PC V: Physikalische Chemie der Festkörper

WS 2009/10

1. **Einführung**

Kristallsymmetrie und physikalische Eigenschaften, Neumannsches Prinzip

2. **Thermodynamik fester Körper**

Phänomenologische Thermodynamik (Potentiale, Flüsse, Kräfte, Suszeptibilitäten), Thermodynamik des elastischen Festkörpers im elektrischen Feld, thermo-dynamische Behandlung von Phasenumwandlungen, Kritik der Ehrenfestschen Klassifikation

3. **Dielektrische Eigenschaften**

Polarisierbarkeit, Dipolmoment, induzierte Polarisation (inneres Feld, Clausius-Mosotti-Beziehung, Debye-Gleichung), Dispersion und Absorption (quasi-elastisch gebundenes Elektron, Debye-Relaxation, Orientierungs-, Atom- und elektronische Polarisation, dielektrische Spektroskopie, Kramers-Kronig-Relation), spontane Polarisation (Piezo-, Pyro- und Ferroelektrika, Landau-Theorie ferroelektrischer Phasenumwandlungen)

4. **Grenzflächeneigenschaften**

Thermodynamik der Grenzflächen, Oberflächenspannung, Kontaktwinkel und Benetzung, 2D-Oberflächenfilme, Adsorption an Oberflächen (Physi- und Chemisorption, Langmuir-, Freundlich- und BET-Isotherme, isostere Adsoptionsenthalpie)

*5. Festkörperelektrochemie: Phasengrenzen, Doppelschichten, Elektrokapilarität, Ionenleitung in Festelektrolyten, Impedanzspektroskopie, Protonenleitung, Brennstoffzellen

PC V: Physikalische Chemie der Festkörper

WS 2009/10

Literatur
- Lehrbücher der Physikalischen Chemie
- Ch. Kittel: Einführung in der Festkörperphysik (Oldenbourg) 1988
- ausgewählte PDFs

Fragen zu Vorlesung
- Michael Börsch

    email: m.boersch@physik.uni-stuttgart.de

Übungen (2 Gruppen) und Klausuren
- Nadia Kapernaum

    email: n.kapernaum@ipc.uni-stuttgart.de

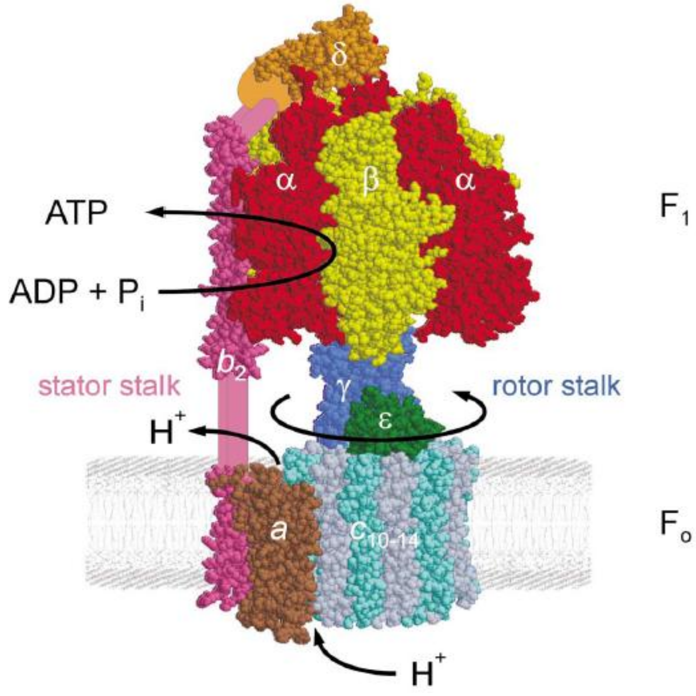
Klausur 1: vor Weihnachten
Klausur 2: Semesterende

Kein Festkörper

Proteine / Enzyme
- Kovalent bzw. nichtkovalent verbundene 3D Strukturen
- Selbstassemblierung
- nicht symmetrisch
- Konformationen und -dynamiken
- meist nicht synchronisierbar
- Katalyse chemischer Bindungsbildung
  "mechanochemistry"
- in Lipid- und / oder wäßriger Phase
- elektrischer und Ionentransport

