

# 3. Bindungen im Festkörper

## 3.1. Grundlagen

### 3.1.1. Übersicht

Die Struktur eines Festkörpers ergibt sich aus der Wechselwirkung zwischen den darin enthaltenen Gitterbausteinen, also den Atomen, Ionen oder Molekülen. Für die in Kapitel 2 besprochenen Gittertypen spielen zunächst nur relative Distanzen eine Rolle. Die Größe einer Einheitszelle wird hingegen direkt von der Wechselwirkung zwischen den Bauteilen des Gitters bestimmt: Man kann den Abstand bestimmen indem man die Abstandsabhängigkeit der Wechselwirkungsenergie berechnet und deren Minimum als Funktion des Abstandes bestimmt.

Die Bestandteile eines Festkörpers können auf unterschiedliche Art zusammengehalten werden. Es ist meist nützlich, als Bestandteile Moleküle oder Atomrümpfe und Valenzelektronen zu betrachten. Die Energie, die man benötigt, um einen Kristall in seine neutralen Bestandteile (Atome oder Moleküle) zu zerlegen, wird als Bindungsenergie bezeichnet. In einer klassischen Näherung kann man die Bindungsenergie von Festkörpern diskutieren indem man abstoßende Wechselwirkungen zwischen positiv geladenen Atomrümpfen und zwischen Valenzelektronen betrachtet, welche eine Vergrößerung der Abstände bewirken, sowie anziehende Wechselwirkungen zwischen Valenzelektronen mit Atomrümpfen. Das Wechselspiel zwischen den unterschiedlichen Abstands- und Richtungsabhängigkeiten ergibt die beobachtete Gleichgewichtsstruktur. Ein vollständiges Verständnis setzt jedoch quantenmechanische Betrachtungen voraus.

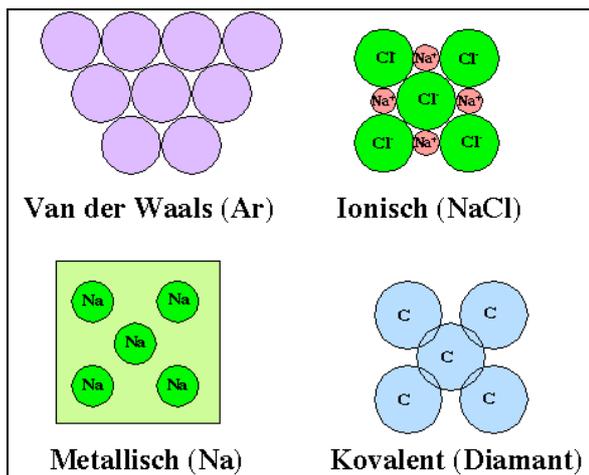
Die angesprochenen Wechselwirkungen können sich auf qualitativ sehr unterschiedliche Weise bemerkbar machen. Als erste Klassifizierung unterscheidet man durch die Unterscheidung von fünf Bindungstypen

- kovalente Bindung
- ionische Bindung
- van der Waals B.
- metallische Bindung
- Wasserstoffbrücken

Typ	Beispiel	Gitterkonstante/Å	Bindungsenergie / kJ/Mol	Konstituenten
ionisch	NaCl	2.8	750	Na <sup>+</sup> , Cl <sup>-</sup>
kovalent	Diamant		710	C
metallisch	Na	4.28	110	Na
van der Waals	CH <sub>4</sub>		10	CH <sub>4</sub>
Wasserstoffbrücken	H <sub>2</sub> O		50	H <sub>2</sub> O

Ionische und kovalente Bindungen ergeben die größten Bindungsenergien und damit die starrsten Festkörper.

Grob vereinfacht kann man sich vorstellen, dass im Falle der Van der Waals Bindung die neutralen Bestandteile (z.B. Argon im Festkörper) sich gerade berühren und durch schwache Kräfte aneinander gehalten werden. Bei der ionischen Bindung sind die Bestandteile entgegengesetzt geladen. Bei der metallischen Bindung sind die Atomrümpfe in ein „Bad“ aus freien Elektronen eingelagert, welche sie zusammenhält. Im Falle der kovalenten Bindung existiert ein verstärkter Überlapp zwischen den Elektronen der einzelnen Atome, welcher zu einer starken, gerichteten Bindung führt.



Obwohl wir hier unterschiedliche Bindungstypen vergleichen sind die Übergänge zwischen den Typen fließend. Man spricht deshalb z.B. davon, dass in einem bestimmten Kristall der Charakter der Bindungen überwiegend kovalent oder überwiegend ionisch sei. Die Van der Waals Wechselwirkung tritt immer auf.

Die Stärke des Zusammenhaltes kann quantitativ auf verschieden Art charakterisiert werden. Je nach Bindungstyp spricht man von der Bindungsenergie oder der Gitterenergie, welche dem Kristall zugeführt werden muss, um ihn in Atome oder Moleküle zu zerlegen, welche durch unendlich große Distanz getrennt sind.

### Bindungsenergien

Angegeben ist die Energie pro Atom, die benötigt wird, um aus einem Festkörper bei 0 K und 1 atm freie, neutrale Atome in ihrem Grundzustand zu bilden. Die Daten wurden von Prof. Leo Brewer in der Einheit kcal pro mol angegeben, nach dem LBL-Report 3720 vom 4. Mai 1977.

Li 158 1.63 37.7	Be 320 3.32 76.5											B 561 5.81 134	C 711 7.37 170.	N 474 4.92 113.4	O 251 2.60 60.03	F 81.0 0.84 19.37	Ne 1.92 0.020 0.46																												
Na 107 1.113 25.67	Mg 145. 1.51 34.7	← kJ/mol → ← eV/atom → ← kcal/mol →										Al 327. 3.39 78.1	Si 446 4.63 106.7	P 331. 3.43 79.16	S 275. 2.85 65.75	Cl 135 1.40 32.2	Ar 7.74 0.080 1.85																												
K 90.1 0.934 21.54	Ca 178 1.84 42.5	Sc 376 3.90 89.9	Ti 468 4.85 111.8	V 512 5.31 122.4	Cr 395 4.10 94.5	Mn 282 2.92 67.4	Fe 413 4.28 98.7	Co 424 4.39 101.3	Ni 428 4.44 102.4	Cu 336 3.49 80.4	Zn 130 1.35 31.04	Ga 271 2.81 64.8	Ge 372 3.85 88.8	As 285.3 2.96 68.2	Se 237 2.46 56.7	Br 118 1.22 28.18	Kr 11.2 0.116 2.68																												
Rb 82.2 0.852 19.64	Sr 166 1.72 39.7	Y 422. 4.37 100.8	Zr 603. 6.25 144.2	Nb 730. 7.57 174.5	Mo 658. 6.82 157.2	Tc 661. 6.85 158.	Ru 650. 6.74 155.4	Rh 554. 5.75 132.5	Pd 376. 3.89 89.8	Ag 284. 2.95 68.0	Cd 112. 1.16 26.73	In 243. 2.52 58.1	Sn 303. 3.14 72.4	Sb 265. 2.75 63.4	Te 211. 2.19 50.34	I 107. 1.11 25.62	Xe 15.9 0.16 3.80																												
Cs 77.6 0.804 18.54	Ba 183. 1.90 43.7	La 431. 4.47 103.1	Hf 621. 6.44 148.4	Ta 782. 8.10 186.9	W 859. 8.90 205.2	Re 775. 8.03 185.2	Os 788. 8.17 188.4	Ir 670. 6.94 160.1	Pt 564. 5.84 134.7	Au 368. 3.81 87.96	Hg 65. 0.67 15.5	Tl 182. 1.88 43.4	Pb 196. 2.03 46.78	Bi 210. 2.18 50.2	Po 144. 1.50 34.5	At -	Rn 19.5 0.202 4.66																												
Fr -	Ra 160 1.66 38.2	Ac 410 4.25 98.	<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse; text-align: center;"> <tr> <td>Ce 417. 4.32 99.7</td> <td>Pr 357 3.70 85.3</td> <td>Nd 328 3.40 78.5</td> <td>Pm -</td> <td>Sm 206 2.14 49.3</td> <td>Eu 179 1.86 42.8</td> <td>Gd 400 4.14 95.5</td> <td>Tb 391. 4.05 93.4</td> <td>Dy 294 3.04 70.2</td> <td>Ho 302. 3.14 72.3</td> <td>Er 317 3.29 75.8</td> <td>Tm 233. 2.42 55.8</td> <td>Yb 154 1.60 37.1</td> <td>Lu 428. 4.43 102.2</td> </tr> <tr> <td>Th 598. 6.20 142.9</td> <td>Pa -</td> <td>U 536 5.55 128.</td> <td>Np 456 4.73 109.</td> <td>Pu 347 3.60 83.0</td> <td>Am 264 2.73 63</td> <td>Cm 385 3.99 92.1</td> <td>Bk -</td> <td>Cf -</td> <td>Es -</td> <td>Fm -</td> <td>Md -</td> <td>No -</td> <td>Lr -</td> </tr> </table>															Ce 417. 4.32 99.7	Pr 357 3.70 85.3	Nd 328 3.40 78.5	Pm -	Sm 206 2.14 49.3	Eu 179 1.86 42.8	Gd 400 4.14 95.5	Tb 391. 4.05 93.4	Dy 294 3.04 70.2	Ho 302. 3.14 72.3	Er 317 3.29 75.8	Tm 233. 2.42 55.8	Yb 154 1.60 37.1	Lu 428. 4.43 102.2	Th 598. 6.20 142.9	Pa -	U 536 5.55 128.	Np 456 4.73 109.	Pu 347 3.60 83.0	Am 264 2.73 63	Cm 385 3.99 92.1	Bk -	Cf -	Es -	Fm -	Md -	No -	Lr -
Ce 417. 4.32 99.7	Pr 357 3.70 85.3	Nd 328 3.40 78.5	Pm -	Sm 206 2.14 49.3	Eu 179 1.86 42.8	Gd 400 4.14 95.5	Tb 391. 4.05 93.4	Dy 294 3.04 70.2	Ho 302. 3.14 72.3	Er 317 3.29 75.8	Tm 233. 2.42 55.8	Yb 154 1.60 37.1	Lu 428. 4.43 102.2																																
Th 598. 6.20 142.9	Pa -	U 536 5.55 128.	Np 456 4.73 109.	Pu 347 3.60 83.0	Am 264 2.73 63	Cm 385 3.99 92.1	Bk -	Cf -	Es -	Fm -	Md -	No -	Lr -																																

Ein Blick auf eine Tabelle von Bindungsenergien für die Elemente zeigt die großen Unterschiede, die hier auftreten können. In der Tabelle fehlen außerdem die beiden leichtesten Elemente, H und He, welche sehr schwierig zu verfestigen sind. Insbesondere He wird nicht einmal bei der Temperatur 0K zu einem Festkörper, außer man legt Druck an. Am stärksten fallen die Edelgase auf, deren Bindungsenergie bei weniger als 20 kJ/Mol liegt. Die Tatsache, dass die Bindungsenergie stark von der Gruppe (d.h. der Kolonne in der Tabelle) abhängt zeigt, dass die Erklärung und Berechnung von Bindungseigenschaften nur mit Hilfe der Quantenmechanik möglich ist.

