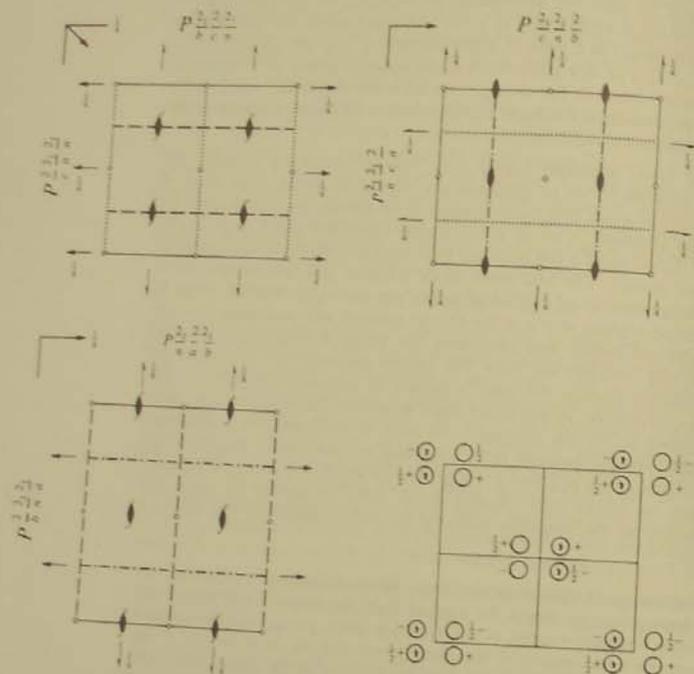
mmm

Orthorhombic

No. 60

$P2_1/b2/c2_1/n$

Patterson symmetry $Pmmm$



Origin at $\bar{1}$ on $1c1$

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

Symmetry operations

- (1) $\bar{1}$ (2) $2(0,0,1)$ $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, z$ (3) $2(0,y,1)$ x, y, z
 (5) $\bar{1}$ $0,0,0$ (6) $n(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ $x, y, \frac{1}{2}$ (7) $c(x,0,z)$ $x, \frac{1}{2}, 0$
 (8) $b(\frac{1}{2}, y, z)$ $x, \frac{1}{2}, 0$

Fig. 1.22. Representation of the group *Pbcn* (as in International Tables for Crystallography).

CONTINUED

Symmetry in crystals | 29

No. 60

Pbcn

Generators selected (1); $t(1,0,0)$; $t(0,1,0)$; $t(0,0,1)$; (2); (3); (5)

Positions

Multiplicity,
Wyckoff letter,
Site symmetry

Coordinates

Multiplicity	Wyckoff letter	Site symmetry	Coordinates
8	<i>d</i>	$\bar{1}$	(1) x, y, z (2) $\bar{x} + \frac{1}{2}, \bar{y} + \frac{1}{2}, z + \frac{1}{2}$ (3) $\bar{x}, y, z + \frac{1}{2}$ (4) $x + \frac{1}{2}, \bar{y} + \frac{1}{2}, z$ (5) \bar{x}, \bar{y}, z (6) $x + \frac{1}{2}, y + \frac{1}{2}, z + \frac{1}{2}$ (7) $x, \bar{y}, z + \frac{1}{2}$ (8) $\bar{x} + \frac{1}{2}, y + \frac{1}{2}, z$

Reflection conditions

General:

$0kl: k=2n$
 $h0l: l=2n$
 $hk0: h+k=2n$
 $h00: h=2n$
 $0k0: k=2n$
 $00l: l=2n$

Special: as above, plus

$hkl: h+k=2n$

$hkl: h+k, l=2n$

$hkl: h+k, l=2n$

4 *c* 2_1 $0, y, \frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}, y + \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ $0, \bar{y}, \frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}, y + \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$

4 *b* $\bar{1}$ $0, \frac{1}{2}, 0$ $\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$ $0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}, 0, 0$

4 *a* $\bar{1}$ $0,0,0$ $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ $0,0, \frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$

Symmetry of special projections

Along $[001]$ $c2mm$

$a'=a$ $b'=b$

Origin at $0,0,z$

Along $[100]$ $p2gm$

$a'=\frac{1}{2}b$ $b'=c$

Origin at $x,0,0$

Along $[010]$ $p2gm$

$a'=\frac{1}{2}c$ $b'=a$

Origin at $0,y,0$

Maximal non-isomorphic subgroups

- I [2] $P2_12_2$ ($P2_12_12_2$) 1; 2; 3; 4
 [2] $P112_1/n$ ($P2_1/c$) 1; 2; 5; 6
 [2] $P12/c1$ ($P2/c$) 1; 3; 5; 7
 [2] $P2_1/b11$ ($P2_1/c$) 1; 4; 5; 8
 [2] $Pbc2_1$ ($Pca2_1$) 1; 2; 7; 8
 [2] $Pb2n$ ($Pnc2$) 1; 3; 6; 8
 [2] $P2_1cn$ ($Pna2_1$) 1; 4; 6; 7

IIa none

IIb none

Maximal isomorphic subgroups of lowest index

IIc [3] $Pbcn(a'=3a)$; [3] $Pbcn(b'=3b)$; [3] $Pbcn(c'=3c)$

Minimal non-isomorphic supergroups

I none

II [2] $Abma(Cmca)$; [2] $Bbab(Ccca)$; [2] $Cmcm$; [2] $Ibam$; [2] $Pbcb(2a'=a)(Pcca)$;