3. Idealer Kristall

3.1 Kristall und Symmetrien

3.1.1 Definitionen und Beispiele

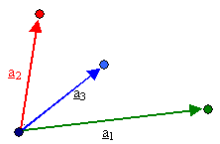
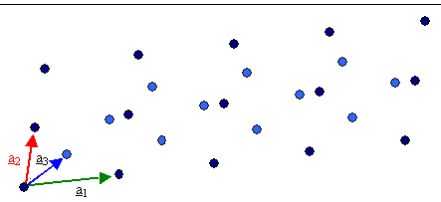
Die Grunddefinition

- Wir haben schon gesehen, dass alle ungerichteten Bindungen "automatisch" zu einer regelmäßigen Packung führen, und dass wir mit mindestens drei gerichteten Bindungen (+ sekundäre Bindungen; siehe z. B. Graphit) ebenfalls einen regelmäßigen dreidimensionalen Aufbau erwarten können.
  - Wir werden das jetzt noch etwas systematisieren und uns die Grundlagen der **Kristallographie** anschauen.
- Als ersten grundlegenden Punkt definieren wir:

> **Kristall = regelmäßige Anordnung von identischen Bausteinen**

Das Gitter

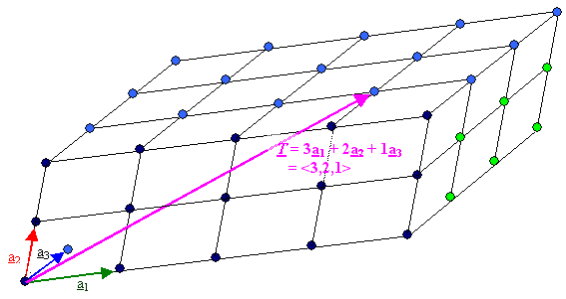
- Die "*regelmäßige Anordnung*" läßt sich mathematisch durch ein **Raumgitter** erzeugen.

	
Vier Punkte im Raum; einer davon der Ursprung. Drei *Basisvektoren* $\underline{a}_i$ führen zu den drei anderen Punkten	Fortsetzung der Raumpunkte; an sich klar, aber ziemlich unübersichtlich

- Wie man sieht, sind Zeichnungen von mathematischen Punkten (= ∞ klein), die gleichmäßig im Raum verteilt sind (von **–** ∞ bis **+** ∞)

  1. unmöglich, und
  2. selbst mit Einschränkungen noch recht unübersichtlich.

  - Mit Hilfslinien oder "Gitterlinien" und Kreisen statt Punkten wird's besser:


Deutlich besser. Große Gitter"punkte" und Gitterlinien als Hilfslinien

Noch besser ist eine formale Definition: Ein (periodisches) Raumgitter ist definiert durch:

1. Einem Vektortripel, bestehend aus den **Basisvektoren** $\underline{a}_1, \underline{a}_2, \underline{a}_3$, mit denen man ein Parallelepiped aufspannen kann, das wir **Elementarzelle** (oder manchmal auch **Einheitszelle**) nennen.
2. Einem Satz von ∞ vielen **Translationsvektoren** $\underline{T} = u\underline{a}_1 + v\underline{a}_2 + w\underline{a}_3$ (mit (**u**, **v**, **w**) = alle ganzen Zahlen) definiert werden, und deren Endpunkte die Punkte des Gitters repräsentieren.

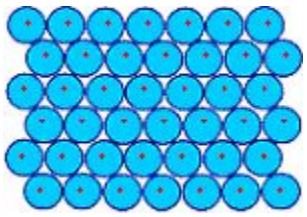
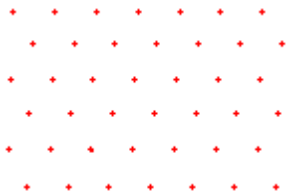
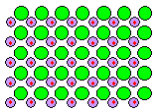
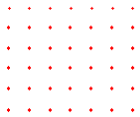
Damit ist ein *beliebiges* Raumgitter eindeutig definiert.