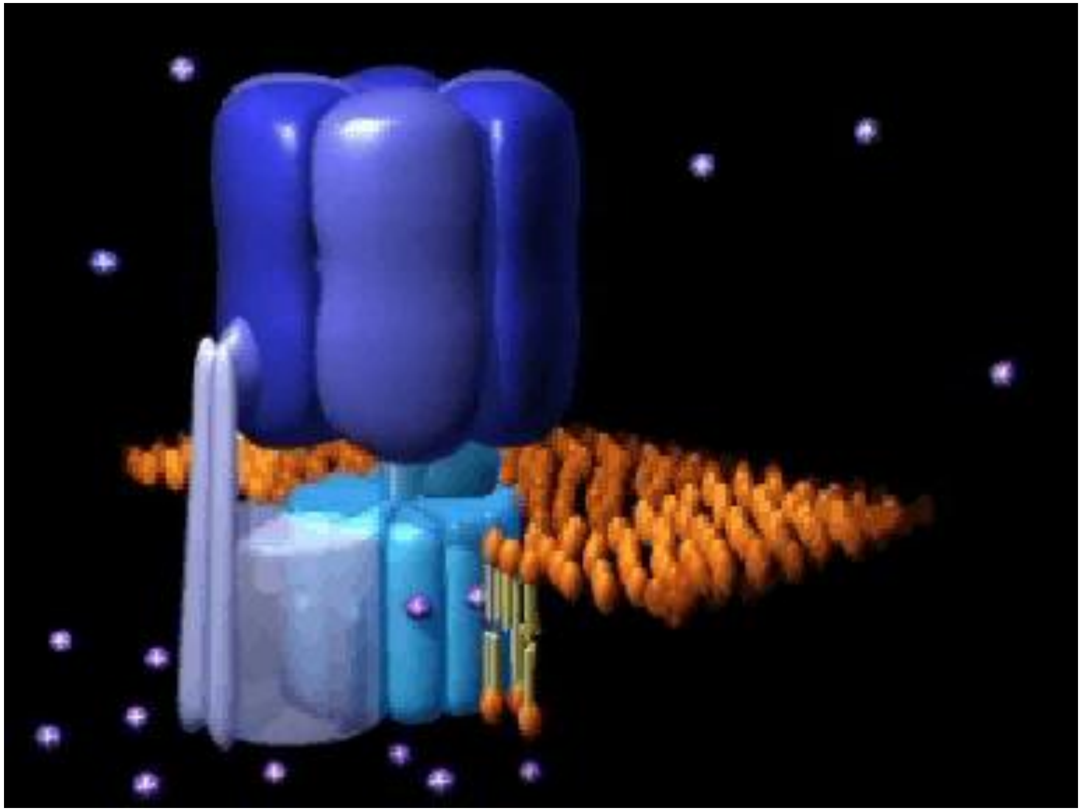
- Untersuchung als Einzelmoleküle

Beispiel: F_oF_1-ATP Synthase

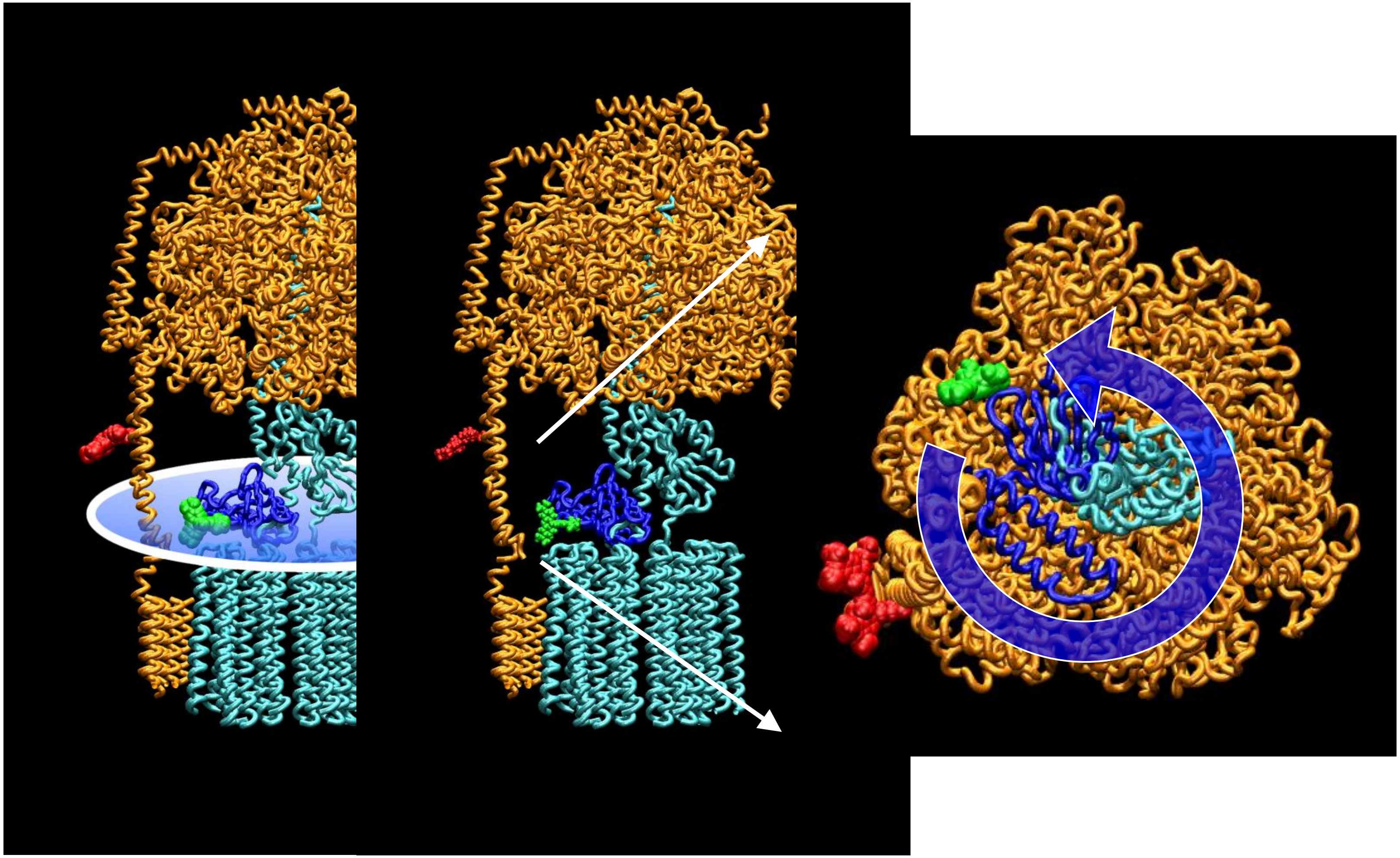