### **3.1.2. Das Wasserstoffmolekül**

Wir betrachten zunächst nur die Kräfte, welche bei der Wechselwirkung zwischen zwei Atomen auftreten. Das einfachste System, bei dem sich mehrere Teilchen zu einer bestimmten Struktur zusammenfinden ist wahrscheinlich das Wasserstoffmolekül. Mit klassischer Mechanik allein ist es schwierig einzusehen, wie zwischen zwei neutralen Teilchen eine bindende Wechselwirkung zustande kommen soll. Um dies zu verstehen müssen wir das Problem also quantenmechanisch analysieren.

Wir betrachten dazu zwei Wasserstoffatome A und B, deren Elektronenhülle sich zum Teil überlagert. Wie üblich verwenden wir die Born-Oppenheimer Näherung: wir behandeln die Position der Kerne als klassische Parameter. Die Elektronen bewegen sich in einem Potenzial, welches durch die Coulomb-Wechselwirkung mit den Kernen und den übrigen Elektronen gegeben ist. Die Basis dieser Näherung ist die sehr viel größere Masse der Kerne: beim Wasserstoff sind sie 3 Größenordnungen schwerer als die Elektronen, bei schwereren Atomen bis zu 5 Größenordnungen. Ist die Energie pro Freiheitsgrad für Kerne und Elektronen von der gleichen Größenordnung (Äquipartitionsprinzip), so bewegen sich somit die Elektronen sehr viel schneller. Für die Wechselwirkung mit den Kernen ist dann in erster Linie der mittlere Aufenthaltsort relevant. Die quantenmechanische Beschreibung benötigt deshalb zunächst nur eine Zustandsfunktion für die Elektronen, in denen die Positionen der Kerne als klassische Parameter auftauchen. Um die Bewegung der Kerne zu diskutieren werden wir umgekehrt das gemittelte Coulomb Potenzial für unterschiedliche Kern-Konfigurationen berechnen. In diesem Potenzial kann man die Bewegung der Kerne als harmonische Oszillatoren diskutieren (siehe Kap. 4).

Wir schreiben die Wellenfunktionen der beiden Elektronen als  $\psi_A$  und  $\psi_B$ . Sind die beiden Atome räumlich gut getrennt, so kann die Zustandsfunktion des Gesamtsystems in guter Näherung als das Produkt  $\psi_A(1) \psi_B(2)$  der beiden einzelnen Funktionen geschrieben werden; hier sind die Koordinaten der beiden Elektronen zum Index (1, 2) zusammengefasst. Wir berücksichtigen an dieser Stelle nicht das Pauliprinzip, nach dem der Zustand der beiden Elektronen unter Vertauschung ihrer Koordinaten antisymmetrisch sein müsste. Den Hamiltonoperator des Systems bezeichnen wir mit  $\mathcal{H}$ . Dieser beinhaltet neben den Hamiltonoperatoren der isolierten Atome einen Kopplungsterm, der beschreibt, dass das Elektron beide Kerne spürt.

Eine vollständige Analyse des molekularen Hamiltonoperators ist sehr aufwändig. Da wir an dieser Stelle aber nicht ein quantitatives, sondern nur ein qualitatives Verständnis anstreben genügt uns eine relativ einfache Beschreibung. Wir suchen die Eigenfunktion  $\Psi$  des gesamten Hamiltonoperators, wobei wir nicht die explizite Darstellung des Hamiltonoperators verwenden, sondern lediglich die (unbekannten) Matrixelemente in der Basis der Grundzustands-Eigenfunktionen der einzelnen Atome.

Als Ansatz für die Berechnung des molekularen Zustands eines einzelnen Elektrons schreiben wir diesen als Linearkombination der beiden atomaren Zustände:

$$\Psi = c_A \psi_A + c_B \psi_B .$$

Die Energie dieses Zustandes ist

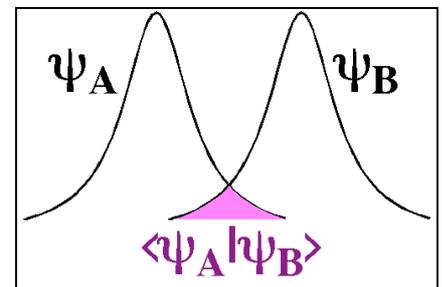
$$E = \langle \Psi | \mathcal{H} | \Psi \rangle / \langle \Psi | \Psi \rangle = (c_A^2 \mathcal{H}_{AA} + c_B^2 \mathcal{H}_{BB} + 2c_A c_B \mathcal{H}_{AB}) / (c_A^2 + c_B^2 + 2c_A c_B S)$$

wobei wir die Koeffizienten  $c_A$ ,  $c_B$  und  $\mathcal{H}_{AB}$  als reell angenommen haben. Hier stellen

$$\mathcal{H}_{xy} = \langle \psi_x | \mathcal{H} | \psi_y \rangle \quad \text{und} \quad S = \langle \psi_A | \psi_B \rangle$$

dar.

S wird als Überlappungsintegral bezeichnet und wurde ebenfalls als real angenommen. Es ist ein Maß für die Stärke der Wechselwirkung zwischen den beiden Atomen: je näher die Atome zusammen liegen desto größer ist der Überlapp zwischen den beiden Orbitalen. Aufgrund der Normierung ist  $S \leq 1$ .



Wir erweitern diese Gleichung mit dem Nenner der rechten Seite

$$E (c_A^2 + c_B^2 + 2c_A c_B S) = c_A^2 \mathcal{H}_{AA} + c_B^2 \mathcal{H}_{BB} + 2c_A c_B \mathcal{H}_{AB} .$$

Diese Gleichung können wir nun dazu benutzen, die Energie zu minimieren und so den Eigenzustand zu finden. Wir suchen zunächst das Minimum bezüglich  $c_A$  indem wir danach ableiten:

$$c_A (\mathcal{H}_{AA} - E) + c_B (\mathcal{H}_{AB} - ES) = 0 .$$

Die Ableitung nach  $c_B$  ergibt entsprechend

$$c_A (\mathcal{H}_{AB} - ES) + c_B (\mathcal{H}_{BB} - E) = 0 .$$

Damit beide Gleichungen simultan lösbar sind muss die Determinante

$$(\mathcal{H}_{AA}-\mathcal{E})^2 - (\mathcal{H}_{AB}- \mathcal{E}S)^2 = 0$$

verschwinden, wobei wir benutzen, dass für identische Atome  $\mathcal{H}_{AA} = \mathcal{H}_{BB}$ . Dies können wir als Gleichung für die Energie verwenden,

$$\mathcal{E}^2 (1- S^2) - 2\mathcal{E} (\mathcal{H}_{AA}+\mathcal{H}_{AB}S) + \mathcal{H}_{AA}^2- \mathcal{H}_{AB}^2 = 0$$

Somit ist

$$\begin{aligned} \mathcal{E} &= \frac{(\mathcal{H}_{AA} - \mathcal{H}_{AB}S) \pm \sqrt{(\mathcal{H}_{AA} - \mathcal{H}_{AB}S)^2 - (\mathcal{H}_{AA}^2 - \mathcal{H}_{AB}^2)(1-S^2)}}{1-S^2} \\ &= \frac{(\mathcal{H}_{AA} - \mathcal{H}_{AB}S) \pm \sqrt{\mathcal{H}_{AA}^2 + \mathcal{H}_{AB}^2S^2 - 2\mathcal{H}_{AA}\mathcal{H}_{AB}S - \mathcal{H}_{AA}^2 + \mathcal{H}_{AB}^2 + \mathcal{H}_{AA}^2S^2 - \mathcal{H}_{AB}^2S^2}}{1-S^2} \\ &= \frac{(\mathcal{H}_{AA} - \mathcal{H}_{AB}S) \pm (\mathcal{H}_{AB} - \mathcal{H}_{AA}S)}{1-S^2} = \frac{(\mathcal{H}_{AA} \mp \mathcal{H}_{AB})(1 \pm S)}{1-S^2} \end{aligned}$$

oder

$$\mathcal{E}_{s,as} = \frac{\mathcal{H}_{AA} \pm \mathcal{H}_{AB}}{1 \pm S}$$

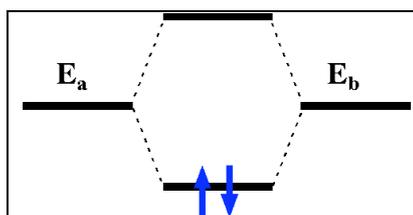
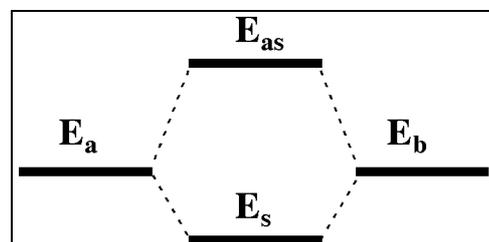
für die Energien. Die zugehörigen Eigenfunktionen sind

$$\Psi_s = (\psi_A + \psi_B) / \sqrt{2(1+S)} \quad \Psi_{as} = (\psi_A - \psi_B) / \sqrt{2(1-S)},$$

d.h. die symmetrische und antisymmetrische Linearkombination der beiden Atomorbitale.