Die Basis

Was sind die "*identischen Bausteine*", die wir die **Basis des Kristalls** nennen?

In einfachsten Fall besteht die Basis nur aus *einem* einzigen *Atom* oder mindesten 2 *Ionen* (warum?). Wenn wir auf jeden Gitterpunkt dann ein einziges solches "Kügelchen" setzen oder eine "Hantel" aus zwei Kugeln, bekommen wir die Kristallbildchen, die in Kapitel. 2.1.4 schon mal gezeigt wurden.

Wir halten als Definition eines Kristall also fest:

Kristall	=	Gitter	+	Basis
	=		+	
	=		+	
Die *Gitterpunkte* sind hier die *kleinen roten Punkte* (auch ganz links!)				

Die beiden *zweidimensionalen* Beispiele zeigen:

1. Eine klare **dichteste Kugelpackung** mit *einem* Atom in der Basis. Das Gitter ist offenbar *hexagonal*.
2. Einen möglichen **Ionenkristall**. Das Gitter ist offenbar *kubisch*. Die Basis besteht aus zwei (verschieden) geladenen Ionen.

Mit den Begriffen *kubisch* und *hexagonal* haben wir übrigens ganz bestimmte (und unmittelbar völlig klare) Symmetrien beschrieben, die diese beiden speziellen Gitter haben.

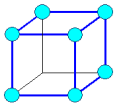
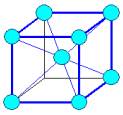
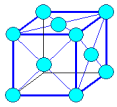
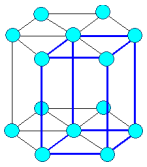
Ein unangenehmer Verdacht kommt hoch. Kann es sein, dass die Kombination eines Gitter plus einer möglicherweise komplizierten Basis in *drei* Dimensionen eine Unzahl von Kristallen - von einfachen kubischen Strukturen bis zu hochkomplexen Gebilden - produzieren kann?

Ja! Gottseidank - die Welt wäre sonst erheblich langweiliger! Wer Lust hat schaut sich mal die Bildchen einiger noch relativ einfacher Kristalle an, oder gleich die Edelsteine. Bemerkenswert ist beispielsweise der **Opal**.

Wichtige Gitter und Kristalle

Wir machen uns das Leben hier aber einfach und schauen uns nur einen kleinen, aber wichtigen *Ausschnitt* aus der Welt der Kristalle etwas genauer an. Das tun wir, indem wir die Oberklasse "allgemein definiertes Gitter" in Unterklassen einteilen, so wie man die Oberklasse "Lebewesen" ja auch unterteilt in z. B. Tiere, Pflanzen, Schleimpilze und Banker. Wir unterteilen "Gitter" in **14** Untergruppen, genannt "**Bravais-Gitter**". Insgesamt gibt es aber nur **7** grundlegend verschiedenen Gitter-Symmetrien; diese Symmetrieklassen werden (verallgemeinernd) **Kristallsysteme** genannt (und nicht "Gittersysteme", wie eigentlich zu erwarten). Der Link führt zum vollen Programm; hier schauen wir nur auf wenige wichtige Punkte:

Erstens betrachten wir hier nur **2** Kristallsysteme mit *hoher Symmetrie*, nämlich das **kubische** und das **hexagonale**. Zum kubischen Kristallsystem gehören *drei* Bravais-Gitter, zum hexagonalen nur eins:

Name des Kristallsystems Länge der Basisvektoren	Achsenwinkel	Zugehörige Bravaisgitter Beim fcc-Gitter sind nicht alle Gitterpunkte (= blaue Kreise) eingezeichnet. Beim hcp-Gitter ist die **EZ** (dicke Linien) ergänzt, um die hex. Symmetrie zu zeigen)		
Kubisch $a_1 = a_2 = a_3$ $= a$ = **Gitterkonstante**	$\alpha = \beta = \gamma = 90^0$	 **kubisch-primitiv**	 **kubisch-raumzentriert (body centered cubic, *bcc*)**	 **kubisch-flächenzentriert (face centered cubic, *fcc*)**
Hexagonal $a_1 = a_2 \neq a_3$ Üblich: $a_1 = a_2 = a$ $a_3 = c$ Hex. Ebene = **Basisebene**	$\alpha = \beta = 90^0$, $\gamma = 120^0$	 **hexagonal (*hex*)**	Achtung! Die blauen Kreise oder Kugeln symbolisieren hier mathematische Punkte!	

