UNIVERSITÄT ROSTOCK

Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät

Institut für Chemie
Abteilung Anorganische Chemie/Festkörperchemie

Prof. Dr. Martin Köckerling

Vorlesung

Anorganische Chemie III - Festkörperchemie

Wiederholung der letzten Vorlesungsstunde

Kristallographie, Symmetrie, Translationssymmetrie, Elementarzelle

Gitterkonstanten, Kristallstruktur = Gitter + Basis

7 Kristallsysteme, kubisch, tetragonal, orthorhombisch, monoklin, triklin, hexagonal, rhomboedrisch (trigonal)

Gitterzentrierungen, 14 Bravais-Gitter, Innenzentrierung (I), allseitige Flächenzentrierung (F), einseitige Flächenzentrierung (A, B, oder C), Rhomboederzentrierung (R),

Atomkoordinaten relativ zum Gitter bzw. zu den Achsen der Elementarzelle

Formeleinheit Z, röntgenographische Dichte

Heute: Symmetrie in Festkörpern

Gitterpunkte uvw:

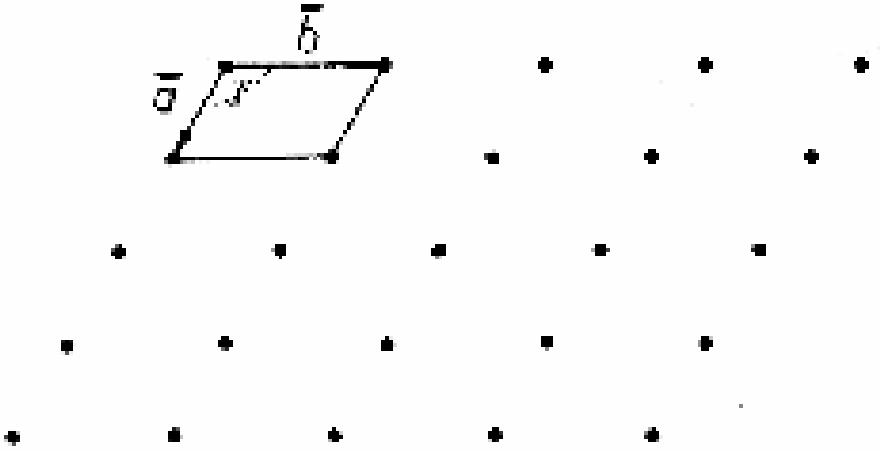
Im Raumgitter führt zu jedem Gitterpunkt uvw ein Vektor *t* vom Ursprung aus:

$$t = u\,a + v\,b + w\,c$$

u, v und w werden zu dem Zahlentripel uvw zusammengefasst.

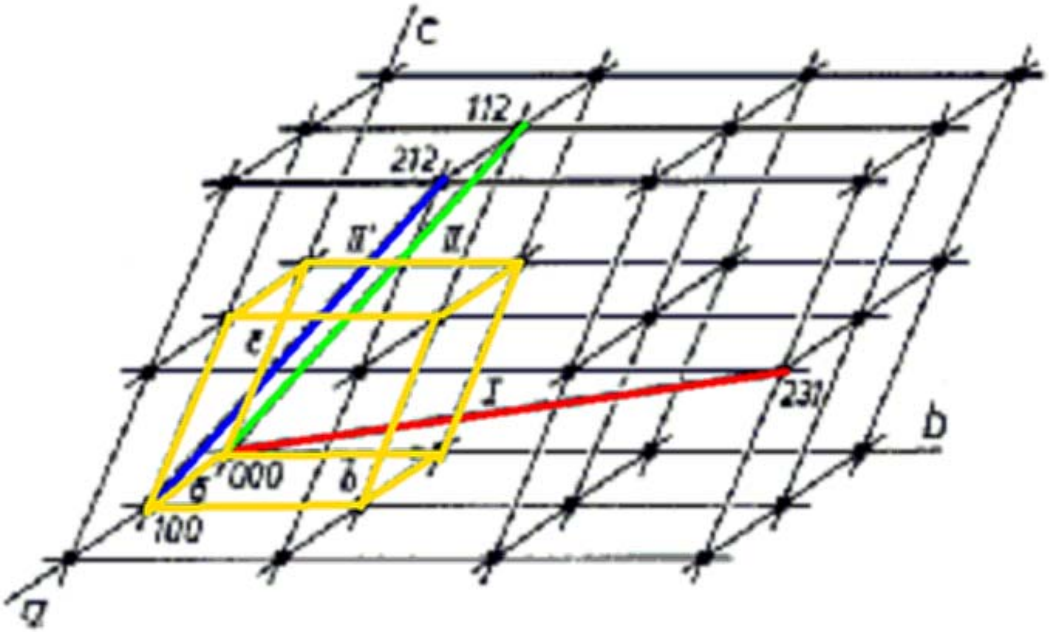
Beispiele: Koordinaten der Eckpunkte einer Elementarzelle: 000, 100, 010, 001, 110, 101, 011, 111.

Im Unterschied zu Gitterpunkten uvw werden Atomkoordinaten als Bruchteile der Gitterkonstanten angegeben. Damit haben sie Werte zwischen 0 und 1!



Gittergerade [uvw]:

Die Lage einer Geraden im Koordinatensystem wird durch zwei Punkte (Gitterpunkte) festgelegt. Jede Gittergerade läßt sich durch Parallelverschiebung durch den Ursprung legen. Der zweite Punkt gibt damit, in eckigen Klammern geschrieben, die Richtung einer Schar von parallelen Geraden an. Das Tripel [uvw] repräsentiert nicht nur die Gittergerade die 000 und uvw schneidet, sondern eine unendliche Schar zu ihr paralleler Gittergeraden, die den gleichen Translationsbetrag besitzen.



Rote Gittergerade I:

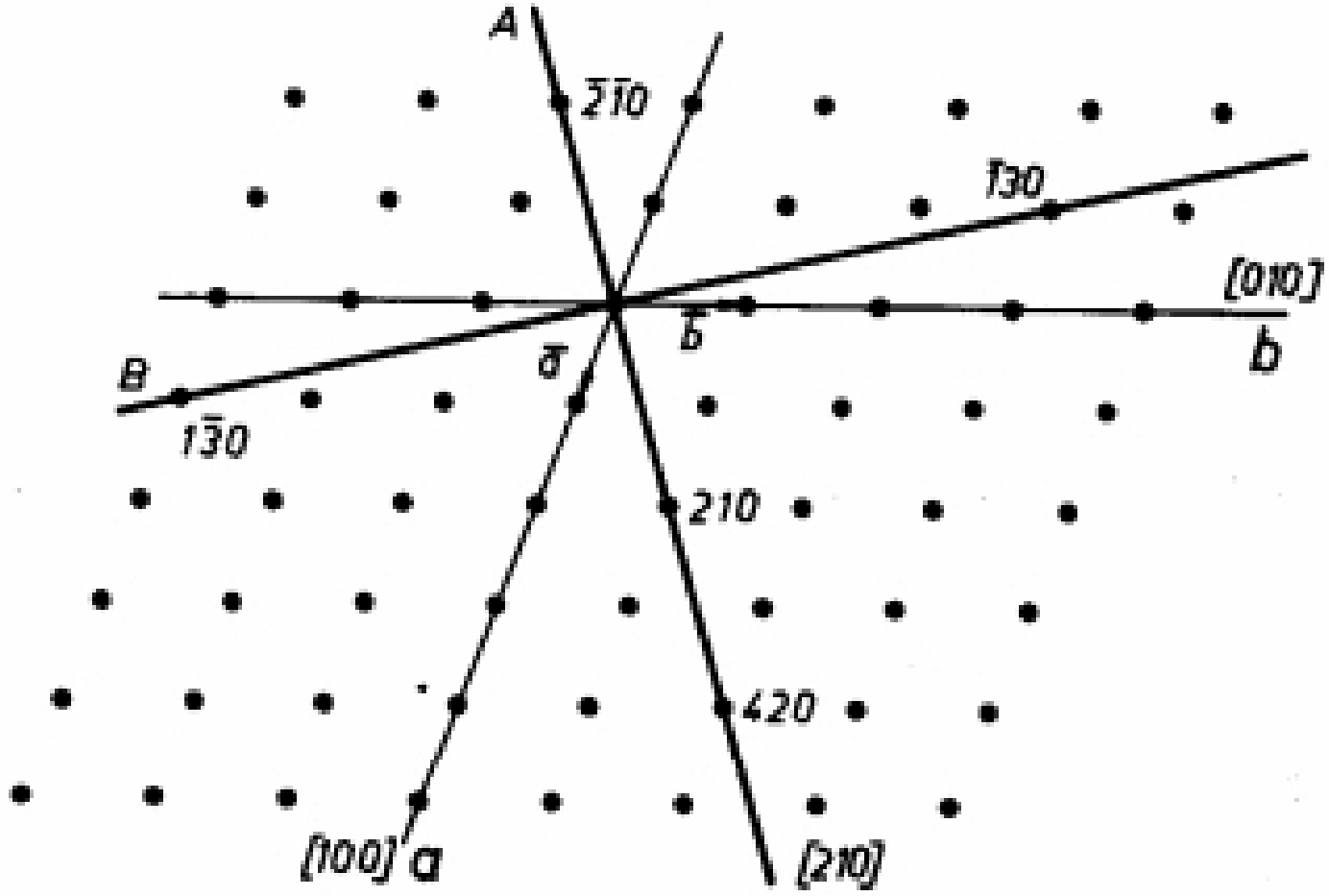
durch 0 0 0 und 2 3 1: [231]

Grüne Gittergerade II:

durch 0 0 0 und 1 1 2: [112]

Blaue Gittergerade II‘:

durch 1 0 0 und 2 1 2: [112] (!)


A
$\bar{2}\bar{1}0$
$\bar{1}30$
[010]
b
$\bar{b}$
B
$\bar{a}$
$1\bar{3}0$
210
420
[100] a
[210]

Gitterebenen und Millersche Indizes (hkl)

Mathematisch ist eine Ebene eindeutig durch 3 Punkte im Raum bestimmt.

Geschnitten werden die Achsen in den Koordinaten

a-Achse: m00

b-Achse: 0n0

c-Achse: 00p

m,n,p müssen im Gegensatz zu uvw nicht ganzzahlig sein!

Die direkten Koordinaten mnp heißen Weiß'sche Koeffizienten

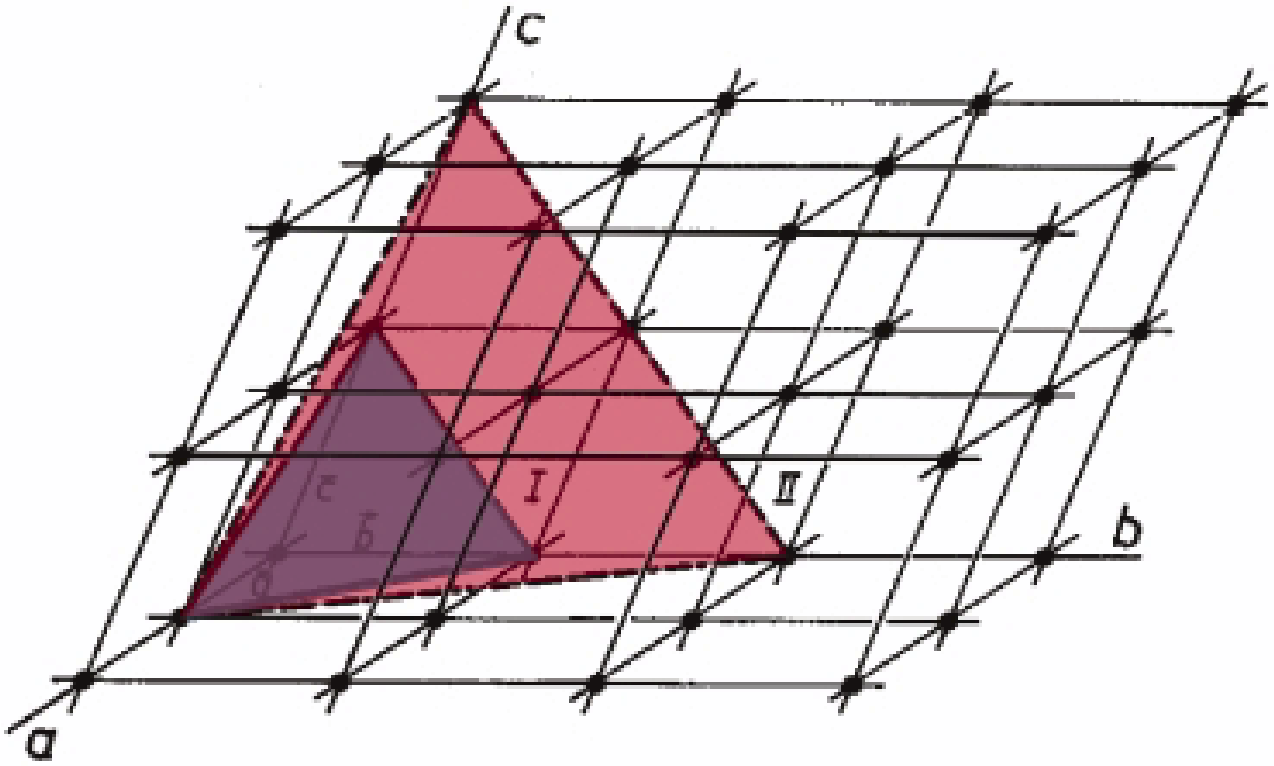
Häufiger werden die reziproken Werte verwendet:

a-Achse: h ~ 1/m

b-Achse: k ~ 1/n

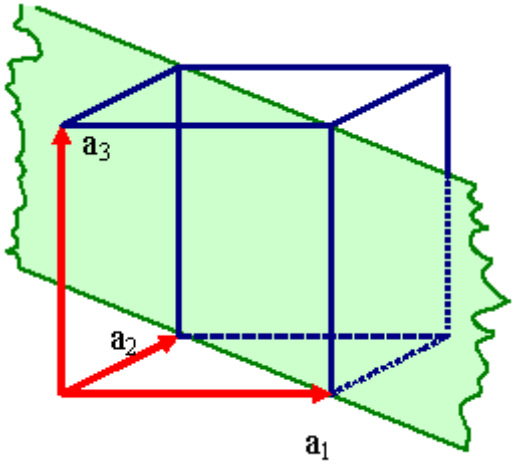
c-Achse: l ~ 1/p

Die Millerschen Indizes (hkl) sind die kleinsten ganzzahligen gemeinsamen Vielfache der reziproken Achsenabschnitte

