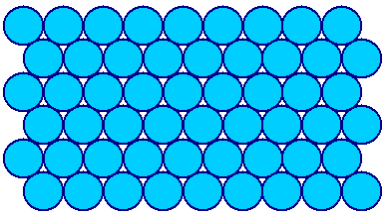
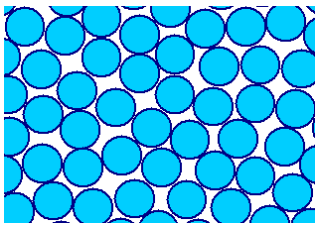
3. Perfekte Kristalle

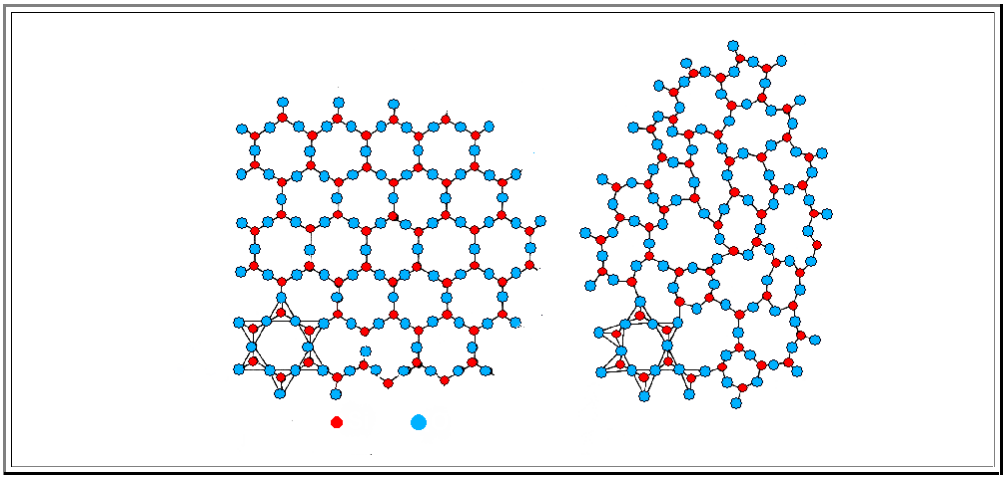
3.1 Was sind Kristalle?

3.1.1 Allgemeines zu Kristallen und amorphen Festkörpern

- Ein fester Körper besteht aus unbeweglichen (außer Vibrationen), fest miteinander verbundenen Atomen - sonst hätten wir eine Flüssigkeit oder ein Gas.
  - Im einfachsten Fall nur *einer* Atomsorte können wir uns den Festkörper - z.B. die elementaren Metalle, oder einen Diamanten - als Anordnung von Kugeln vorstellen, die sich berühren müssen, d.h. gegenseitige Bindungen aufweisen.
  - Damit gibt es nur *zwei* Möglichkeiten einer raumfüllenden Anordnung:

	
Eine *streng regelmäßige* Struktur = **kristalliner Aufbau**, wie hier schematisch und zweidimensional gezeigt	Eine *regellose* Struktur = **amorpher Aufbau**

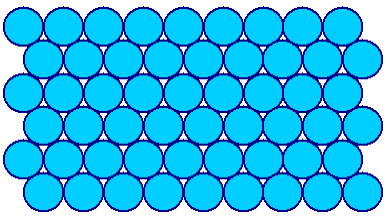
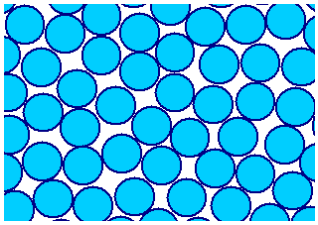
- Die amorphe Struktur zeigt deutlich weniger **Raumerfüllung** - die Zahl der Atome pro $\mathbf{cm^2}$ ist geringer als in der kristallinen Struktur, im **Kristall**. Dies gilt auch im Dreidimensionalen. Die größte Dichte von Kugeln pro $\mathbf{cm^3}$; die sogenannte **dichteste Kugelpackung**, ist nur im kristallinen Zustand erreichbar.
  - Dieses Theorem ist gar nicht so einfach streng mathematisch zu beweisen; es leuchtet jedoch sofort ein, wenn man selbst Bilder wie das oben gezeigte malt.
  - Nur im kristallinem Aufbau sind maximale Bindungsstärken und damit maximale Absenkungen der Gesamtenergie möglich, denn nur dann berühren sich möglichst viele Kugeln im Bindungsabstand $\boldsymbol{r_0}$. Das Bild des amorphen Zustands ist nur zeichenbar, wenn man immer wieder den Abstand zwischen zwei Kugeln größer als $\boldsymbol{r_0}$ zeichnet, d.h. die Kugeln sich nicht berühren läßt.
- Das Prinzip der Minimierung der Gesamtenergie sagt uns damit unzweideutig, daß zumindest alle Elemente mit überwiegend ungerichteter *Metall*bindung als Kristalle vorliegen sollten.
  - Für die *Ionen*bindung muß dies ebenso gelten, wir erhalten *Ionenkristalle* zumindest für nur zwei Atomsorten.
  - Bei kovalenten Bindungen ist Vorsicht geboten; da hier auch ein- und zweidimensionale Bindungstypen vorliegen können und damit Aussagen über dreidimensionale Anordnungen nicht ohne weiteres möglich sind.
- Diese grundsätzlichen Überlegungen gelten auch dann noch, wenn wir statt Kugeln (= Atome) etwas komplexere Bauklötze nehmen, z.B. einfache Moleküle.
  - Bergkristall, also kristallines $\mathbf{SiO_2}$, kommt beispielsweise kristallin oder amorph vor. In der vereinfachten zweidimensionalen Darstellung sieht das etwa so aus:

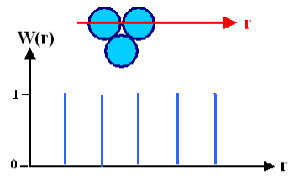
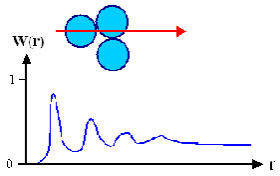


- Die kristalline Struktur hat deutlich erkennbar die höhere Packungsdichte. Das ist damit auch die beste Struktur für die perfekte Substanz, den vollständig perfekten und reinen **Bergkristall**.
  - Der *amorphe Quarz* bietet aber weiteren Fremdatomen, z.B. **Na**, **K**, **Ca**, **B**, ..., viel Platz in den großen Zwischenräumen der amorphen Struktur. Für reale und i.d.R. "dreckige" Materialien mag dies ein Vorteil sein.
  - Baut man **Na** oder andere Verunreinigungsatome in nennenswerten Mengen in **SiO_2** ein, erhält man amorphes **Fensterglas**, ein sehr nützliches Material.
- Wenn wir und jetzt mal vom Hyperscript lösen und die real existierende Welt anschauen, dann müssen wir aus den bisher gesagten zwingend folgende Schlüsse ziehen:
  - Alle halbwegs homogene Materialien sollten einen kristallinen Aufbau haben. Insbesondere alle Metalle, alle einfachen Keramiken, aber auch etwas komplizierteren Mineralien ("Steine").
  - Sehr "dreckiges" Zeug, wie das oben besprochene Fensterglas, oder sehr unordentliche-inhomogene Materialien wir z.B. Sie oder schlicht ein Großteil der "Biologie", wird eher nichtkristallin vorkommen.

- Das mag für Diese oder Jenen verblüffend sein - mit Kristallen assoziiert man ja häufig doch eher das nebenstehende Gebilde, das mit seinen unzähligen Artgenossen in jedem Flughafenladen dieser Welt (und auch sonst überall wo der Mensch seinen Kitsch erwirbt) unter dem Schlagwort "Kristall" zu finden ist.
  - Ironischerweise ist das nun gerade *kein* Kristall, sondern schlichtes amorphes **Glas**.
  - Das ist aber kein Vorwurf an die Fa. Swarovski, denn sie übernahm ja nur die British Upper Class Tradition, die unter "**Crystal**" oder "Crystalware" ihre edlen Wein- und sonstige Gläser aus **Blei"kristall"** bezeichnet.
  - Und wie man sieht, heißt auch auf Deutsch amorphes Glas gelegentlich Kristall.

- Mein lieber Schwan! Aber was assoziiert man (und frau) denn sonst noch mit "Kristallen"?
  - Was jedermann (und speziell jederfrau) mit Sicherheit sonst noch einfällt sind die Edelsteine und die "Kristalle" der Mineraliensammlungen.
  - Das ist auch weitgehend in Ordnung. Die meisten Edelsteine und Mineralien sind Kristalle, für die Ausnahmen siehe den Link.
- Was aber fast niemand einfällt, ist ein Stück Eisen, die Fliese an der Wand, oder Kupferleitung in der Wand.
- So langsam kommt die Erleuchtung: Man assoziiert hier jedesmal sichtbar große ("geschliffene") geometrische Formen, und das sind im Zweifel **Einkristalle**.
  - Oder aber künstliche geschliffene amorphe Gläser. Für sich allein genommen ist eine geometrische äußere Form eines Materials kein verläßliches Indiz für einen (Ein)kristall; genausowenig wie eine beliebige Form amorphe Struktur signalisiert.
- Wie kann man Kristalle *formal* beschreiben? Was heißt "regelmäßiger Aufbau" in der Sprache der Mathematik? Dazu schauen wir die beiden obigen Prinzipbilder noch einmal genauer an.