### 3.1.3. Molekülorbitale

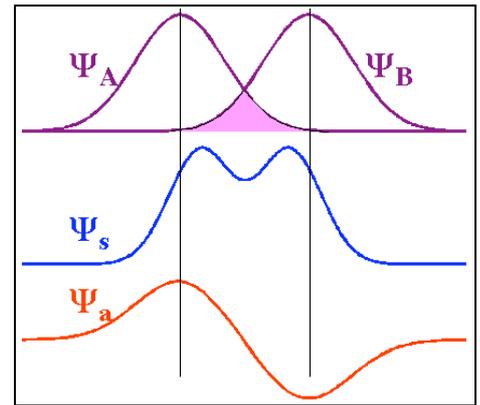
Die Wechselwirkung zwischen den beiden Atomen führt also zu einer Aufspaltung der Energiezustände, die ohne Wechselwirkung entartet sind. Das symmetrische Molekülorbital liegt energetisch unterhalb der Atomorbitale, die antisymmetrische Linearkombination oberhalb.



Wie im Atom kann jedes dieser Molekülorbitale mit maximal zwei Elektronen besetzt werden. Offensichtlich weist das neutrale Wasserstoffmolekül, bei dem das bindende Orbital von zwei Elektronen besetzt wird, die stabilste Konfiguration auf.

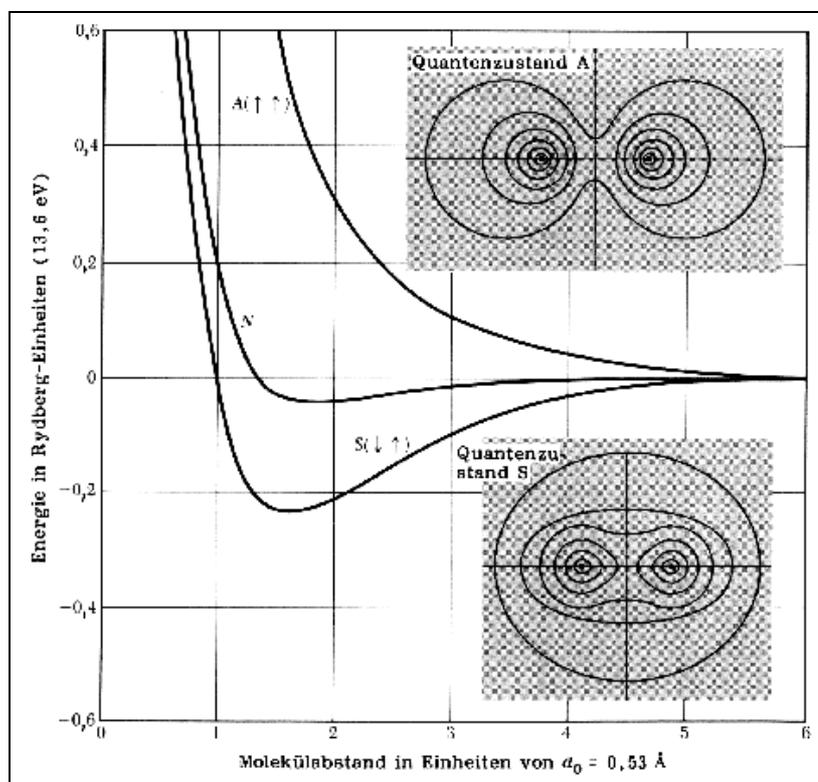
Beim bindenden Molekülorbital  $\Psi_s$  werden die beiden Atomorbitale mit dem gleichen Vorzeichen addiert. Es entsteht deshalb zwischen den beiden Atomen eine positive Interferenz und die Elektronendichte steigt in diesem Gebiet. Das antibindende Orbital hingegen weist zwischen den beiden Kernen eine Knotenebene auf; in dieser Ebene verschwindet die Elektronendichte.

Treten mehr als 2 Atome in Wechselwirkung, so ergeben sich weitere Aufspaltungen. Im Grenzfall eines unendlich großen Ensembles von Atomen entsteht eine kontinuierliche Verteilung der Energie der Eigenzustände. Die Konsequenzen davon werden wir im Rahmen des Bändermodells genauer diskutieren.



## 3.2. Paarwechselwirkungen

### 3.2.1. Kovalente Bindung

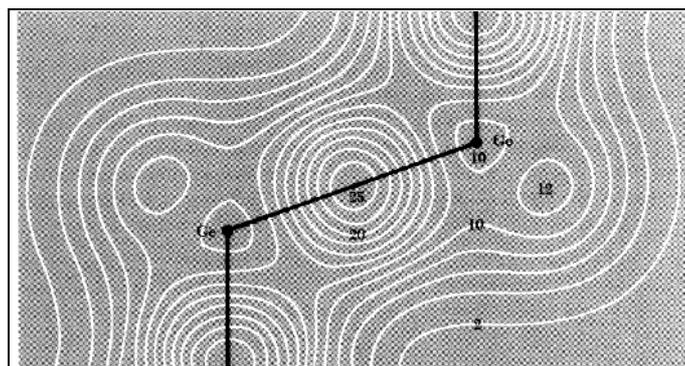


Das Überlappintegral und damit die Stärke der Wechselwirkung nimmt mit abnehmendem Abstand zu. Das antisymmetrische Orbital liegt für alle Abstände über den Atomorbitalen. Bringt man das Molekül in diesen Zustand so kann es immer Energie gewinnen indem seine Kerne sich voneinander entfernen. Man nennt dieses Orbital deshalb antibindend, im Gegensatz zum tiefer liegenden bindenden Orbital. Bringt man ein Molekül in diesen Zustand so ist seine Energie niedriger als diejenige der freien Atome, sie bleiben deshalb aneinander gebunden. Erst wenn der Abstand unter den Gleichgewichtswert fällt führt die Abstoßung zwischen den Kernen (und ev. zwischen den geschlossenen Schalen)

zu einer zusätzlichen abstoßenden Wechselwirkung, so dass die Gesamtenergie wieder ansteigt.

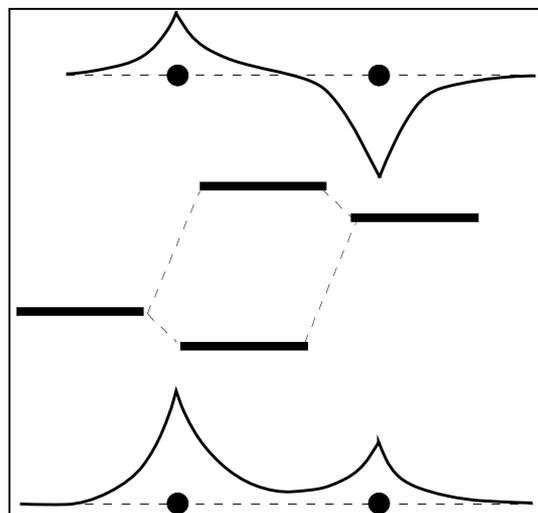
Solche Bindungen werden als kovalente Bindungen bezeichnet. Sämtliche Moleküle werden durch kovalente Bindungen zusammengehalten. Das prototypische Beispiel eines Kristalls, der in diesem Bindungstyp kristallisiert, ist Diamant. Hier zeigt es sich, dass diese Bindungsart stark gerichtet ist: jedes Kohlenstoffatom hat vier nächste Nachbarn, welche in tetraedrischer Anordnung angeordnet sind. Die resultierende Kristallstruktur hat eine relativ niedrige Raumfüllung von 0.34, gegenüber einer dichtesten Kugelpackung mit 0.74. Dies zeigt, dass die Anzahl möglicher Bindungen und damit die Richtung der Bindungen bei diesem Bindungstyp wichtiger ist als die Zahl der nächsten Nachbarn. Diese wird direkt bestimmt durch die  $sp^3$  Hybridisierung am Kohlenstoff.

Neben Diamant gibt es auch einige weitere Elemente, welche diese Art von Bindung eingehen, insbesondere die im Periodensystem direkt darunter liegenden Silizium und Germanium. Entsprechend ist auch deren Struktur vom gleichen Typ. Kovalente Bindungen



in diesen Elementen führen aber nicht zu lokalisierten Bindungselektronen wie in Molekülen, sondern die Elektronen sind hier zwar zwischen den Atomen konzentriert, aber über den gesamten Körper delokalisiert, wie die Halbleitereigenschaften von Si und Ge zeigen. Diamant ist zwar bei Raumtemperatur ein ausgezeichneter Isolator, aber sollte auch einen sehr attraktiven Hochtemperatur-Halbleiter darstellen.