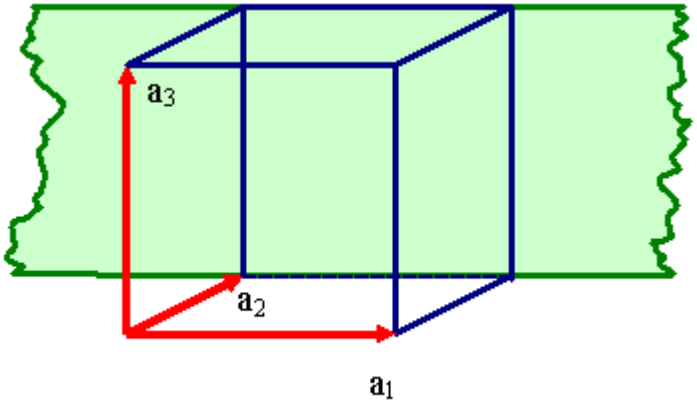


Animation

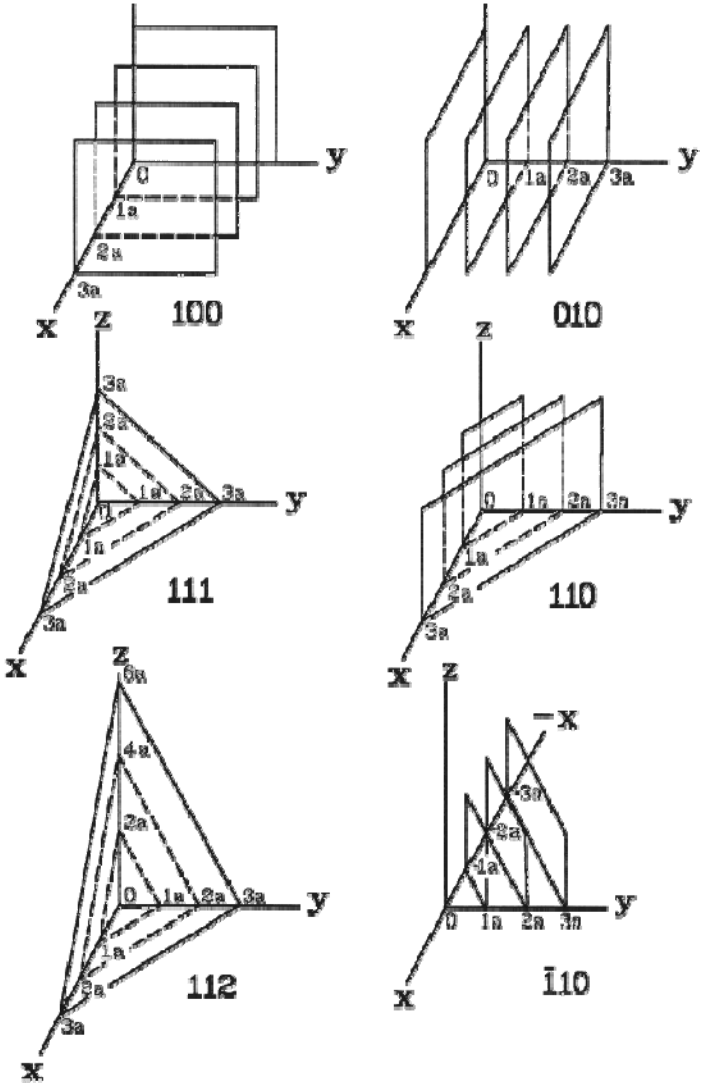
Ebene I schneidet die Achsen in m=1, n=1, p=1 => Weißsche Koeffizienten 111 => Kehrwerte und kleinste gemeinsame Vielfache sind 111 => Millersche Indizes sind (111). Ebene II schneidet in m=1, n=2, p=2 => Weißsche Koeffizienten 122 => Kehrwerte und kleinste gemeinsame Vielfache sind 1 1/2 1/2 => Millersche Indizes sind (211)



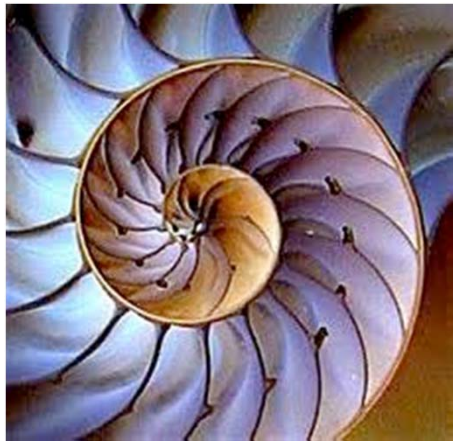
(110)



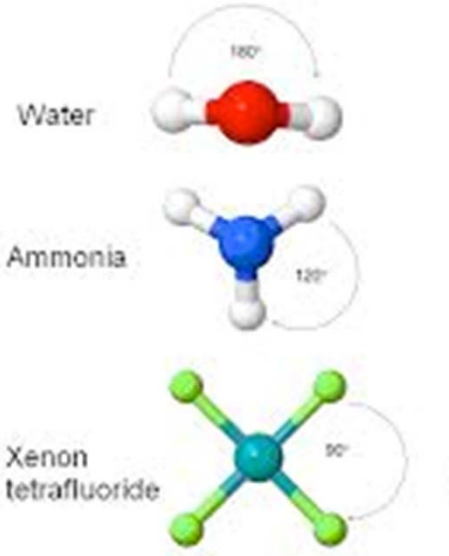
(010)

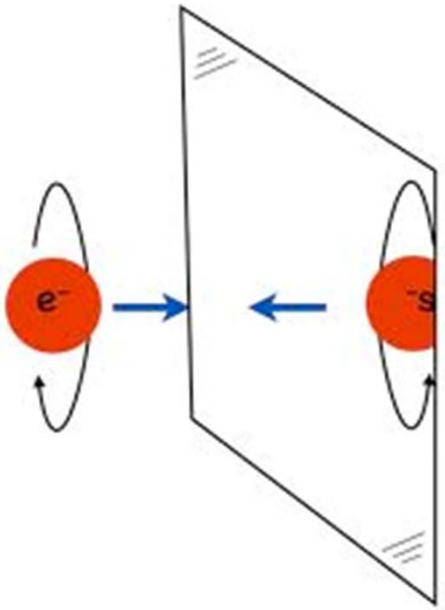

100
010
111
110
112
$\bar{1}10$

Symmetrie in Festkörpern



Mit dem geometrischen Begriff **Symmetrie** (altgriechisch συμμετρία *symmetria* „Ebenmaß, Gleichmaß“, aus σύν *syn* „zusammen“ und μέτρον *metron* „Maß“) bezeichnet man die Eigenschaft, dass ein geometrisches Objekt durch Bewegungen auf sich selbst abgebildet werden kann, also unverändert erscheint. Eine Umwandlung, die ein Objekt auf sich selbst abbildet, heißt *Symmetrieabbildung* oder **Symmetrieoperation**.