Kein Festkörper (2)

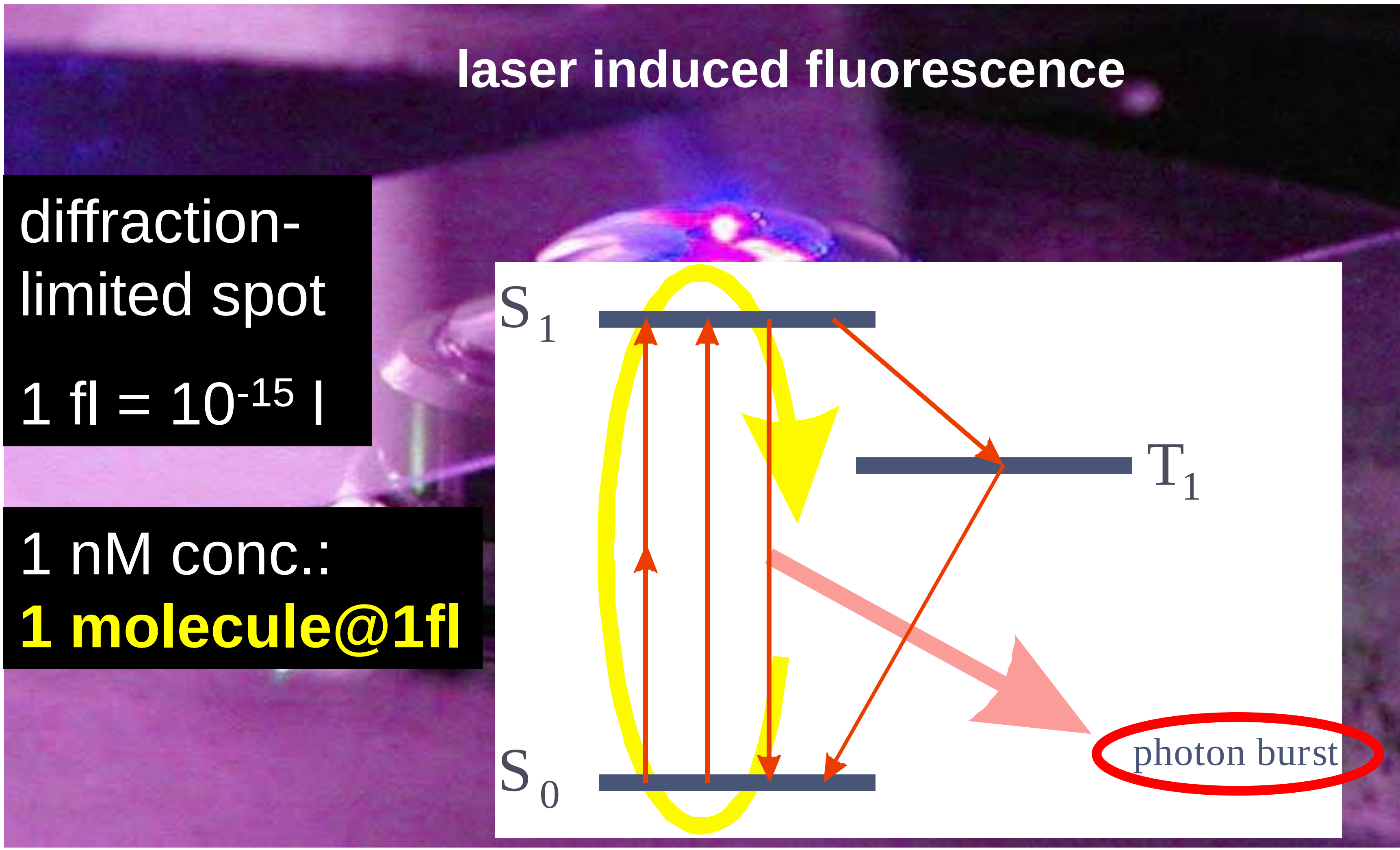
F_oF_1-ATP Synthase: $ADP + P_i \leftrightarrow ATP$