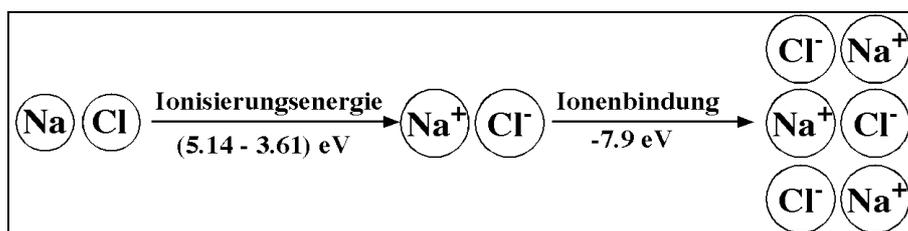
Bis hierher hatten wir angenommen, dass es sich um zwei identische Atome handelt. Kovalente Bindungen können aber auch bei ungleichen Partnern entstehen. In diesem Fall sind auch die Koeffizienten der Atomorbitale bei der Kombination zu Molekülorbitalen nicht mehr vom gleichen Betrag, wie die Figur zeigt. Das tiefer liegende Orbital ist dominiert durch das energetisch näher liegende Atomorbital und auch die Elektronendichte ist auf diesem Atom konzentriert. Beim antibindenden Orbital ist der größte Teil der Elektronendichte auf dem energetisch höher liegenden Atom. Falls beide Atome je ein Elektron zur Bindung beitragen findet deshalb ein teilweiser Ladungstransfer vom rechten zum linken Atom statt. Je nach Energieunterschied kann dieser Transfer vollständig sein. Dies ist der Fall der ionischen Bindung.



### 3.2.2. Ionenpaare

Das typische Beispiel für ionische Kristalle sind die Alkali-Halogenide: Hier wird ein Elektron von einem Alkali-Atom auf ein Halogen-Atom übertragen, sodass die beiden einfach geladenen Ionen jeweils Edelgaskonzentration erreichen. Aufgrund der Elektronenübertragung besitzen beide Atome eine elektrische Ladung und ziehen sich deshalb gegenseitig an. Wir diskutieren die Situation zunächst für ein einzelnes Ionenpaar. Die Energie des Systems kann konzeptionell auf verschiedene Prozesse verteilt werden.

Die gesamte Energie pro Ionenpaar, setzt sich zusammen aus der Ionisierungsenergie des Natriums (5.14 eV), der Elektronenaffinität des Chloratoms (-3.61 eV), sowie der Bindungsenergie, als der elektrostatischen Energie, welche bei der Bildung des Ionengitters frei wird.



Die Bindungsenergie wird bestimmt durch die Coulomb Anziehung zwischen den Ionen. Je geringer der Abstand zwischen den Ionen, desto mehr Energie wird frei. Die Tatsache, dass die entgegengesetzt geladenen Ionen sich nur bis auf einen Abstand von etwa 3 Å nähern zeigt, dass auch eine abstoßende Wechselwirkung vorhanden ist, welche offenbar eine

deutlich stärkere Abstandsabhängigkeit aufweist. Diese Abstoßung ist im Wesentlichen auf das Pauli-Prinzip zurückzuführen, welches den Überlapp der Elektronenzustände verhindert. Man verwendet für seine Beschreibung gerne ein empirisches Potenzial und schreibt die gesamte Wechselwirkung eines Ionenpaares als

$$U_{ij} = \lambda \exp(-r_{ij}/\rho) \pm \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q^2}{r_{ij}},$$

Wobei  $q$  den Betrag der Ladungen bezeichnet. Das + Zeichen gilt für gleiche Ladungen, das - Zeichen für entgegengesetzte Ladungen.

Die hier gewählte exponentielle Abstandsabhängigkeit wird als Born-Meyer Potenzial bezeichnet. Die genaue Form hat keinen wesentlichen Einfluss auf die Eigenschaften des Kristalls. Sie deutet aber an, dass sich die Ionen bei kleinen Abständen fast wie harte Kugeln verhalten, d.h. der Überlapp der Elektronenhüllen bleibt sehr klein. Der Parameter  $\rho$  des Born-Meyer Potentials kann experimentell aus Messungen der Kompressibilität bestimmt werden; typische Werte sind rund  $0.3 \text{ \AA}$ .

### 3.2.3. Pauli-Prinzip und Austauschwechselwirkung

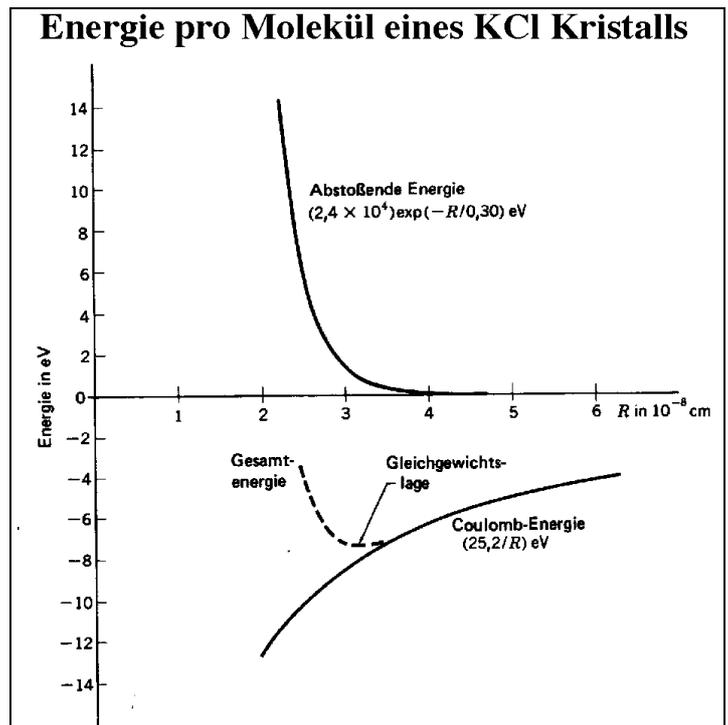
Die Abstoßung kann als eine Folge des Pauli-Prinzips betrachtet werden: Dieses verlangt, dass die Wellenfunktion zweier identischer Teilchen antisymmetrisch sein muss. Für zwei Elektronen mit parallelem Spin muss die Zweiteilchen-Wellenfunktion deshalb antisymmetrisiert werden:

$$\Psi_2(r_1, r_2) = u(r_1) v(r_2) - u(r_2) v(r_1),$$

wobei  $u, v$  Eielektronenfunktionen darstellen und  $r_1, r_2$  die Koordinaten der Elektronen. Für identische Positionen verschwindet offenbar die Wellenfunktion,

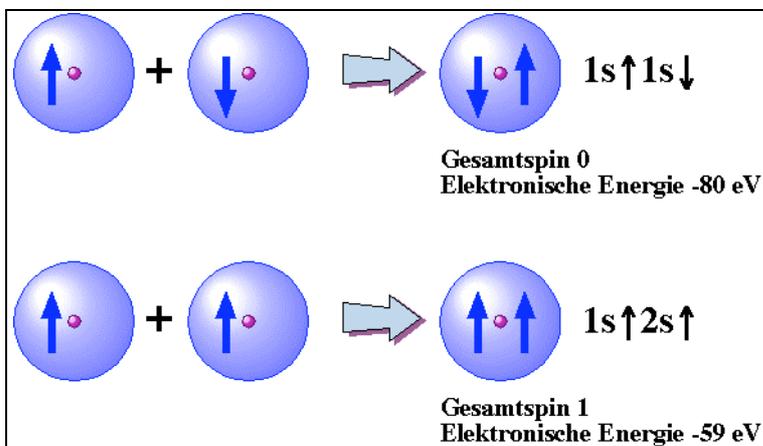
$$\Psi_2(r_1, r_1) = u(r_1) v(r_1) - u(r_1) v(r_1) = 0,$$

d.h. die Wahrscheinlichkeit, zwei Elektronen am gleichen Ort zu finden ist Null, was einer starken Abstoßung entspricht.



Die Kraft hängt ab vom Spin-Zustand der Elektronen; sie existiert nur zwischen Elektronen in identischen Quaternzuständen.

Die Stärke dieser effektiven Kraft kann man abschätzen wenn man die elektronischen Zustände im Helium gedanklich aus Zuständen des Wasserstoffatoms zusammensetzt: Zwei Elektronen mit parallelem Spin können nicht gleichzeitig im 1s Zustand befinden; eines wird deshalb in den 2s Zustand angeregt. Dafür wird eine Energie von 21 eV benötigt.



**Tabelle 9** Atom- und Ionenradien.  
 Nur Näherungswerte: Einheit: 1 Å = 10<sup>-10</sup> m].  
 Für Originalzitate vgl. W. B. Pearson, „Crystal chemistry and physics of metals and alloys“, Wiley, 1972.

H 2.08																	He	
Li 0.68	Be 0.35											B 0.23	C 0.15	N 1.71	O 1.40	F 1.36	Ne 1.58	
1.56	1.13											0.98	0.92					
Na 0.97	Mg 0.65											Al 0.50	Si 0.41	P 2.12	S 1.84	Cl 1.81	Ar 1.88	
1.91	1.60											1.43	1.32					
K 1.33	Ca 0.99	Sc 0.81	Ti 0.68	V 0.68	Cr 1.28	Mn 1.26	Fe 1.27	Co 1.25	Ni 1.25	Cu 1.28	Zn 1.39	Ga 0.62	Ge 0.53	As 2.22	Se 1.98	Br 1.95	Kr 2.00	
2.38	1.98	1.64	1.46	1.35	1.28	1.26	1.27	1.25	1.25	1.28	1.39	1.41	1.37	1.39				
Rb 1.48	Sr 1.13	Y 0.93	Zr 0.80	Nb 0.67	Mo 1.40	Tc 1.36	Ru 1.34	Rh 1.35	Pd 1.38	Ag 1.45	Cd 1.57	In 0.81	Sn 0.71	Sb 2.45	Te 2.21	I 2.16	Xe 2.17	
2.55	2.15	1.80	1.60	1.47	1.40	1.36	1.34	1.35	1.38	1.45	1.57	1.66	1.55	1.59				
Cs 1.67	Ba 1.35	La 1.15	Hf 0.80	Ta 0.67	W 1.41	Re 1.38	Os 1.35	Ir 1.36	Pt 1.39	Au 1.44	Hg 1.57	Tl 0.95	Pb 0.84	Bi 1.70	Po 1.76	At	Rn	
2.73	2.24	1.88	1.58	1.47	1.41	1.38	1.35	1.36	1.39	1.44	1.57	1.72	1.75	1.70	1.76			
Fr 1.75	Ra 1.37	Ac 1.11																
			Ce 1.01	Pr 1.82	Nd 1.83	Pm 1.81	Sm 1.80	Eu 1.80 <sup>2+</sup>	Gd 1.80	Tb 1.78	Dy 1.77	Ho 1.77	Er 1.76	Tm 1.75	Yb 1.74 <sup>3+</sup>	Lu		
			Th 0.99	Pa 0.90	U 0.83	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr		
			1.80	1.63	1.56	1.56	1.64	1.81										

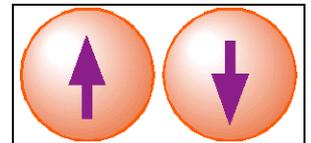
← Standardradien für Ionen mit Edelgaskonfiguration (gefüllte Schale) →  
 ← Atomradien in tetraedisch-kovalenten Bindungen →  
 ← Ionenradien für Metalle in 12er Koordination →

In ionischen Kristallen kann man die Gleichgewichtsabstände in guter Näherung bestimmen wenn man die Ionen als (beinahe) harte Kugeln betrachtet und jeder Ionensorte einen entsprechenden Ionenradius zuordnet. Die Abstände werden dann durch die Bedingung bestimmt, dass sich die Ionen gerade berühren. In der Tabelle sind Ionenradien für Edelgas-konfigurationen (gefüllte Schalen) gezeigt. Für andere Ladungszustände findet man andere Radien.

