

[Folie: Festkörper - Kristallsysteme]  
- Gleitspiegelung, Schraubung

22.06.18

FK - Schwingungen (Fortsetzung)

Raumgruppe: 32 Punktgruppen  
+ 3 zusätzliche SD: Translation, Gleitspiegelung, Schraubung  
→ 230 Raumgruppen [Folie: Festkörper - Site Symmetrie]

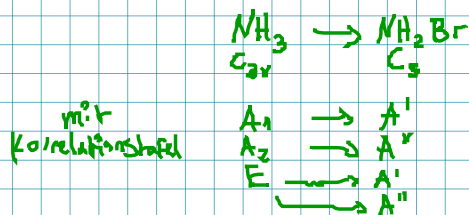
Schwingungsanalyse. Basis: primitive EZ

$$z' = \frac{z}{nhkz} \quad \text{mit } z = \text{Anzahl Moleküle in kristallographischer Zelle}$$

z.B. P (primativ)  $z=1 \rightarrow z'=1$

F  $z=4 \rightarrow z'=1$  [Folie: Elementarzelle Fluorit]

Untergruppe: enthält einige (aber nicht alle) SE



Schwingungen (Symmetrie): Bsp.  $CeO_2$  Raumgruppe 225

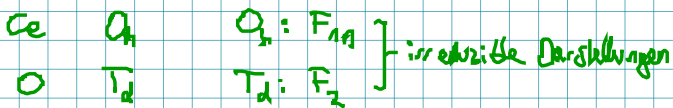
$$Fm\bar{3}m, O_h^5$$

→ Position der Atome?

$$\rightarrow z'=1$$

Ansatz nach Halford - König

↳ Symmetrie der Atome



[Folie: Korrelationsstafel]

$$O_h: F_{1g} \rightarrow F_{1g} (3)$$

$$T_d: F_2 \rightarrow \begin{matrix} F_{1g} (3) \\ F_{2g} (3) \end{matrix}$$

9 Schwingungen ✓

[Folie: Festkörper - Kristallsysteme]  
 - Gleitspiegelung, Schraubung

22.06.18

Fk - Schwingungen (Fortsetzung)

Raumgruppe: 32 Punktgruppen  
 + 3 zusätzliche SO: Translation, Gleitspiegelung, Schraubung  
 → 230 Raumgruppen [Folie: Festkörper - Site Symmetrie]

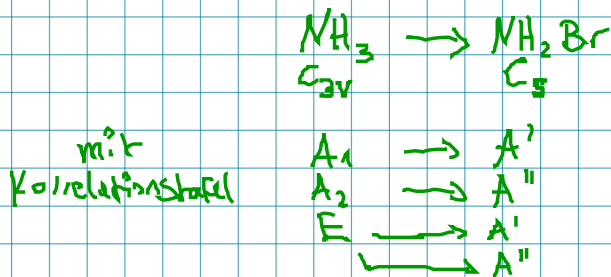
Schwingungsanalyse: Basis: primitive EZ

$$z' = \frac{z}{\text{WZG}} \quad \text{mit } z = \text{Anzahl Moleküle in kristallographischer Zelle}$$

z.B. P (primativ)  $z=1 \rightarrow z'=1$

F  $z=4 \rightarrow z'=1$  [Folie: Elementarzelle Fluorit]

Untergruppe: enthält einige (aber nicht alle) SE



Schwingungen (Symmetrie): Bsp.  $\text{CeO}_2$  Raumgruppe 225

$$Fm\bar{3}m, O_h^5$$

→ Position der Atome?

$$\rightarrow z' = 1$$

Ansatz nach Halford - Honig



[Folie: Korrelationsstafel]

$$O_h: F_{1g} \rightarrow F_{1g} (3)$$

$$T_d: F_2 \rightarrow \begin{matrix} F_{1g} (3) \\ F_{2g} (3) \end{matrix}$$

9 Schwingungen ✓

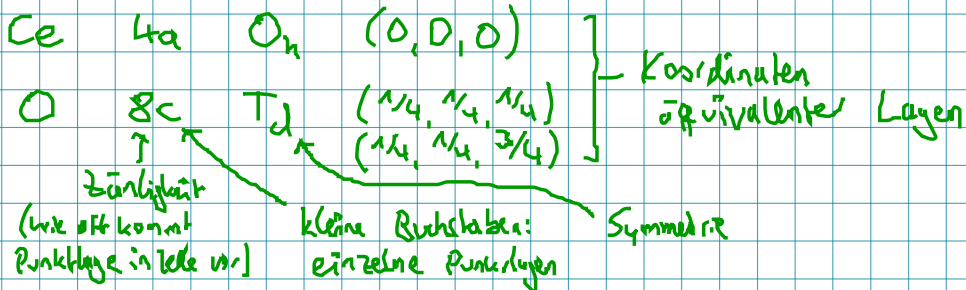
$$\rightarrow \Gamma_{\text{vib}} = 2 F_{1g} \oplus F_{2g}$$

IR-aktiv Raman-Aktiv

[Quelle: Raman-Spektrum  $\text{CeO}_2$ ]

[Website: Bilbao Crystallographic server]