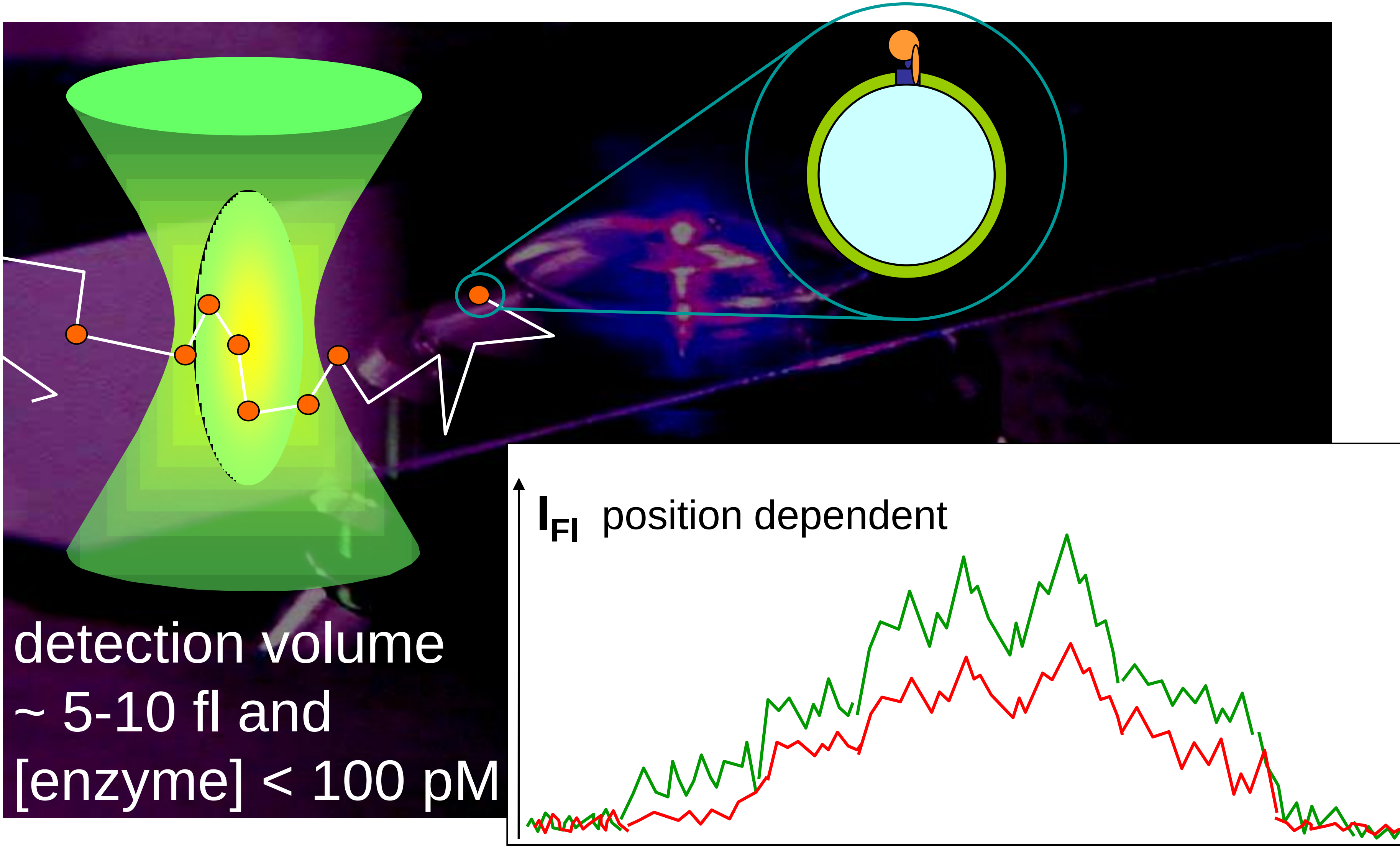
Kein Festkörper (3)