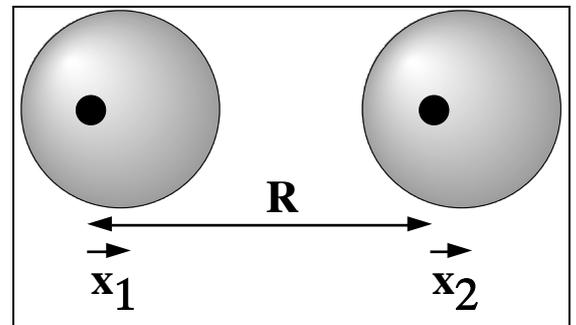
### 3.2.4. Van der Waals Bindung

Atome oder Moleküle können aber auch eine bindende Wechselwirkung eingehen bei der keine Elektronen transferiert werden. Dies geschieht immer dann wenn die Bausteine schon gefüllte Elektronenschalen aufweisen, sodass keine Elektronen zur Verfügung stehen, welche geteilt werden könnten und dadurch eine Bindung erzeugen könnten. Von den Elementen gehören die Edelgasatome in diese Klasse, aber auch Moleküle kristallisieren auf diese Weise.

Diese Art der Wechselwirkungen tritt auch in realen (van der Waals-) Gasen auf und wird als van der Waals Wechselwirkung, London-Wechselwirkung oder induzierte Dipol-Dipol Wechselwirkung bezeichnet. Sie kann so verstanden werden, dass die beiden Atome gegenseitig Dipole induzieren, welche sich anziehen. Allerdings handelt es sich nicht um statische Dipole, der Kristall besitzt kein globales Dipolmoment. In einem klassischen Bild (das notwendigerweise unvollständig ist) müssten die Atome oszillierende Dipolmomente besitzen. Wenn diese in Phase oszillieren stellt sich insgesamt eine anziehende Wechselwirkung ein.



Um zu verstehen, wie die van der Waals Wechselwirkung zustande kommt betrachten wir ein einfaches elektrostatisches Modell. Zwei Atome bestehen aus jeweils einem Kern und einer Elektronenhülle, die sich gegenüber dem Kern verschieben kann. Die elektrostatische Anziehung zwischen Kern und Elektronenhülle stellt eine rücktreibende Kraft dar, welche zu einer oszillatorischen Bewegung führt. Die Oszillationsfrequenz entspricht einem Resonanzwert mit



Der Abstand zwischen den beiden Atomen sei  $R$  und die Auslenkungen der Elektronenhülle aus der Ruhelage seien  $x_1$  und  $x_2$ . In guter Näherung können die Positionen der Kerne als konstant betrachtet werden.

Ohne die Wechselwirkung zwischen den Atomen ist der Hamiltonoperator dieses Systems

$$\mathcal{H}_0 = \frac{1}{2m} p_1^2 + \frac{1}{2} C x_1^2 + \frac{1}{2m} p_2^2 + \frac{1}{2} C x_2^2 ,$$

wobei  $p_i$  die zur Auslenkung  $x_i$  konjugierten Impulse darstellen. Die Kraftkonstante ergibt sich aus der Resonanzfrequenz als  $C = m\omega_0^2$ , wobei  $m$  die reduzierte Masse ( $\sim$ Elektronenmasse) darstellt. Die zusätzliche Coulomb Wechselwirkung zwischen den beiden Systemen ist

$$\mathcal{H}_1 = \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0} \left\{ \frac{1}{R} + \frac{1}{R-x_1+x_2} - \frac{1}{R-x_1} - \frac{1}{R+x_2} \right\},$$

Wobei wir angenommen haben, dass die Ladung des Kerns  $+q$  und diejenige der Elektronenhülle  $-q$  sei. Hier stellen die beiden ersten (positiven) Terme die Abstoßung zwischen den Kernen und zwischen den Elektronen dar, die beiden negativen Terme die Anziehung zwischen der Elektronenhülle des einen Atoms und dem Kern des andern Atoms dar.

Für kleine Auslenkungen,  $x_1, x_2 \ll R$  kann dieser Ausdruck entwickelt werden. Wir schreiben dafür

$$\mathcal{H}_1 = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left\{ \frac{q^2}{R} \left( 1 + \frac{1}{1-x_1/R+x_2/R} - \frac{1}{1-x_1/R} - \frac{1}{1+x_2/R} \right) \right\}.$$

In erster Ordnung, d.h. für  $1/(1+\epsilon) \sim 1-\epsilon$  verschwindet die Summe. In zweiter Ordnung, d.h. mit

$$\frac{1}{1+\epsilon} \approx 1 - \epsilon + \epsilon^2 \dots$$

erhält man

$$\mathcal{H}_1 \approx - \frac{1}{2\pi\epsilon_0} \frac{q^2 x_1 x_2}{R^3}.$$

Offenbar ist der Kopplungsterm proportional zum Produkt der beiden Auslenkungen, d.h. er wird maximal wenn beide Elektronenhüllen verschoben sind.

Der gesamte Hamiltonoperator ist die Summe  $\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_1$  des ungestörten Systems  $\mathcal{H}_0$  und des Kopplungsterms  $\mathcal{H}_1$ . Dieser Operator kann diagonalisiert werden, wenn wir symmetrieangepasste Koordinaten verwenden

$$x_s = \frac{1}{\sqrt{2}} (x_1+x_2) \quad x_a = \frac{1}{\sqrt{2}} (x_1-x_2) \quad \text{und} \quad x_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} (x_s+x_a) \quad x_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} (x_s-x_a)$$

wobei  $s$  und  $a$  für symmetrische und antisymmetrische Linearkombination stehen.

In diesen Koordinaten ist

$$\mathcal{H}_1 = - \frac{q^2}{2\pi\epsilon_0 R^3} x_1 x_2 = - \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 R^3} (x_s^2 - x_a^2) .$$

Analog definieren wir für die Impulse der beiden Elektronenhüllen:

$$p_s = \frac{1}{\sqrt{2}} (p_1 + p_2) \quad p_a = \frac{1}{\sqrt{2}} (p_1 - p_2) \quad \text{und} \quad p_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} (p_s + p_a) \quad p_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} (p_s - p_a) .$$

Die kinetische Energie wird somit

$$\mathcal{H}_{\text{kin}} = \frac{1}{2m} [p_1^2 + p_2^2] = \frac{1}{2m} [p_s^2 + p_a^2] .$$

Für den gesamten Hamiltonoperator erhalten wir in den symmetrieangepassten Koordinaten

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_1 = \left[ \frac{1}{2m} p_s^2 + \frac{1}{2} \left( C - \frac{q^2}{2\pi\epsilon_0 R^3} \right) x_s^2 \right] + \left[ \frac{1}{2m} p_a^2 + \frac{1}{2} \left( C + \frac{q^2}{2\pi\epsilon_0 R^3} \right) x_a^2 \right] .$$

Die beiden unabhängigen Schwingungen haben die Frequenzen

$$\omega = \sqrt{\frac{C}{m} \left( 1 \pm \frac{q^2}{2\pi\epsilon_0 R^3 C} \right)} .$$

Mit Hilfe der Taylor-Reihe

$$\sqrt{1 \pm x} = 1 \pm \frac{1}{2} x - \frac{1}{8} x^2 + \dots$$

erhalten wir für  $x = \frac{q^2}{2\pi\epsilon_0 R^3 C}$  die Näherung

$$\omega \approx \omega_0 \left[ 1 \pm \frac{1}{2} \frac{q^2}{2\pi\epsilon_0 R^3 C} - \frac{1}{8} \left( \frac{q^2}{2\pi\epsilon_0 R^3 C} \right)^2 + \dots \right] .$$

Offenbar sind die Frequenzen der beiden Eigenmoden leicht verschoben. Die Verschiebung erster Ordnung ist für die beiden Frequenzen entgegengesetzt, die

$R \rightarrow \infty$	$\omega_0$	$\omega_0 \left[ 1 \pm \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 R^3 C} - \left( \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 R^3 C} \right)^2 \right]$
------------------------	------------	----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

Verschiebung zweiter Ordnung ist für beide zu kleineren Frequenzen.