Kristall	**Amorph**
 Schematische Darstellung	 Schematische Darstellung
Aus der *bekannten Position einiger* Atome läßt sich die Position *aller anderen Atome* berechnen	Aus der *bekannten Position einiger Atome* läßt sich die Position aller anderen Atome *nicht* berechnen
Entlang eines Vektors $\boldsymbol{r}$, der durch die Zentren zweier beliebiger Atome führt, lassen sich die Wahrscheinlichkeiten, bei einer beliebigen Position ein Atom zu finden, durch δ - Funktionen angeben	Entlang eines beliebigen Vektors lassen sich die Wahrscheinlichkeiten, bei einer beliebigen Position ein Atom zu finden, durch eine radiale Verteilungsfunktion angeben, die bei kleinen Abständen vom Ursprung Maxima bei $\mathbf{n} \cdot r_0$ hat und bei größeren Abständen vom Ursprung konstant wird

	
Es existiert eine Nah- *und* **Fernordnung**	Es existiert nur eine beschränkte **Nahordnung**
Es existiert eine **Translationssymmetrie**	Es existiert *keine* Translationssymmetrie

- Das ist natürlich die *ideale* Welt (wir sind hier im Kapitel "*Perfekte*" Kristalle). In der *realen* Welt wird die radiale Verteilungsfunktion *gemessen*, und was sich ergibt kann irgendetwas zwischen ideal kristallin und ideal amorph sein.
  - Der Link zeigt ein Beispiel dazu aus ganz aktueller (Nov. **2001**) Forschung.
- Das Schlüsselwort ist **Symmetrie**. Es bedeutet, daß sich Eigenschaften eines Systems unter bestimmten Operationen nicht ändern. Für den kristallinen Aufbau, soweit wir ihn bereits kennen, herrscht offensichtlich **Translationssymmetrie**.
  - Translationsymmetrie heißt: Ein Kristall "ändert" sich *nicht*, wenn alle Atome um bestimmte Werte x_0, y_0, z_0 verschoben wird. In anderen Worten, es ist egal wo wir den Ursprung eines Koordinatensystems hinlegen, solange er an einem "Symmetriepunkt" sitzt. "Egal" heißt dabei, daß man in keiner Eigenschaft einen Unterschied "sieht", unabhängig davon in welchem der mögliche Ursprünge man sitzt. (Wir behandeln hier natürlich den mathematischen Idealfall des unendlich ausgedehnten Kristalls ohne Oberflächen).
  - Ein Kristall ändert sich möglicherweise auch nicht - für unsere zweidimensionale Kristalle ist das sofort nachvollziehbar - wenn man ihn um bestimmte Winkel *dreht*, an bestimmten Ebenen *spiegelt* oder relativ zu einem gegebenen Punkt *invertiert* (d.h. alle Vektoren $\boldsymbol{r}$ vom Aufpunkt aus zu einem Atom durch $-\boldsymbol{r}$ ersetzt).
  - Wir erwarten damit noch weitere Symmetrien: **Rotationssymmetrie**, **Spiegelsymmetrie**, **Inversionssymmetrie**.
- Damit sind Kristallstrukturen mathematisch erfaßbar. Das Vorgehen dabei ist wie folgt:
  - Zuerst betrachten wir eine *rein mathematische* Konstruktion: Das **Punktgitter** oder kurz **Gitter**. In ihm sind *mathematische Punkte* so angeordnet, daß sie zumindest eine Translationssymmetrie besitzen. Das Punktgitter ist ein mathematisches Objekt und damit *kein* Kristall; denn ein Kristall ist ein physikalisches Objekt, er bedarf der Atome!
  - Vom Punktgitter zum Kristall kommt man, indem jedem Punkt des Punktgitters ein *Baustein* des Kristall zugeordnet wird, die sogenannte **Basis**. Das kann ein einziges Atom sein, aber auch Verbände oder Moleküle von hunderten von Atomen.
- Damit folgt eine sehr wichtige Definition:

Kristall = Gitter + Basis

- Diese Definition ist einerseits eine Trivialität, anderseits wird sie immer wieder gerne vergessen. Wenn man z.B. danach fragt, wieviel *Atome* pro $\mathbf{cm^2}$ auf einer Kristallebene sitzen (was eine Kristallebene ist werden wir gleich sehen), und dabei *Atome* mit den *Punkten* des Punktgitters verwechselt, kann das Ergebnis sehr falsch sein!

Fragebogen

Multiple Choice Fragen zu 3.1.1