- Die gezeigten Gitter haben einen hohen Grad an **Symmetrie** - im Gegensatz zu dem allgemeinen Gitter, bei dem alle drei Basisvektoren verschieden lang sind und die drei Winkel zwischen den Basisvektoren beliebige Werte haben können.
  - Die kubischen Gitter haben beispielsweise **4**-fache Rotationssysmmetrie um drei Achsen, Spiegelsymmetrie an drei Ebenen (Bild und Spiegelbild sind identisch) und Inversionssymmetrie (Vertauschen von ***r*** mit ***–r*** bringt nichts Neues).
  - In den drei kubischen Gittern haben alle drei Basisvektoren dieselbe Länge; beim hexagonalen Gitter ist die Länge von $a_3 = c$ im Prinzip zwar frei, aber spätestens dann eindeutig gegeben, wenn wir das Gitter für einen dichtest gepackten Kristall verwenden. Man bezeichnet dann die jeweilige Länge der relevanten Basisvektoren als **Gitterkonstante a**.
- *Zweitens* beschränken wir uns auf eine *Basis* mit nur **1-2** Atomen / Ionen.
- Damit können wir folgende, weitreichende Aussagen machen:

1. Die Kombination von **1** Atom in der Basis mit dem kubisch-flächenzentrierten oder ***fcc***-Gitter (**face centered cubic**) ergibt *immer* eine **dichteste Kugelpackung**.
   Etwa **30 %** der Elemente kristallieren in einem solchen ***fcc*** -*Gitter* oder -*Kristall* (hier ist der Unterschied bedeutungslos), z.B. **Al**, **Ni**, **Cu**, **Pd**, **Ag**, **Pt**, **Au** sowie alle Edelgase.
2. Die Kombination von **2** *identischen* Atomen in der Basis (eines bei (**0**,**0**,**0**), das andere bei (**S**,**S**,½) mit dem *hexagonalen* Gitter ergibt ebenfalls eine dichteste Kugelpackung.
   Etwa **35 %** aller Elemente kristallisieren in einem solchen ***hcp***-*Kristall* (**hexagonal close packed**), darunter beispielsweise **Mg**, **Re**, **Co**, **Zn**, **Cd**, **C** (als Graphit), aber auch z.B. **N** bei tiefer Temperatur.
3. Die Kombination von **1** Atom in der Basis mit dem kubisch-raumzentrierten oder ***bcc***-Gitter (**body centered cubic**) ergibt *keine* dichteste Kugelpackung.
   Etwa **30 %** der Elemente kristallieren in dieser Form, z. B. **K**, **Rb**, **Cs**, **V**, **Nb**, **Ta**, **Cr**, **Mo** und **W**.
4. Die Kombination von **2** Atomen in der Basis (bei (**0**,**0**,**0**) und (¼, ¼, ¼)) mit dem kubisch-flächenzentrierten oder ***fcc***-Gitter (**face centered cubic**) ergibt *keine* dichteste Kugelpackung, dafür aber die Grundstruktur der meisten **Halbleiter** wie **Si**, **Ge** (Diamantstruktur), **GaAs**, **InP**, ... (Zinkblendestruktur).

- Diese **4** Punkte werden hier absichtlich nicht illustriert, denn dafür gibt es eine Übung!

Übungsaufgabe
Aufgabe 3.1-1

Fragebogen
Schnelle Fragen zu 3.1.1