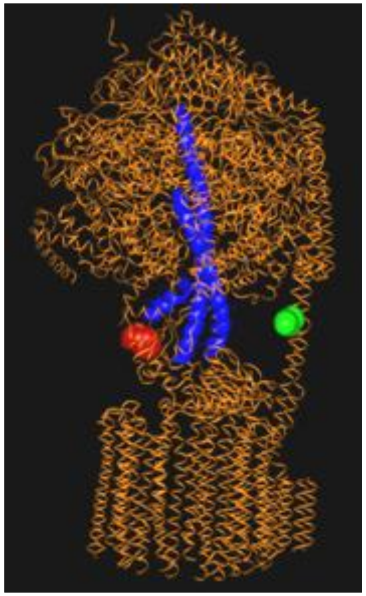


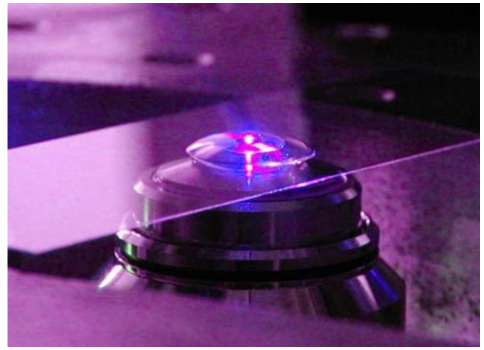
Kein Festkörper (4)



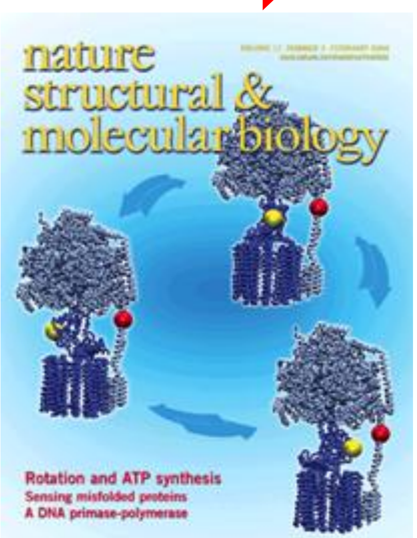
Kein Festkörper (5)