Water
Ammonia
Xenon tetrafluoride
C_2
C_3, C_3^2 or $2C_3$
C_4, C_4^2, C_4^3 or $3C_4$
Symmetry element is a line going into the paper, on the central atom.


e⁻

Symmetrie in Festkörpern
Symmetrieelemente, Punktsymmetrie, Kristallklassen

Symmetrielehre für Chemiker:

- **Strukturchemie ⇒ Beugungsmethoden**
- **Einteilung/Systematisierung von Festkörpern**
- **Schwingungsspektroskopie**
- **MO-Theorie ⇒ Elektronische Strukturen von Festkörpern, Bindungsverhältnisse, Erklärung physikalischer Eigenschaften**

Symmetrieelemente ⇔ Symmetrieoperationen

Symmetrieoperationen

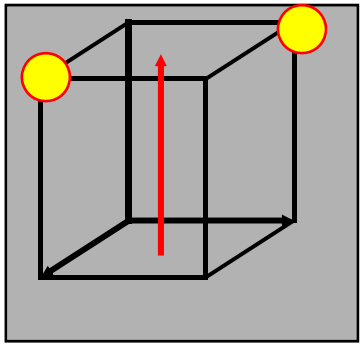
Gitterpunkt $\Rightarrow$ **transformierter Gitterpunkt**

Drehung (symmetrieequivalent)

$$\mathbf{r} = x\,\mathbf{a} + y\,\mathbf{b} + z\,\mathbf{c} \qquad \mathbf{r}' = x'\,\mathbf{a} + y'\,\mathbf{b} + z'\,\mathbf{c}$$

$$\mathbf{r}' = \mathbf{M}\,\mathbf{r}$$

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \mathbf{M} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}$$



Zwei Arten von Symmetrieelementen:

1) Ohne Translationskomponente (Punktgruppensymmetrieoperationen)

2) Symmetrieelemente mit Translationskomponente

1) Identität E

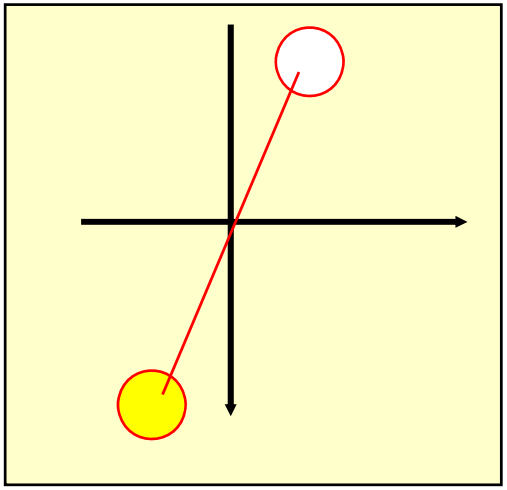
- **Inversionszentrum i ($\bar{1}$)**
- **Spiegelebene m**
- **Drehachsen 2, 3, 4, und 6-zählig (in der Kristallographie KEINE 5-, 7..-zählige Drehachsen (nicht kompatibel mit Translationssymmetrie!)**
- **Drehinversionsachsen (Kombination aus Drehung + Inversion)**
  $\bar{2}, \bar{3}, \bar{4}$, und $\bar{6}$