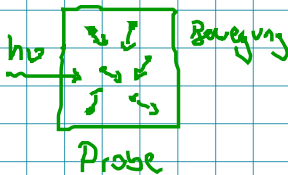
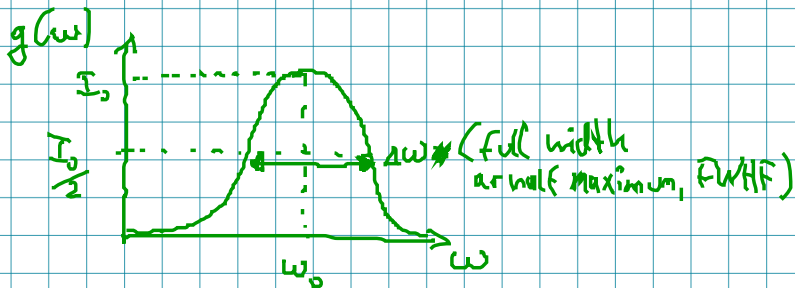
Wyckoff-Positionen (Punktlagen)  $\rightarrow$  aus Literatur



[Pingo]

## 7. Spektrellinien

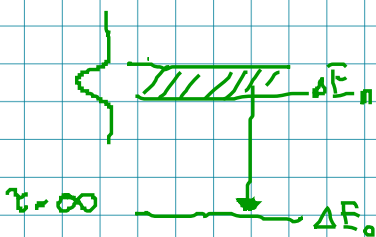
### 7.1 Grundlagen



### Linienverbreiterung

homogen: Wahrsch. für Abs/Em bei  $\nu$  für alle Moleküle gleich  
 inhomogen: — || — nicht gleich

### 7.2 Natürliche Linienbreite



Heisenberg:  $\Delta E_1 \tau \geq \hbar$

Unschärfe d. Energie im Grundzustand?  
 $\tau = \infty \rightarrow \Delta E_0 = 0$

$$\Delta E_n = \hbar \Delta \omega \rightarrow \Delta \omega = \frac{\Delta E_n}{\hbar} = \frac{1}{\tau_{\text{spontan}}} = A = \Delta \omega \quad \text{natürliche Linienbreite}$$

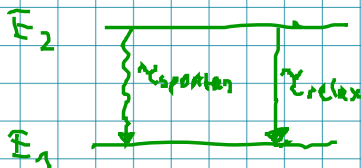
(Einstein-Koeffizient)

↳ homogene Linienverbreiterung

Linienprofil: Lorentz-Funktion

$$g(\omega) \propto \frac{\Delta \omega / 2}{(\Delta \omega / 2)^2 + (\omega - \omega_0)^2}$$

### 7.3 Stoßverbreiterung



Deaktivierung durch inelastische Stöße

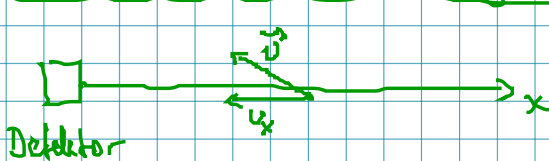
$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_{\text{spontan}}} + \frac{1}{\tau_{\text{relax}}}$$

↳ homogene Linienverbreiterung

$u_x$ : mittl. Relativgeschw.

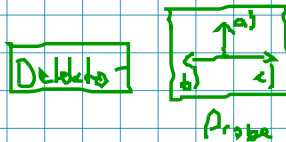
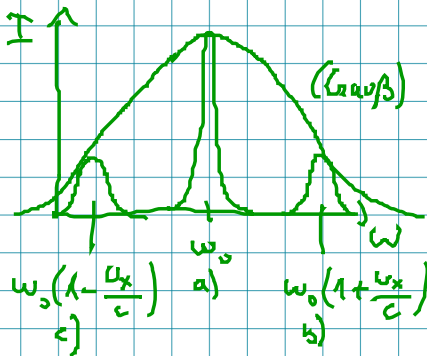
$$\frac{1}{\tau_{\text{relax}}} = A' = \sigma N_V u = \sigma \frac{p}{k_B T} \sqrt{\frac{2 k_B T}{\pi \mu}} \propto p \cdot T^{-1/2}$$

### 7.4 Dopplerverbreiterung



$$\omega = \omega_0 \left(1 + \frac{u}{c}\right)$$

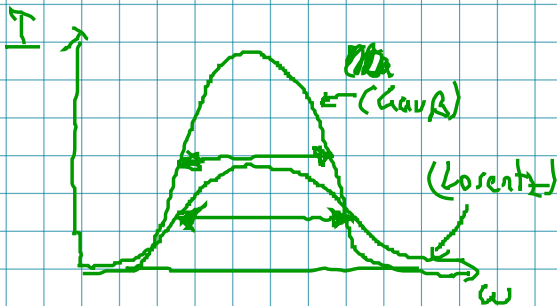
↳ inhomogene Linienverbreiterung



(Linienprofil: Gauß-Fkt  $\rightarrow \frac{2(\omega - \omega_0)^2}{c^2 \omega_0^2}$ )

$$g(\omega) \propto \left(\frac{M}{2\pi RT}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{1}{2} \frac{M u_x^2}{RT}\right)$$

→ eq. Maxwell-Boltzmann 1D-Geschw.-Verteilung



[Folge: Spektrellinien]