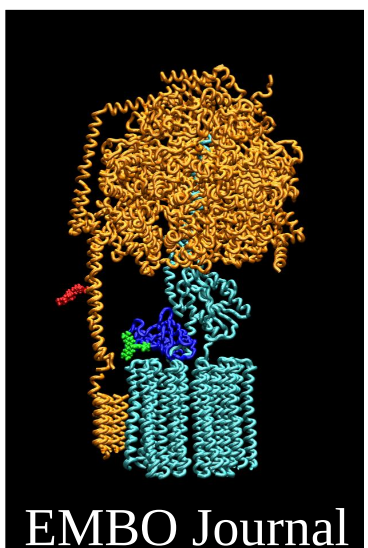


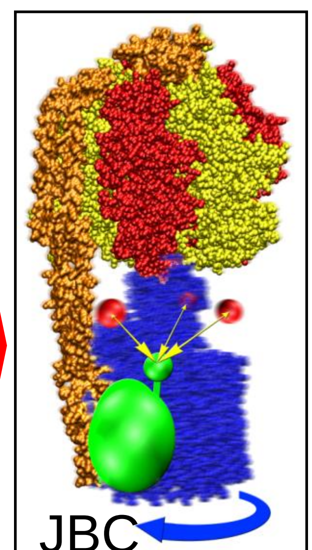


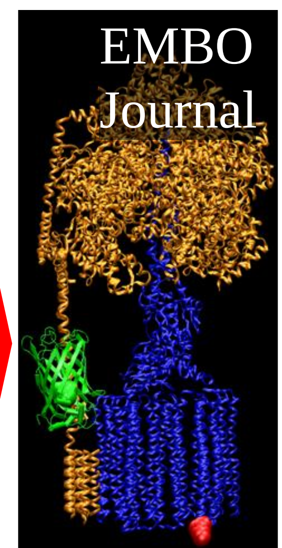


FRET @ F_oF_1-ATP synthase

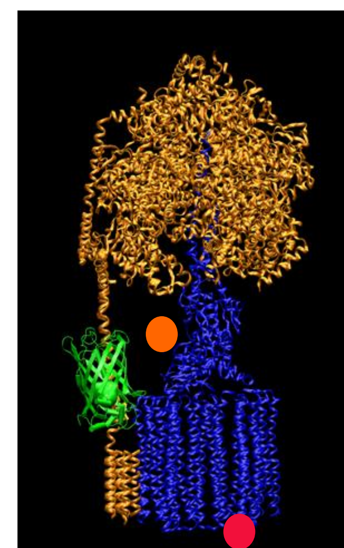








triple FRET
@ 2 motors



PC der Festkörper

1.1 Kristallsymmetrie

- amorph (Polymere, Gläser)
- kristallin: regelmäßiger 3D-periodischer Aufbau (+ charakteristische Defekte)

    - Kristallsymmetrie

    - Anisotropie und Symmetrie physikalischer Eigenschaften

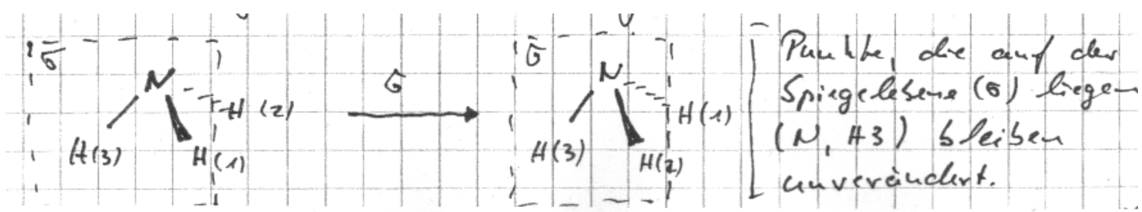
Definition des Symmetriebegriffs (H. Weyl):
"Symmetrisch ist ein Objekt (Molekül, Kristall, Physikalisches Gesetz, ...) wenn man es transformieren kann (spiegeln, drehen, ...) und im Ergebnis dasselbe erhält, womit man begonnen hat."

PC der Festkörper

- Symmetrie:
Invarianz (eines Objekts) bezüglich bestimmter Transformationen ("Symmetrieoperationen").

- Symmetrieoperationen:
Längen- und winkeltreue Transformation, die eine mit dem ursprünglichen Objekt identische (ununterscheidbare) Abbildung liefert.

- Symmetrieelement:
Menge der Punkte, die bei der Symmetrieoperation ihre Lage im Raum nicht ändert.



PC der Festkörper

- 7 verschiedene Symmetrieoperationen /-elemente:

elementare Symmetrieoperationen:

Identität	E	
Drehung	C_n	in Kristallen n=2,3,4,6 (Raumerfüllung)
Spiegelung	σ	
Inversion	i	

zusammengesetzte Symmetrieoperationen:

Drehspiegelung	$\underline{S_n}$
Gleitspiegelung	$\underline{\sigma}$
Schraubung	C_n

PC der Festkörper

- 7 verschiedene Symmetrieoperationen /-elemente:

E, C_n, σ, i und S_n : Punksymmetrieoperationen,
da mindestens ein Punkt (Kristallschwerpunkt) raumfest bleibt

$\overline{\sigma}$, $\overline{C}_n$: Raumsymmetrieoperationen,
da zusätzlich zur Punktsymmetrie eine Verschiebung im Raum erforderlich ist (Translation)