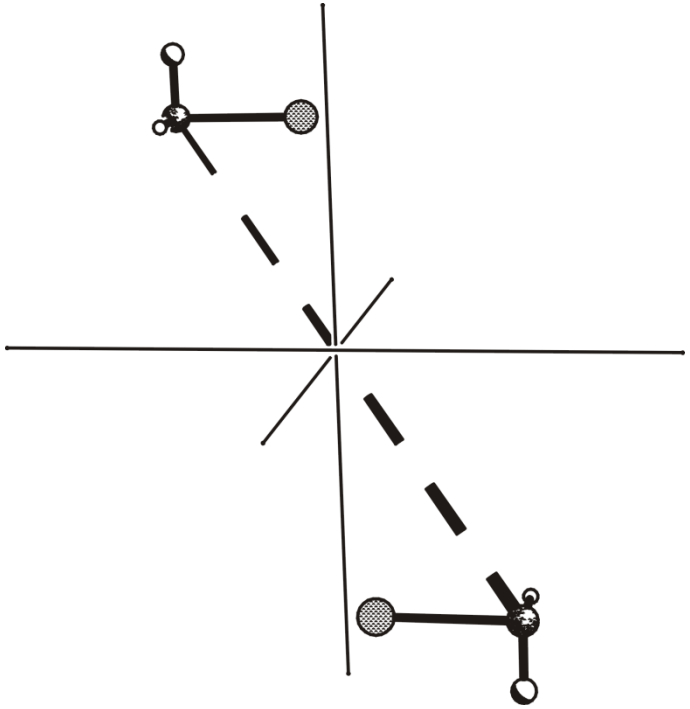
es gilt $\bar{2}$ = m

10 Punktgruppensymmetrieoperationen + 14 Bravais-Gitter

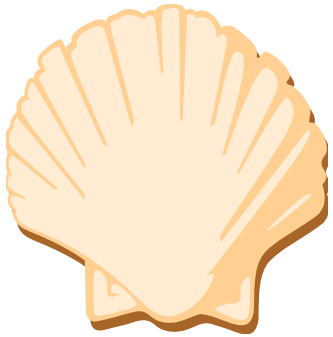
$\Rightarrow$ 32 Kristallklassen

Inversionszentrum $\bar{1}$

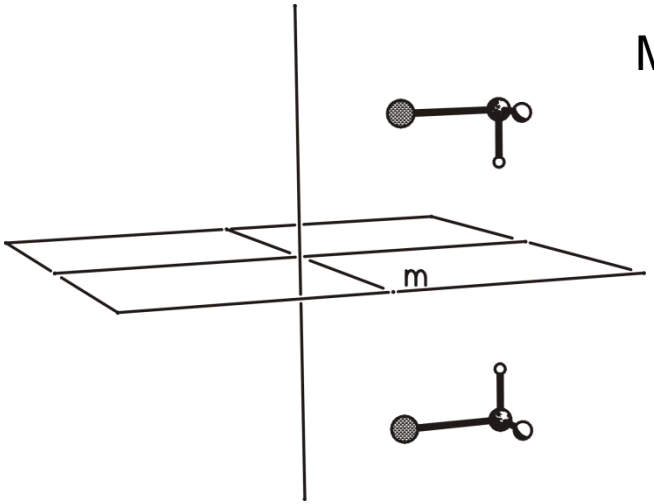


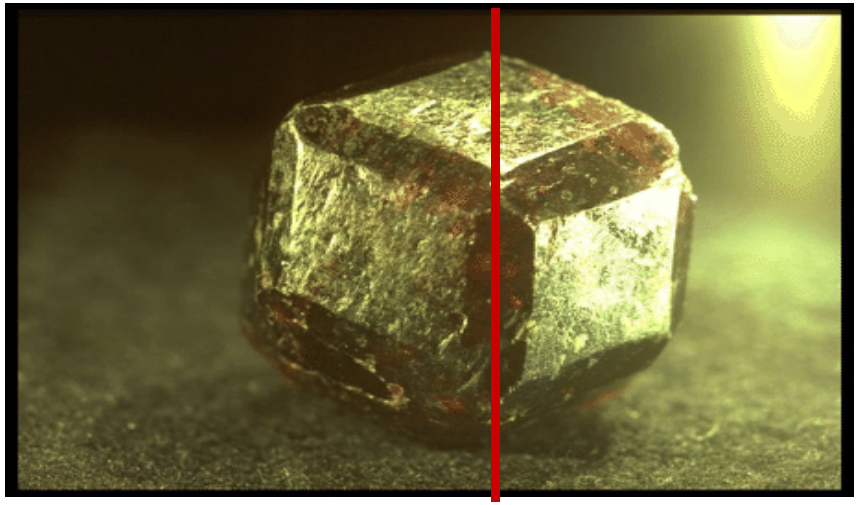


Spiegelebene m

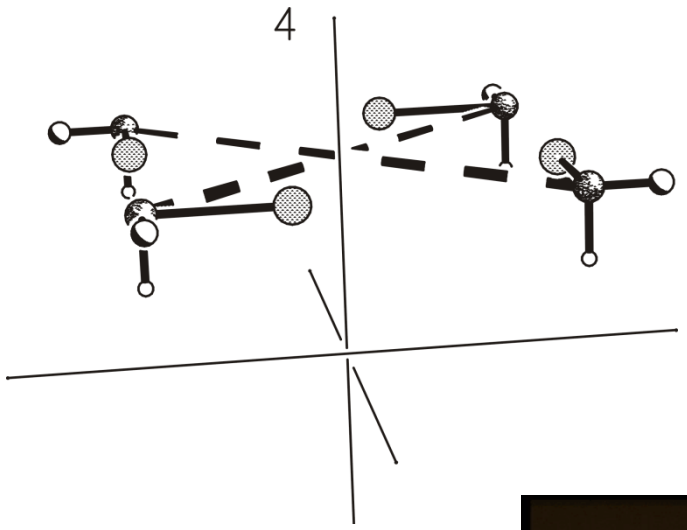


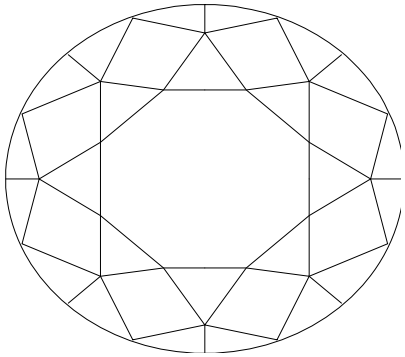
Muschel



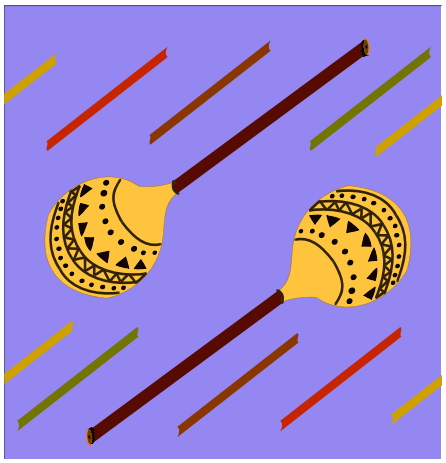


Drehachsen, 2-, 3-, 4- und 6-zählig (360°/n)

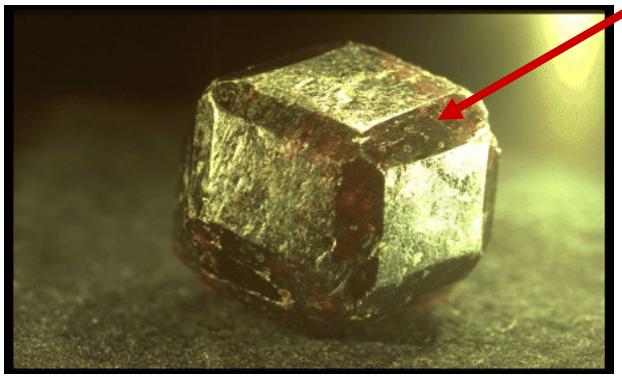




Edelsteinschliff



Afrikanisches Mosaik

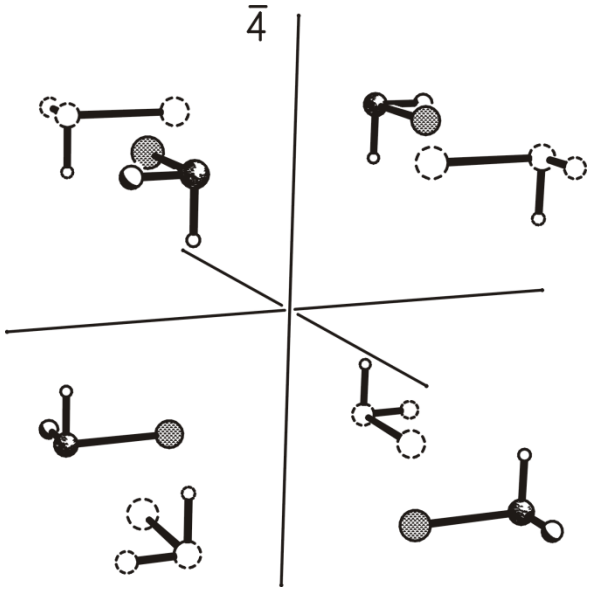


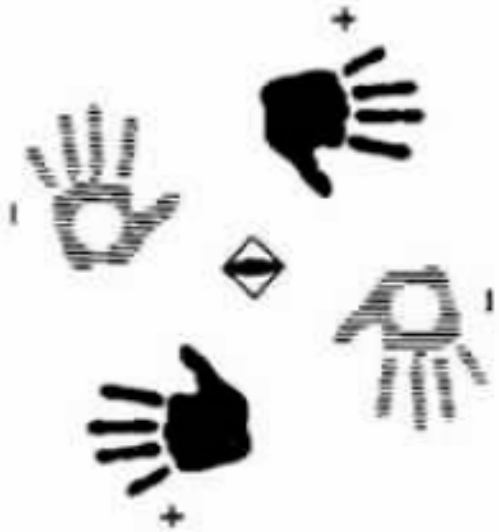
Almandin (Sammlung TU Clausthal-Z.)