Im Schwingungsgrundzustand besitzt das Gesamtsystem die Energie  $\frac{1}{2} \hbar(\omega_s + \omega_a)$ . Diese ist etwas geringer als die Grundzustandsenergie  $\hbar\omega_0$  der beiden getrennten Atome, zwar um

$$\Delta U = - \hbar \omega_0 \frac{1}{8} \left( \frac{q^2}{2\pi\epsilon_0 R^3 C} \right)^2 = - \frac{A}{R^6}.$$

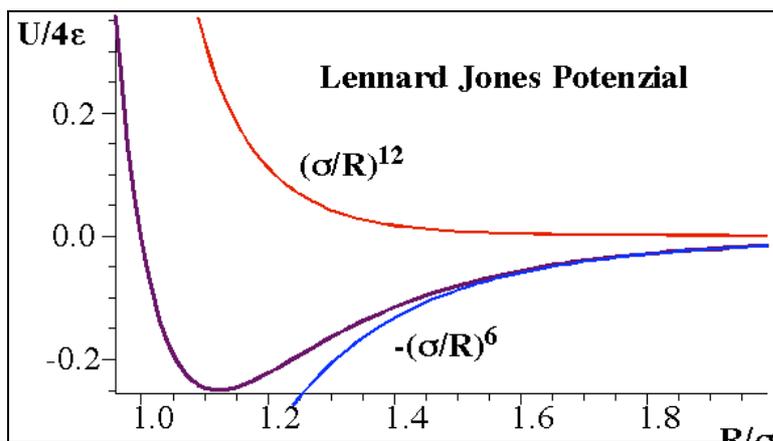
Da die Energie mit abnehmendem Abstand kleiner wird stellt dies einen bindenden Beitrag zur gesamten Energie des Systems dar. Die anziehende Wechselwirkung ist indirekt proportional zur sechsten Potenz des Abstandes. Da es sich um eine Änderung der Nullpunktenergie handelt sollte dieser induzierte Dipol nicht als schwingender Dipol verstanden werden. Offensichtlich verschwindet die Wechselwirkung im statischen Grenzfall, wo  $\omega_0 \rightarrow 0$ , wie auch im klassischen Grenzfall ( $\hbar \rightarrow 0$ ).

### 3.2.5. Lennard-Jones Potenzial

Wenn sich die Elektronendichteverteilungen zweier identischer Atome mit gefüllten Elektronenschalen überlappen muss deshalb eines der beiden Elektronen in ein höher gelegenes Orbital ausweichen. Weil dafür eine hohe Energie aufgebracht werden muss entspricht dies einer starken abstoßenden Wechselwirkung. Empirisch hat man für Edelgase ein Potenzial gefunden, das etwa mit  $R^{12}$  von der Distanz abhängt. Das gesamte Potenzial für die Wechselwirkung zwischen zwei Atomen ist dann

$$U(R) = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{R} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{R} \right)^6 \right]$$

Dieses Potenzial ist als Lennard-Jones Potenzial bekannt. Der Parameter  $\sigma$  bestimmt die Distanz bei der das Potenzial zwischen anziehend und abstoßend wechselt, während  $\epsilon$  die Stärke der Wechselwirkung skaliert.



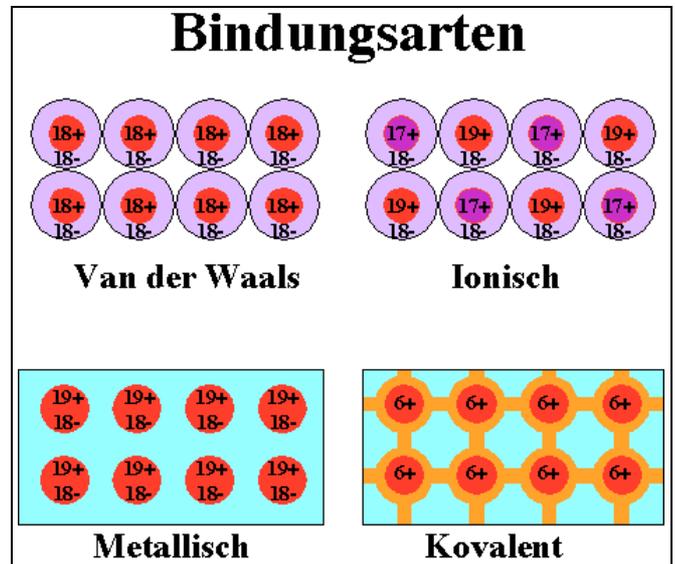
**Tabelle 4** Eigenschaften von Edelgaskristallen. (Auf 0 K und 0 atm Druck extrapoliert.)

Abstand zwischen nächsten Nachbarn, in Å	Bindungsenergie ,		Schmelzpunkt, K	Ionisierungsenergie des freien Atoms, eV	Parameter im Lennard-Jones-Potential der Gleichung (10)	
	kJ/Mol	eV/Atom			$\epsilon$ , in $10^{-16} \cdot \text{erg}$	$\sigma$ , in Å
<b>He</b>	<b>flüssig bei 0 atm.</b>			<b>24,58</b>	<b>14</b>	<b>2,56</b>
Ne 3, 13	1,88	0,02	24	21,56	50	2,74
Ar 3, 76	7,74	0,080	84	15,76	167	3,40
Kr 4, 01	11,2	0,116	117	14,00	225	3,65
Xe 4, 35	16,0	0,17	161	12,13	320	3,98

Die Eigenschaften von Edelgaskristallen zeigen die Zunahme der Bindungsenergie mit der Masse der Atome. Dies ist auf die höhere Polarisierbarkeit bei einer größeren Zahl von Elektronen zurückzuführen.

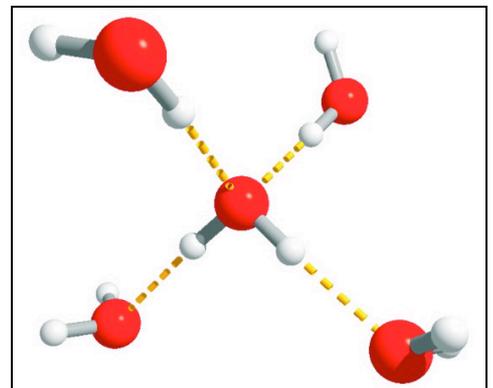
### 3.2.6. Weitere Bindungsarten

In Metallen sind die Valenzelektronen weitgehend delokalisiert und können sich frei durch den gesamten Kristall bewegen können; dies wird in Kapitel 5 und 6 genauer diskutiert. Typische Metalle zeigen deshalb eine hohe elektrische Leitfähigkeit. Die Bindung kann im Wesentlichen so verstanden werden, dass die Delokalisierung der Elektronen ihre kinetische Energie erniedrigt. Diese Bindung ist nicht sehr stark. Alkalimetalle haben deshalb einen relativ niedrigen Schmelz- und Siedepunkt, da hier lediglich die metallische Bindung eine Rolle spielt. Bei den Übergangsmetallen hingegen tragen auch die nur teilweise gefüllten d-Orbitale zur Bindung bei. Deren Beitrag ist eher kovalenter Natur und ergibt deshalb eine sehr viel stärkere Bindung und dementsprechend höhere Schmelzpunkte. Die Eigenschaften von Materialien mit delokalisierten Elektronen, wie Metalle und Halbleiter werden in den Kapiteln 5-7 im Detail diskutiert; hier wird deshalb nicht darauf eingegangen.