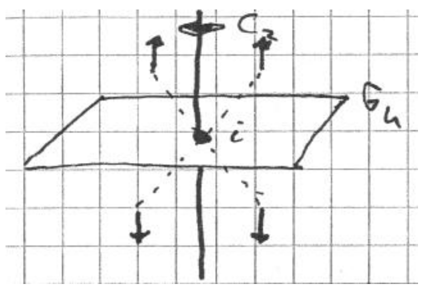
Punktgruppe: Kombination aller Punktsymmetrieoperationen eines Objekts
32 kristallographische Punktgruppen
"Kristallklassen" [Hessel 1830]

Raumgruppe: Kombination aus Punktgruppe und Translationssymmetrie-operationen
230 kristallographische Raumgruppen
[Fedorov 1889, Schönflies 1891]

PC der Festkörper

Anmerkungen:

1) Nur bestimmte Kombinationen von Symmetrieelementen sind möglich
Bsp: Kombination von σ_n und C_2 liefert stets auch ein Symmetriezentrum i:



2) Aufeinanderfolgende Ausführung zweier Symmetrieoperationen einer Gruppe liefert stets wieder eine Symmetrieoperation der Gruppe
(→ mathematischer Gruppenbegriff der "Abgeschlossenheit")

PC der Festkörper

1.2 Kristallsymmetrie und physikalische Eigenschaften

Franz Neumann (Königsberg 1833) formuliert das erste Symmetrieprinzip der modernen Physik:

"Die Symmetrieelemente jeder physikalischen Eigenschaft müssen alle Symmetrieelemente der Punktgruppe des Kristalls einschließen."

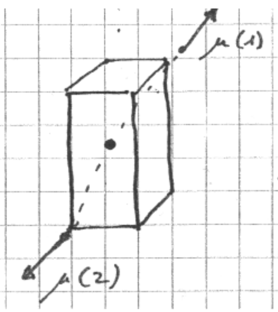
Menge der Punktsymmetrie-elemente des Kristalls $\quad |K \subseteq |P \quad$ Menge der Symmetrieelemente einer physikalischen Eigenschaft der Kristalls

Anmerkungen:
1) Nur Punktsymmetrie, da physikalische Eigenschaften translationsinvariant.
2) Physikalische Eigenschaft darf höhere Symmetrie als die Kristallstruktur aufweisen.

PC der Festkörper

Beispiele:

1) Zentrosymmetrische Kristalle können keine spontane elektrische Polarisation (Pyro-, Ferroelektrizität) besitzen



$$\vec{\mu}(1) \xrightarrow{i} \vec{\mu}(2) = -\vec{\mu}(1)$$

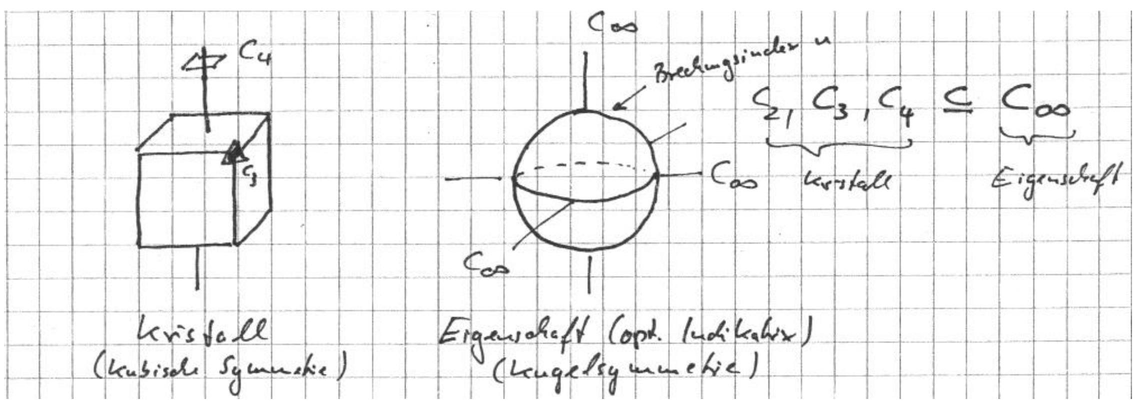
$$\vec{P}_s = \frac{1}{V} \cdot \sum \vec{\mu}_i \equiv 0 \text{ für alle zentrosymm. Kristalle}$$

PC der Festkörper

Beispiele:

1) Zentrosymmetrische Kristalle können keine spontane elektrische Polarisation (Pyro-, Ferroelektrizität) besitzen

2) Optische Isotropie kubischer Kristalle



3) Der thermische Ausdehnungskoeffizient eines kubischen Kristalls ist in alle Richtungen gleich, sonst würde der Kristall beim Erwärmen seine kubische Symmetrie (a = b = c) verlieren.