Drehinversionsachsen $\bar{2}, \bar{3}, \bar{4}$, und $\bar{6}$

Drehinversionsachsen sind gekoppelte Symmetrieelemente aus Drehung + Inversion

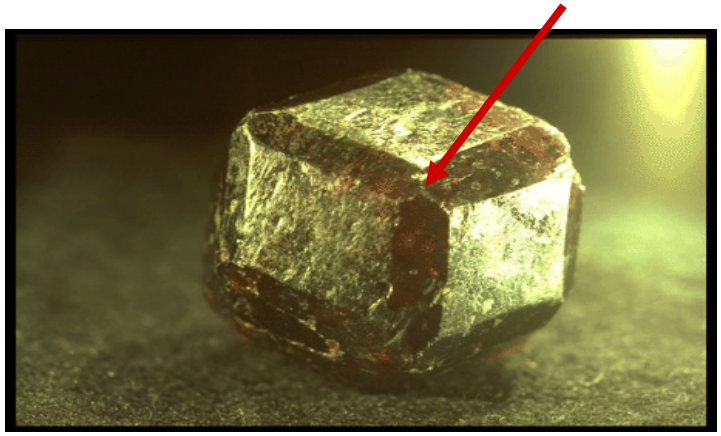
4-zählige Drehinversionsachsen



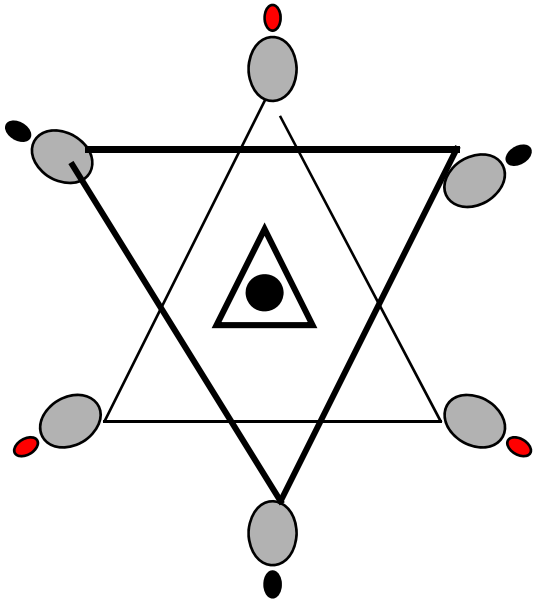


Drehinversionsachsen $\bar{2}, \bar{3}, \bar{4}$, und $\bar{6}$

3-zählige Drehinversionsachsen



Almandin ($Fe_3Al_2[SiO_4]_3$



unten

oben

Drehung und Translation sind eigentliche, kongruente Symmetrieoperationen I. Art.
(Sie bringen Objekte mit sich selbst zur Deckung.)

⇓

Drehinversionen sind uneigentliche, enantiomorphe Symmetrieoperationen II. Art.
(Sie überführen ein Objekt in sein Spiegelbild.)

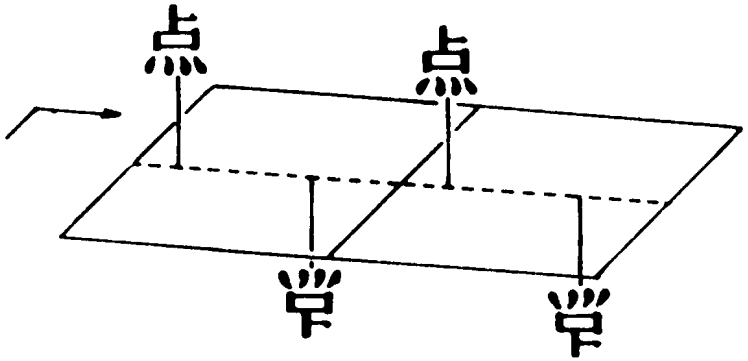
⇓

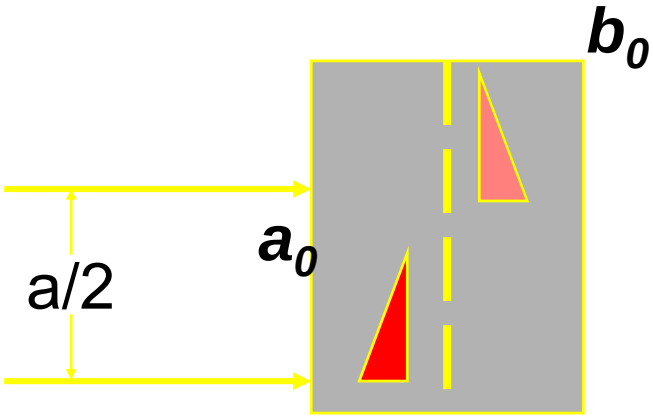
Man kann sie als Kopplung von Drehung und Inversion veranschaulichen.

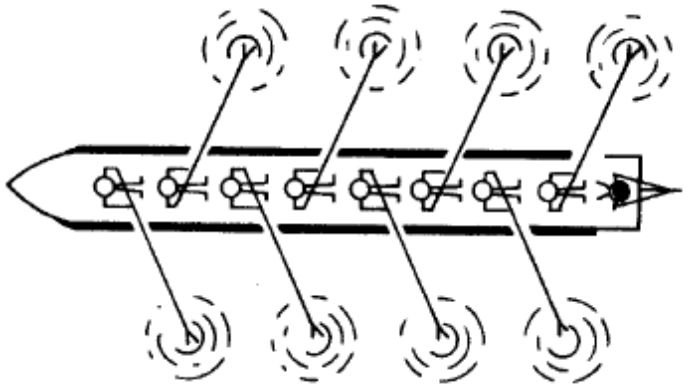
Symmetrieelemente mit Translationskomponente:

Gleitspiegelebenen und Schraubenachsen

1. Gleitspiegelebenen:





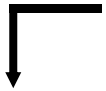


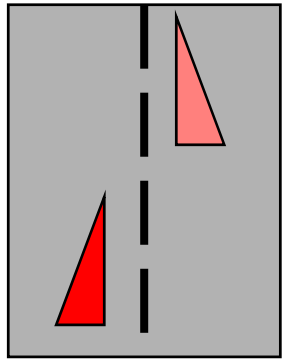
Gleitspiegelebene:

a in x,½, z

3 Gruppen von Gleitspiegelebenen

1) mit axialer Gleitkomponente (Gleit-/Translationsrichtung parallel zu einer Achse der Elementarzelle)

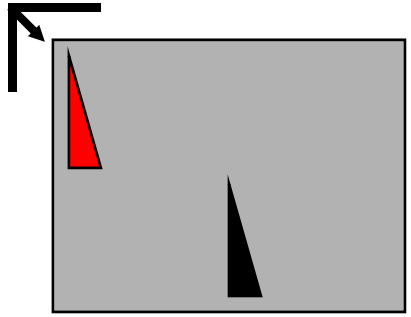
- **Symbol: a,b, c**
- **Gleitvektor ½ *a*, ½ *b*, ½ *c***
- **graphische Symbole:**
  - **----------** **(senkrecht Projektionsebene)**
  -  **(parallel Projektionsebene)**



2) mit diagonaler Gleitkomponente (Gleit-/Translationsrichtung parallel zu einer Flächendiagonalen)

Symbol: n

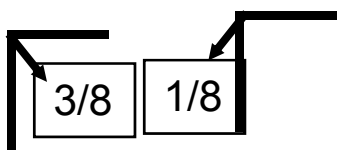
- **Gleitvektor ½ *(a+b)*, ½ *(a+c)*, ½ *(b+c)***
  ½ *(a+b+c)* [nur tetr. und kub.]
- **graphische Symbole:**
  - **(senkrecht Projektionsebene)**
  - **(parallel Projektionsebene)**



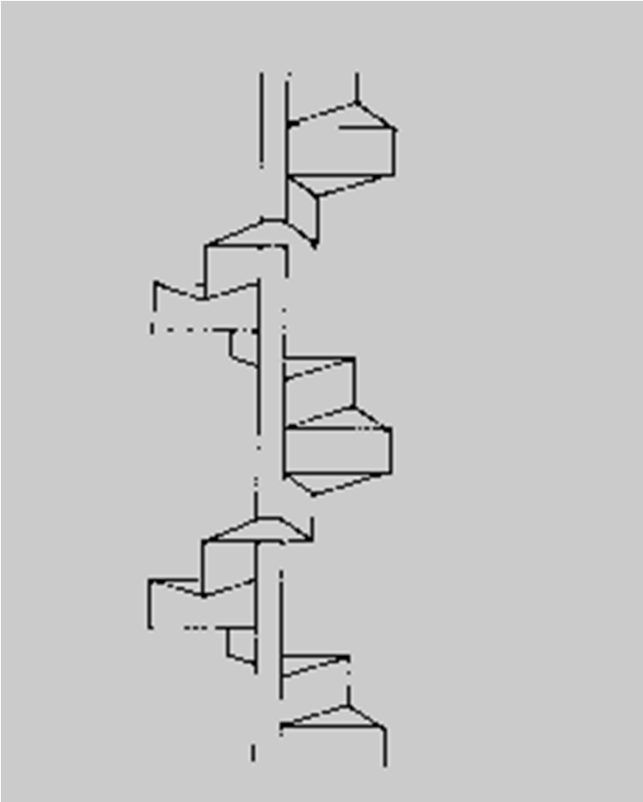
3) „Diamant“-Gleitspiegelung (Gleit-/Translationsrichtung parallel zu einer Raumdiagonalen)