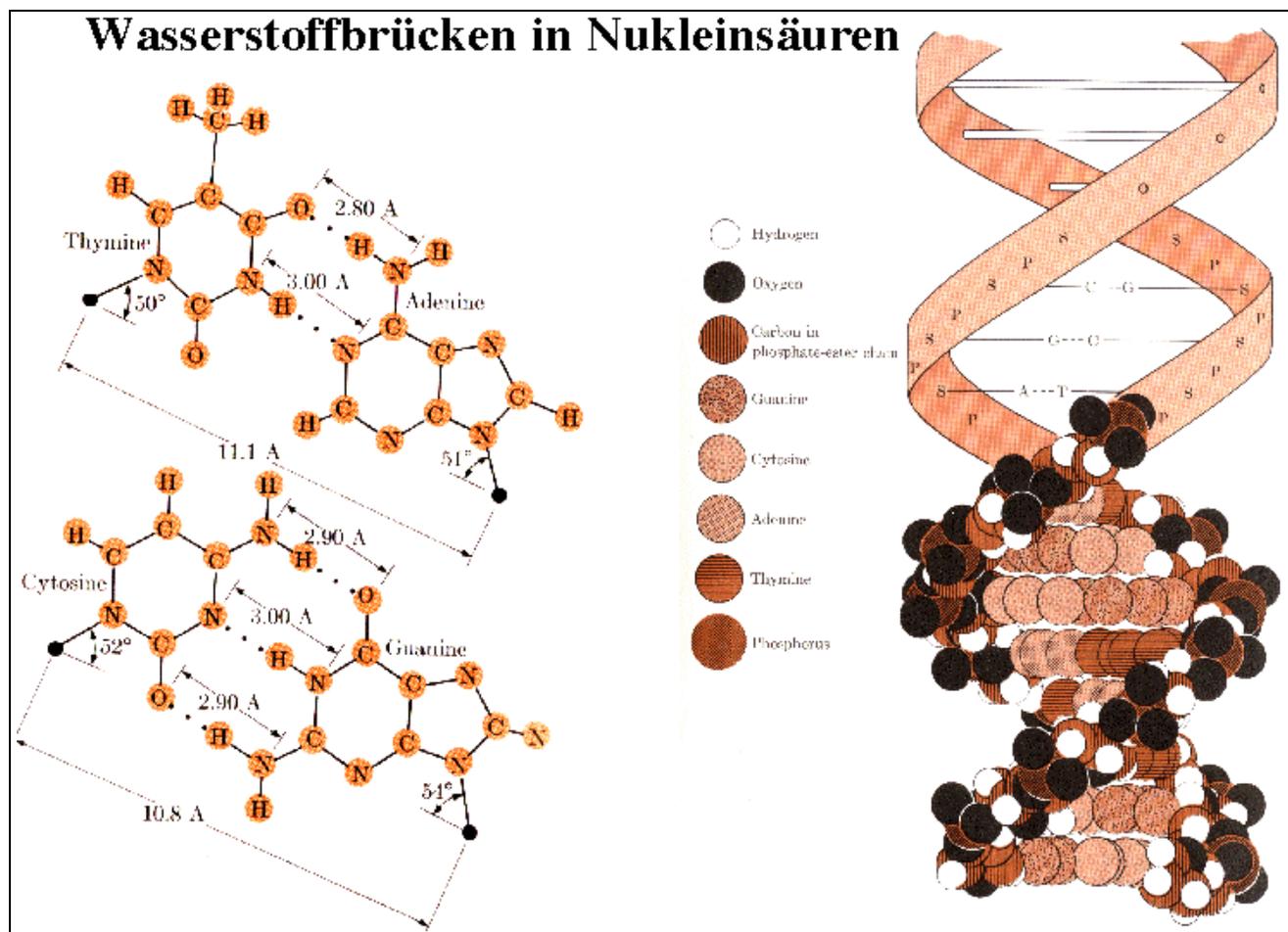


Wasserstoffatome zeigen eine besondere Art von Bindungen. Mit seinem einzelnen Elektron kann es nicht nur mit einem Partner eine kovalente Bindung eingehen. Statt dessen geht es eine sehr stark polare Bindung ein, bei der das Elektron größtenteils an den stärker elektronegativen Partner (F, O oder N) abgegeben wird, während das verbleibende Proton sich gleichzeitig an ein weiteres Atom bindet, welches ein freies Elektronenpaar ausweist. Diese Art der Bindung wird als Wasserstoffbrücke bezeichnet. Wasserstoffkerne (=Protonen) können solche Bindungen leichter eingehen als andere Kerne, da ihr geringes Gewicht sie beweglicher macht.

H-Brücken sind sehr wichtig für die besondere Struktur von Eis oder die hohe Verdampfungswärme von Wasser. Die Wasserstoffbrücken führen dazu, dass ein Sauerstoff tetraedrisch von vier Wasserstoffatomen umgeben ist, wobei zwei der Bindungen lang sind (=H-Brücken), zwei kurz (=kovalent). Die Wasserstoffatome befinden sich in einem (meist asymmetrischen) Doppelminimumpotenzial und können leicht von einem zum anderen Sauerstoff wechseln. Wasserstoffbrücken werden dann gebildet wenn der Was-

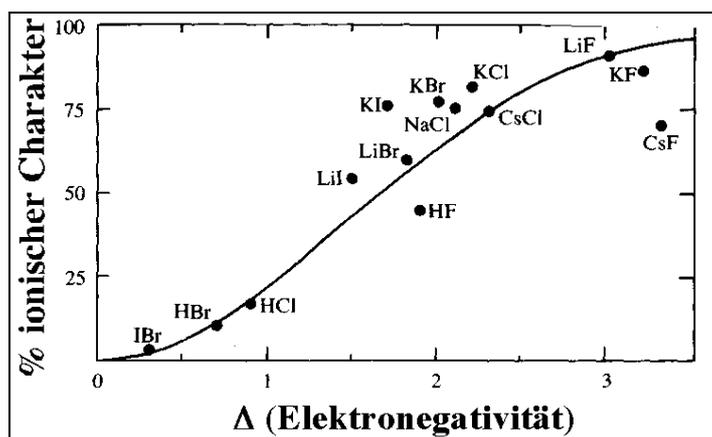


serstoff an einen Sauerstoff oder einen Stickstoff gebunden ist und sich ein weiteres Sauerstoff oder Stickstoffatom mit einem freien Elektronenpaar in der Nähe befindet. Die Wasserstoffbrücken sind auch für die hohen Schmelz- und Siedepunkte von Wasser verantwortlich: Bei einem Molekulargewicht von 18 siedet Wasser bei +100°C. Als Vergleich kann man Neon betrachten, welches ein Atomgewicht von 20 aufweist und bei -249°C verdampft.



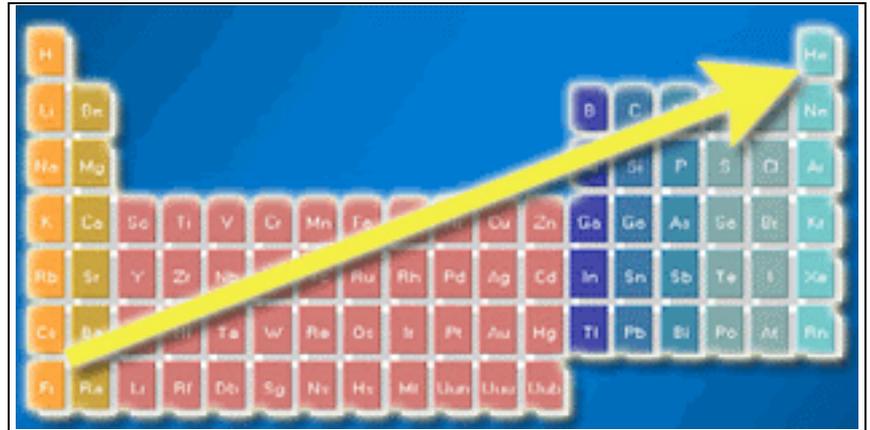
Wasserstoffbrücken spielen aber auch in der Biologie eine große Rolle. So werden z.B. die beiden Stränge des DNS-Moleküls durch Wasserstoffbrücken zusammengehalten. Das Basenpaar Guanin/Cytosin kann 3 Wasserstoffbrücken bilden, das Basenpaar Adenin/Thymin nur zwei. Dies ist ein wesentlicher Grund für die Ausbildung der Paare. Auch bei der Proteinfaltung spielen Wasserstoffbrücken eine wichtige Rolle.

Die hier diskutierte Klassifizierung von Bindungstypen ist hilfreich. Wirkliche Materialien lassen sich aber selten exakt einer dieser Kategorien zuordnen. Stattdessen tragen im allgemeinen unterschiedliche Bindungsarten bei, wie das Beispiel der Übergangsmetalle zeigt. So kann man bei binären Verbindungen einen kontinuierli-



chen Übergang von kovalenter zu ionischer Bindung beobachten. Der relevante Parameter ist die Differenz der Elektronegativitäten der beiden Partner.

Elektronegativität bezeichnet die Tendenz, ein zusätzliches Elektron aufzunehmen, respektive die eigenen zu behalten. Sie ist für kleine Atome auf der rechten Seite des Periodensystems am höchsten, während große Atome mit nur wenigen Elektronen in der äußersten Schale diese leichter abgeben.



### 3.3. Gitterenergie

#### 3.3.1. Van der Waals

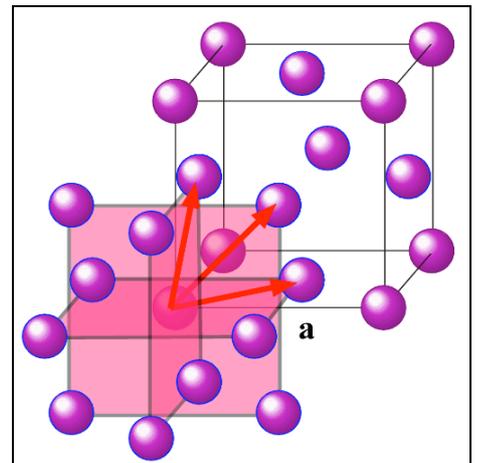
In Festkörpern bewirken diese Kräfte, dass sich eine sehr große Zahl von Atomen aufgrund ihrer Wechselwirkung in ein regelmäßiges Gitter anordnen. Wir müssen deshalb nicht nur einzelne Paare betrachten, sondern auch das gesamte Gitter. Zum Glück findet man, dass sich die Eigenschaften des Gitters in sehr vielen Fällen auf die Paarwechselwirkungen zurückführen lassen. Dies gilt nicht bei Metallen, die wir hier ausdrücklich nicht diskutieren.

Die Gitterenergie erhält man dementsprechend indem man über alle möglichen Paarwechselwirkungen summiert. Im Falle der van der Waals Moleküle fällt die Stärke der Wechselwirkung

$$U_{ij}(R) = 4 \varepsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{R_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{R_{ij}} \right)^6 \right]$$

mit der sechsten Potenz des Abstandes ab, sodass fast nur die Wechselwirkung zwischen nächsten Nachbarn eine Rolle spielt.

Wir betrachten als Beispiel die fcc Struktur. Hier besitzt jedes Atom 12 nächste Nachbarn im Abstand  $\frac{a}{\sqrt{2}}$ . Von der Stelle (0,0,0) aus sind dies die Positionen  $(\pm 1/2, \pm 1/2, 0)$ ,  $(\pm 1/2, 0, \pm 1/2)$ ,  $(0, \pm 1/2, \pm 1/2)$ . In der zweiten Schale mit Abstand  $a$  befinden sich 6 Nachbarn an den Positionen  $(\pm 100)$ ,  $(0, \pm 1, 0)$ ,  $(0, 0, \pm 1)$ . Wir schreiben für  $R_{ij} = p_{ij} R$ , so dass  $p_{ij}$  den Abstand in Einheiten des Abstandes  $R$  zwischen nächsten Nachbarn darstellt. Eine Summierung über alle Paarwechselwirkungen ergibt für diese Struktur