Referenz: J.F.Nye: "Physical Properties of Crystalls", Clarendon(Oxford)1985

Table 2: The generating matrices of the 32 point groups (crystal classes). After Koptsik[13]

Crystal system	Class symbol: International	Class symbol: Schoenflies	Generating matrices	No. of symmetry elements	The choice of x_1, x_2, x_3 crystal physical axes in relation to the symmetry axes
Triclinic	1	C_1	M_0	1	
	$\bar{1}$	$S_2=C_i$	M_1	2	
Monoclinic	2	C_2	M_2	2	
	m	$C_{1h}=C_s$	M_3	2	$x_3 \parallel 2$ or $\bar{2}$
	$2/m$	C_{2h}	M_2, M_3	4	
Orthorhombic	222	$V=D_2$	M_4, M_2	4	$x_1 \parallel 2$ or $\bar{2}$
	$mm2$	C_{2v}	M_5, M_2	4	$x_2 \parallel 2$ or $\bar{2}$
	mmm	$V_h=D_{2h}$	M_5, M_6, M_3	8	$x_3 \parallel 2$
Tetragonal	4	C_4	M_7	4	
	$\bar{4}$	S_4	M_8	4	
	422	D_4	M_7, M_4	8	$x_1 \parallel 2$ or $\bar{2}$
	$4/m$	C_{4h}	M_7, M_3	8	$x_2 \parallel 2$ or $\bar{2}$
	$4mm$	C_{4v}	M_7, M_5	8	$x_3 \parallel 4$ or $\bar{4}$
	$\bar{4}2m$	$V_d=D_{2d}$	M_8, M_4	8	
	$4/mmm$	D_{4h}	M_7, M_3, M_5	16	
Trigonal	3	C_3	M_9	3	
	$\bar{3}$	$S_6=C_{3i}$	M_{10}	6	$x_1 \parallel 2$ or $\bar{2}$
	32	D_3	M_9, M_4	6	$x_1 \perp 2$ or $\bar{2}$
	$3m$	C_{3v}	M_9, M_5	6	$x_3 \parallel 3$ or $\bar{3}$
	$\bar{3}m$	D_{3d}	M_{10}, M_5	12	
Hexagonal	6	C_6	M_{11}	6	
	$\bar{6}$	C_{3h}	M_{12}	6	
	$\bar{6}m2$	D_{3h}	M_{12}, M_5	12	$x_1 \parallel 2$ or $\bar{2}$
	622	D_6	M_{11}, M_4	12	$x_1 \perp 2$ or $\bar{2}$
	$6/m$	C_{6h}	M_{11}, M_3	12	$x_3 \parallel 6$ or $\bar{6}$
	$6/mm$	C_{6v}	M_{11}, M_5	12	
	$6/mmm$	D_{6h}	M_{11}, M_5, M_3	24	
Cubic	23	T	M_{13}, M_2	12	$x_1 \parallel 2$
	$m3$	T_h	M_{14}, M_2	24	$x_2 \parallel 2, x_3 \parallel 2$
	432	O	M_{13}, M_7	24	$x_1 \parallel 4$ or $\bar{4}$
	$\bar{4}3m$	T_d	M_{13}, M_8	24	$x_2 \parallel 4$ or $\bar{4}$
	$m3m$	O_h	M_{14}, M_7	48	$x_3 \parallel 4$ or $\bar{4}$

Table 3: Generating matrices

		$M_1 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	identity
$M_1 = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$	inversion	$M_8 = \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$	fourfold inversion -rotation about x_3 axis
$M_2 = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	twofold rotation about x_3 axis	$M_9 = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	threefold rotation about x_3 axis
$M_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$	reflection in x_1x_2 plane	$M_{10} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$	threefold inversion -rotation about x_3 axis
$M_4 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$	twofold rotation about x_1 axis	$M_{11} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	sixfold rotation about x_3 axis
$M_5 = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	reflection in x_2x_3 plane	$M_{12} = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$	sixfold inversion -rotation about x_3 axis
$M_6 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	reflection in x_1x_3 plane	$M_{13} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$	threefold rotation about [111] direction
$M_7 = \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	fourfold rotation about x_3 axis	$M_{14} = \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ -1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	threefold inversion -rotation about [111] direction