Symbol: d

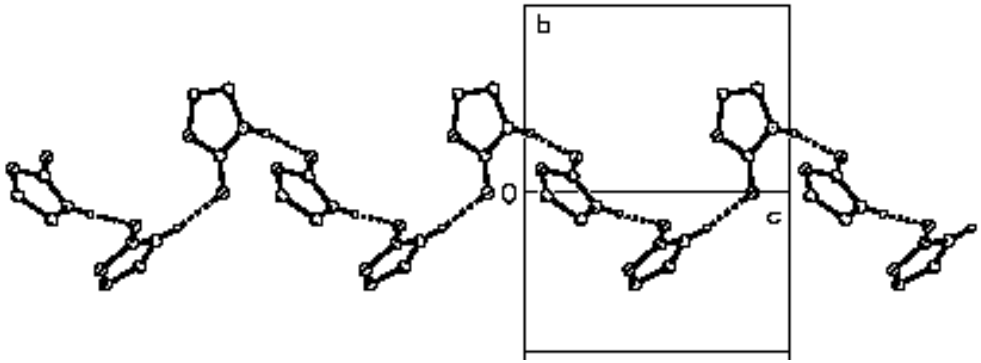
- **Gleitvektor: ¼ *(a±b)*, ¼ *(a ± c)*, ¼ *(b ± c)***
  ¼ *(a ± b ± c)* [nur tetr. und kub.]
- **graphische Symbole:**
  - **·(senkrecht Projektionsebene)**
  - **(parallel Projektionsebene)**



Schraubenachsen: Kombination von Drehung mit Translation: 2_1, 3_1, 3_2, 4_1....



6_1 Schraubenachse

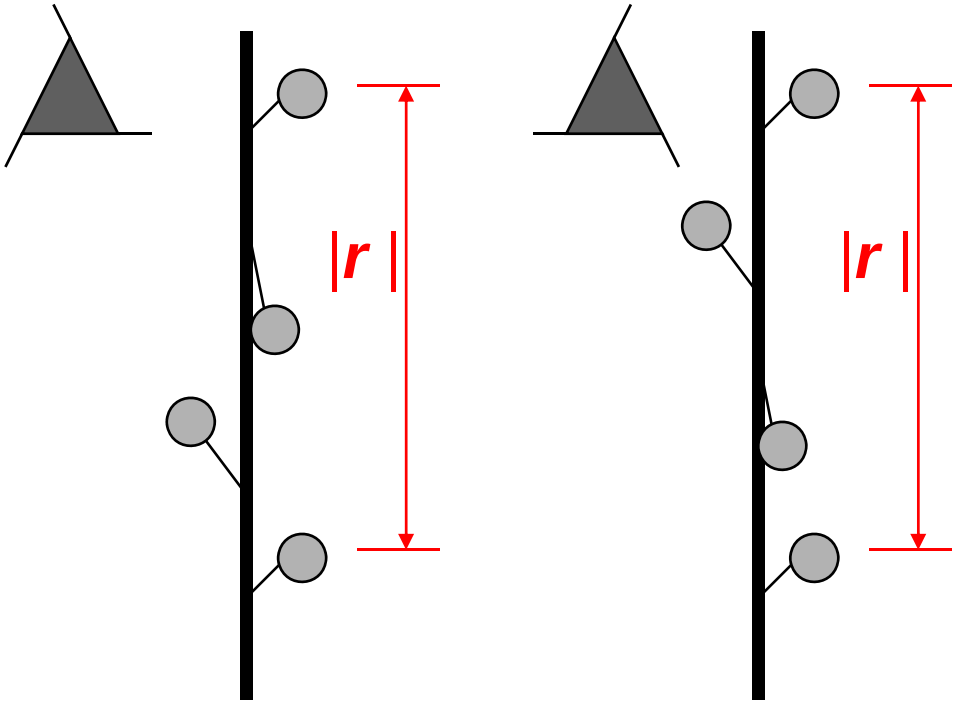


3_1 Schraubenachse parallel c

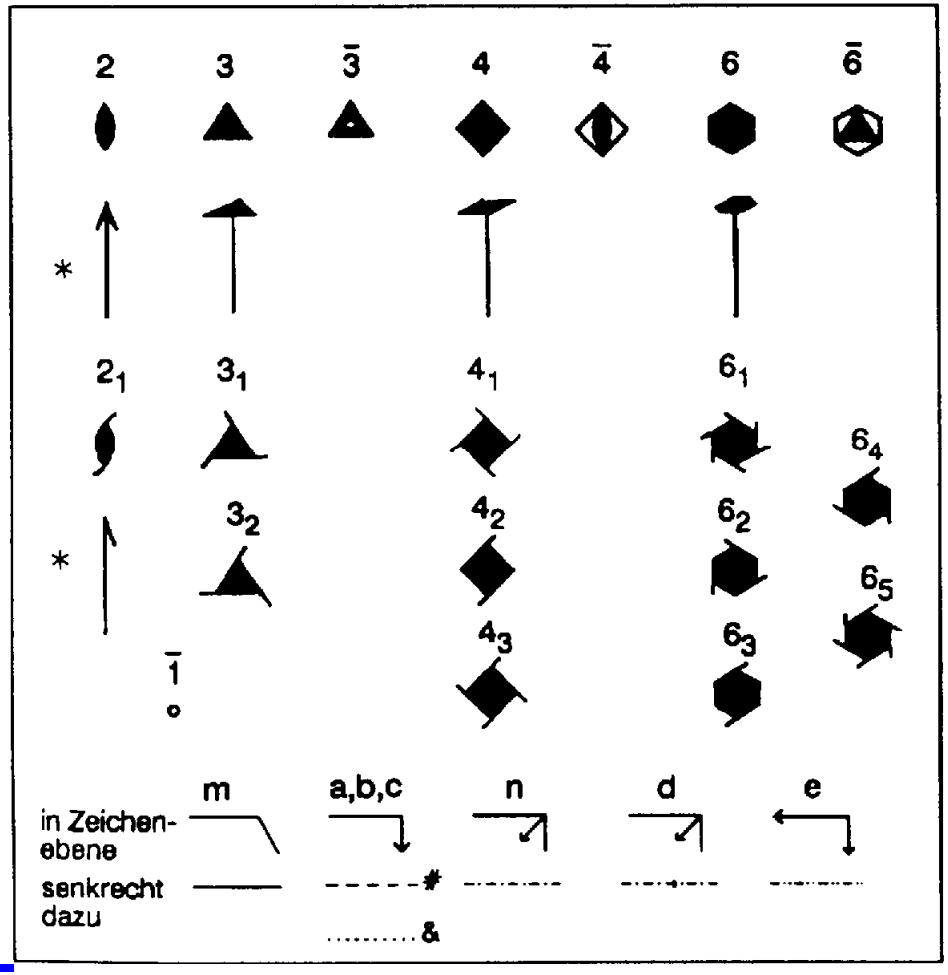
Dreizählige Schraubenachsen:

Drehwinkel: **120°**
Translation: **1/3 |*r* |** **oder** **2/3 |*r* |**
Symbol: **3_1** **oder** **3_2**

graphische Symbole:



Graphische Symbole für die Symmetrieelemente



Raumgruppen

- **Die Gesamtheit aller Symmetrieoperationen in einem Gitter (oder einer Kristallstruktur) nennt man Raumgruppe: Alle Kombinationsmöglichkeiten von Symmetrieelementen mit den Gittertypen: Es gibt insgesamt 230 Möglichkeiten (Raumgruppen)**

- **Eine Raumgruppe ist eine Gruppe von Symmetrieoperationen unter Einschluß der Gittertranslationen.**

- **Raumgruppensymbol:**
- **Bravais-Gitterzentrierung + erzeugende Symmetrieelemente**
- **z.B. $I\,4_1/amd$**

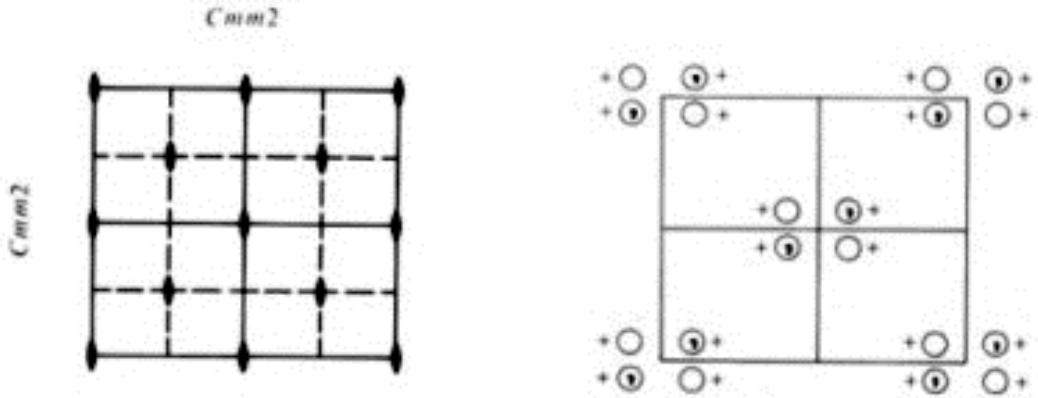
Blickrichtungen:

Kristallsystem	Reihenfolge der Blickrichtungen	Beispiele
Triklin	-	1
Monoklin	b	2, 2/m
Orthorhombisch	a, b ,c	mm2
Tetragonal	c, a, [110]	4, 4/mmm
Trigonal	c, a, [210]	3, 31m
Hexagonal	c, a, [210]	6/m
Kubisch	c, [111], [110]	23, m$\bar{3}$m

$Cmm2$ C_{2v}^{11} $mm2$ Orthorhombic

No. 35 $Cmm2$

Patterson symmetry $Cmmm$

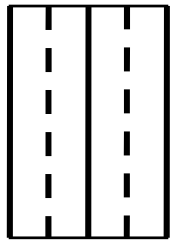
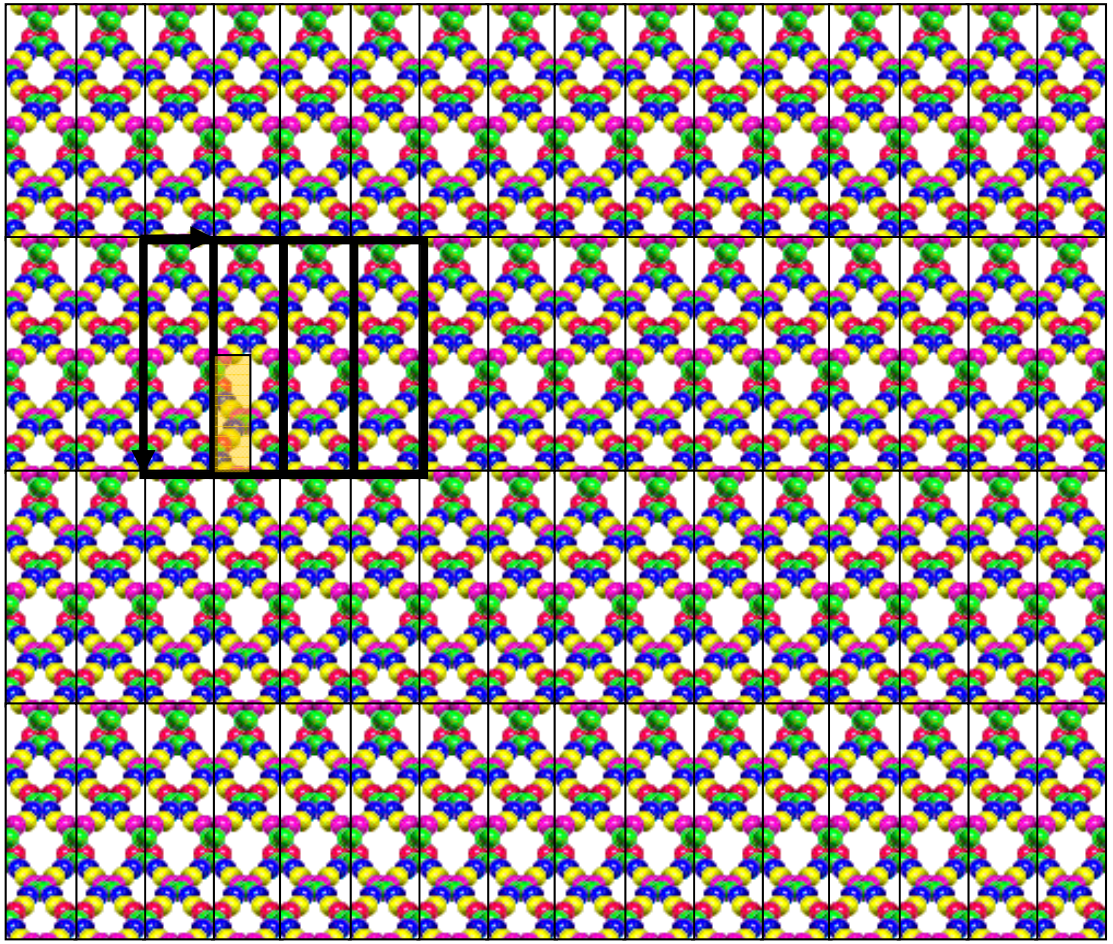


Positions

Multiplicity, Wyckoff letter, Site symmetry	Coordinates			
	(0,0,0)+	$(\frac{1}{2},\frac{1}{2},0)+$		
8 f 1	(1) x,y,z	(2) $\bar{x},\bar{y},z$	(3) $x,\bar{y},z$	(4) $\bar{x},y,z$

Beispiel einer 2-dimensionalen Raumgruppe (Ebenengruppe)

c m



Asymmetrische Einheit