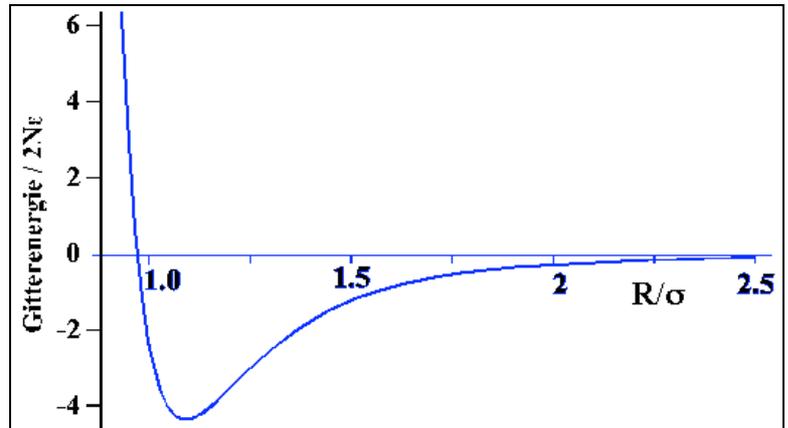
$$\begin{aligned} \sum_j 1/R_{ij}^6 &= \frac{1}{R^6} \sum_j 1/p_{ij}^6 = \\ \frac{1}{R^6} [12 + \frac{6}{8} + \frac{24}{27} + \frac{12}{16} + \frac{8}{216} + \frac{48}{343} + \frac{6}{512} + \dots] &= \frac{1}{R^6} 14.45 \end{aligned}$$

$$\sum_j 1/R_{ij}^{12} = \frac{1}{R^{12}} 12.13 .$$

Bei der abstoßenden Wechselwirkung spielen somit praktisch nur die nächsten Nachbarn eine Rolle, während bei der anziehenden Wechselwirkung auch etwas entferntere Schalen eine Rolle spielen. Die Gesamtenergie wird damit

$$U(R) = \frac{1}{2} \sum_{ij} U_{ij}(R_{ij}) = 2 N \varepsilon \left[ 12.13 \left( \frac{\sigma}{R} \right)^{12} - 14.45 \left( \frac{\sigma}{R} \right)^6 \right],$$

wobei N die Anzahl der Gitteratome darstellt. Die Gitterenergie verhält sich als Funktion des Abstandes zwischen nächsten Nachbarn qualitativ identisch zur Paar-Wechselwirkung. Allerdings sind die Achsen durch die Gittersumme umskaliert worden.



Den Gleichgewichtsabstand  $R_0$  erhält man aus der Minimierung der Gitterenergie bezüglich des Abstandes:

$$\left. \frac{dU}{dR} \right|_{R_0} = 0 = -2N\varepsilon \left[ 12 \cdot 12.13 \frac{\sigma^{12}}{R_0^{13}} - 6 \cdot 14.45 \frac{\sigma^6}{R_0^7} \right].$$

$$145.56 \sigma^6 = 86.7 R_0^6.$$

Daraus folgt, dass der Gleichgewichtsabstand  $R_0 = 1.09 \sigma$  sein sollte. Da sich der Parameter  $\sigma$  aus Messungen in der Gasphase bestimmen lässt, kann diese Vorhersage experimentell überprüft werden. Tatsächlich liegen die Gitterkonstanten für alle Edelgase im Bereich von  $1.09 \dots 1.14 \sigma$ .

Indem man diesen Gleichgewichtsabstand in das Potenzial einsetzt erhält man die Bindungsenergie  $U = -8.6N\varepsilon$ , die man wiederum aus Gasphasenmessungen erhalten kann. Dabei wird aber die Nullpunktsenergie der Bewegung der Atome noch nicht berücksichtigt, welche insbesondere bei den leichten Atomen eine signifikante Reduktion der Bindungsenergie von bis zu 28% ergeben.

### 3.3.2. Ionische Bindung

Im Falle der ionischen Bindung gehen wir aus von der Paarwechselwirkung

$$U_{ij} = \lambda \exp(-p_{ij}R/\rho) - \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \frac{q_i q_j}{p_{ij}R}.$$

Da der Abstoßungsterm exponentiell mit der Distanz abfällt kann er für alle Paare außer den nächsten Nachbarn vernachlässigt werden. Dieser Teil der Gittersumme wird damit für das i-te Ion

$$U_i = z \lambda e^{-R/\rho},$$

wobei  $z$  die Zahl der nächsten Nachbarn beschreibt.

Beim Coulomb Term schreiben wir die Summe als

$$U_i = - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \alpha q^2/R$$

wobei die Madelung-Konstante  $\alpha \equiv - \sum_j \frac{\pm 1}{p_{ij}}$  eine Summe über alle Atome des Gitters darstellt. Sie hängt nur von den relativen Koordinaten  $p_{ij}$  ab und kann deshalb für einen bestimmten Gittertyp berechnet werden. Meist wird auch das Produkt der Ladungen in die Summanden eingebracht, so dass  $\alpha \equiv - \sum_j \frac{q_i q_j}{p_{ij}}$ . Unterschiedliche Substanzen, welche im gleichen Gittertyp kristallisieren besitzen somit die gleiche Madelung-Konstante. Die Unterschiede in der Gitterenergie sind (in dieser Näherung) lediglich auf die unterschiedlichen Abstände  $R$  zurückzuführen.

Die Gitterkonstante  $a$ , resp. der Abstand  $R$  wird bestimmt durch die Minimierung der Energie bezüglich  $R$ . Der Gleichgewichtsabstand  $R_0$  ist bestimmt durch

$$\partial U_i / \partial R |_{R_0} = 0 = -z\lambda e^{-R_0/\rho} / \rho + \alpha \frac{1}{4\pi\epsilon_0} q^2 / R_0^2 .$$

$$z \lambda 4\pi\epsilon_0 R_0^2 e^{-R_0/\rho} = \rho \alpha q^2 .$$

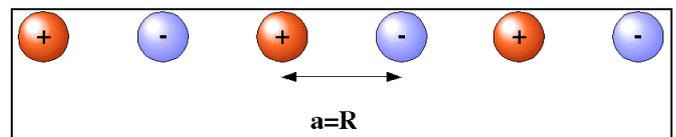
Wir verwenden diese Beziehung für die Berechnung der Gesamtenergie

$$U_{\text{tot}} = - \frac{N\alpha q^2}{4\pi\epsilon_0 R_0} (1 - \rho/R_0) .$$

Die Energie ist somit proportional zur Madelung-Konstante, und diese muss positiv sein, damit das Gitter stabil ist.

### 3.3.3. Berechnung der Madelung-Konstanten

Im eindimensionalen Fall kann die Madelung-Konstante relativ einfach berechnet werden. Wir summieren über eine alternierende Kette mit konstantem Abstand und erhalten



$$\alpha = 2[1 - 1/2 + 1/3 - 1/4 + \dots]$$

Für die Berechnung der Summe kann man die Reihenentwicklung

$$\ln(1+x) = x - x^2/2 + x^3/3 - x^4/4 \dots$$

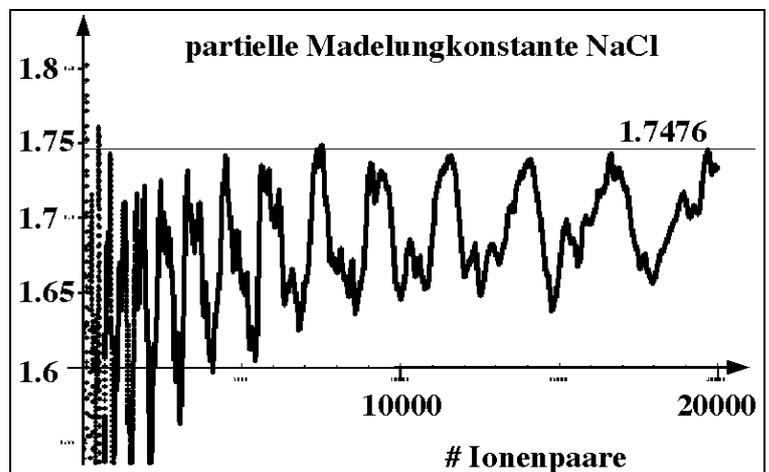
verwenden und erhält  $\alpha = 2\ln 2$ .

In drei Dimensionen ist die analytische Berechnung der Summe im Allgemeinen sehr schwierig. Wir betrachten als Beispiel zunächst das Natriumchlorid. Wir können entweder ein Na oder ein Cl Ion als Referenz benutzen und wählen Na. Jedes Na Ion ist von 6 Cl Ionen in oktaedrischer Anordnung umgeben, wobei der Abstand die Hälfte der Gitterkonstante beträgt.

Diese tragen somit einen Beitrag 6 zur Madelung-Konstante bei. Die zweitnächsten Nachbarn sind wieder Na Ionen: 12 sitzen im  $\sqrt{2}$  fachen Abstand. Bis zu dieser Koordinationshülle gerechnet ist die Madelung-Konstante deshalb  $6 - 12\sqrt{2}$ . Die nächsten beiden Hüllen bestehen aus 8 Cl Ionen im Abstand  $\sqrt{3}$  und 6 Na Ionen im Abstand 2. Die Konvergenz ist offenbar sehr langsam.

Schale	$\pm p_{ij}$	# Ionen	$\alpha$ (part.)
1	+1	6	6
2	-2	12	-2.49
3	$+\sqrt{3}$	8	2.13
4	-2	6	-0.87
5	$+\sqrt{5}$	24	9.87
6	$-\sqrt{6}$	24	0.07
7	$-\sqrt{8}$	12	-4.17
8	+3	30	5.83

Eine etwas bessere Konvergenz erhält man durch Aufsummieren über die Beiträge von entgegengesetzten Ionenpaaren. Auch hier muss man jedoch über viele Tausend Ionenpaare summieren bis die Schwankungen gering werden. Diese Technik kann man verfeinern und anstelle von Ionenpaaren andere neutrale Einheiten aufsummieren. Der Vorteil bei der Verwendung von neutralen Einheiten liegt darin, dass deren Potenzial eine kürzere Reichweite hat, so dass die Konvergenz schneller ist. Eine weitere Methode ist diejenige von Ewald, bei der man kurzreichweitige Beiträge im direkten Raum aufsummiert, langreichweitige im reziproken Raum. Dort erscheinen langreichweitige, d.h. langsam variierende Beiträge, in der Nähe des Ursprungs, so dass die Integrationsgrenzen eng gesetzt werden können.



Für unterschiedliche Gittertypen erhält man die Werte

NaCl: 1.7476	CsCl: 1.7627
ZnS: 1.6381	CaF <sub>2</sub> : 5.0388