

# 3 Bindungen im Festkörper

Dass ich erkenne, was die Welt im Innersten zusammenhält ..<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Faust, Teil I

Die Energie, die man benötigt, um einen Kristall in seine neutralen Bestandteile (Atome oder Moleküle) zu zerlegen, wird als Bindungsenergie bezeichnet.

## 3.1 Grundlagen

### 3.1.1 Wechselwirkung und Bindungsenergie

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. Wie immer verwenden wir die Born-Oppenheimer Näherung, d.h. wir betrachten die Position der Kerne als klassische Größen.

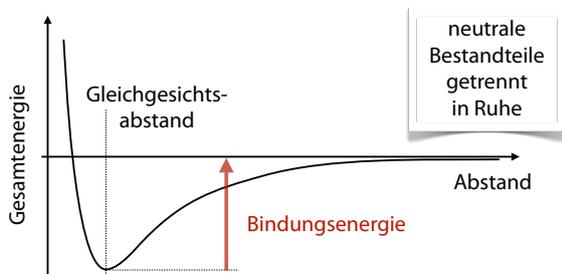


Abbildung 3.1: Definition der Bindungsenergie.

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 von Valenzelektronen mit positiv geladenen Atomrümpfen. Das Wechselspiel zwischen den unterschiedlichen Abstands- und Richtungsabhängigkeiten ergibt die beobachtete Gleichgewichtsstruktur. Ein vollständiges Verständnis setzt jedoch quantenmechanische Betrachtungen voraus.

Bindungsenergien werden meist in der Einheit eV angegeben. Dabei entspricht 1eV/Atom

$$\begin{aligned}
 1 \frac{\text{eV}}{\text{Atom}} &= 1,6 \cdot 10^{-19} \frac{\text{J}}{\text{Atom}} \\
 &= 1,6 \cdot 10^{-19} \cdot 6 \cdot 10^{23} \frac{\text{J}}{\text{Mol}} \\
 &= 96 \frac{\text{kJ}}{\text{Mol}}.
 \end{aligned}$$

Es ist außerdem nützlich, diese Einheit in die Skala von Frequenzen und Wellenlängen umzurechnen:

$$\begin{aligned}
 1 \text{ eV} &\sim \frac{1,6 \cdot 10^{-19}}{6,6 \cdot 10^{-34}} \text{ Hz} = 2,4 \cdot 10^{14} \text{ Hz} \\
 &\sim \frac{3 \cdot 10^8}{2,4 \cdot 10^{14}} \text{ m} = 1,2 \mu\text{m}.
 \end{aligned}$$

Dies entspricht einer Frequenz, resp. Wellenlänge im nahen infraroten Bereich des elektromagnetischen Spektrums. Der sichtbare Bereich des Spektrums entspricht Photonenenergien von etwa 1,7 bis 3 eV.

### 3.1.2 Bindungstypen

Die Bestandteile eines Festkörpers können auf unterschiedliche Art zusammengehalten werden. Es ist meist nützlich, als Bestandteile Moleküle oder Atomrümpfe und Valenzelektronen zu betrachten. Die Wechselwirkungen zwischen diesen Bestandteilen können sich auf qualitativ sehr unterschiedliche Weise bemerkbar machen. Eine erste Klassifizierung unterscheidet fünf Bindungstypen

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

Eine grobe Orientierung über die wichtigsten Eigenschaften dieser Bindungstypen gibt Tabelle 3.1. Ionische und kovalente Bindungen ergeben die größten Bindungsenergien und damit die starrsten Festkörper. Abbildung 3.2 zeigt eine bildliche Darstellung der vier wichtigsten Bindungstypen.

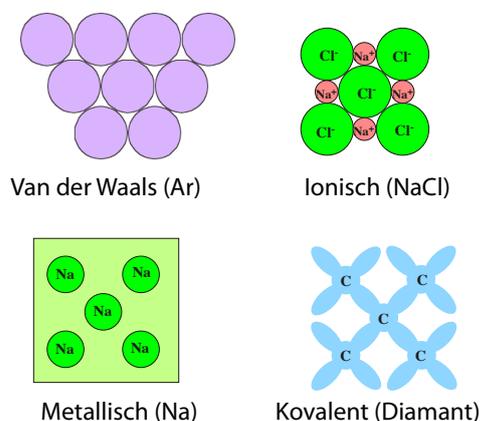


Abbildung 3.2: Bildliche Darstellung der vier wichtigsten Bindungsarten.

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 Bin-

dung sind die Bestandteile entgegengesetzt geladen und werden durch Coulomb-Wechselwirkung angezogen. 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.

### 3.1.3 Bindungsenergien: Übersicht

Die hier diskutierten unterschiedlichen Bindungstypen sollten als idealisierte Modelle verstanden werden. In der Natur kommen sie nicht in reiner Form vor, sondern man findet Systeme, die sowohl kovalente wie auch metallische Bindungsanteile aufweisen. Man spricht deshalb davon, dass in einem bestimmten Kristall der Charakter der Bindungen z.B. überwiegend kovalent oder überwiegend ionisch sei. Die van der Waals Wechselwirkung tritt immer auf, ist aber schwächer als die anderen Bindungstypen. Nur wenn andere Bindungstypen keine Rolle spielen, wie z.B. bei Edelgasen, wird der Einfluss der van der Waals Wechselwirkung direkt beobachtbar.

Die Stärke des Zusammenhaltes kann durch die Bindungsenergie charakterisiert werden, welche dem Kristall zugeführt werden muss, um ihn in Atome oder Moleküle zu zerlegen, welche durch unendlich große Distanz getrennt sind. Ein Blick auf die Tabelle 3.2 der Bindungsenergien für die Elemente zeigt die großen Unterschiede, die hier auftreten können. Die Werte reichen von ca. 0,1 eV bei Edelgasen bis zu 8,9 eV bei Wolfram. 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 0 K zu einem Festkörper, außer man legt Druck an.

Die Tatsache, dass die Bindungsenergie stark von der Gruppe (d.h. der Spalte in der Tabelle) abhängt, zeigt, dass die Erklärung und Berechnung von Bindungseigenschaften nur mit Hilfe der Quantenmechanik möglich ist. Die Unterschiede zwischen den einzelnen Gruppen sind

Typ	Beispiel	Gitterkonstante in Å	Bindungsenergie in 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

Tabelle 3.1: Einige Eigenschaften der wichtigsten Bindungstypen

auf die unterschiedliche Affinität zu Valenzelektronen (eigenen oder fremden) zurückzuführen. Schwere Übergangsmetalle zeigen die höchsten Bindungsenergien. Die Stärke der Bindungsenergie bedingt auch viele weitere Materialparameter, wie z.B. den Schmelzpunkt oder die Elastizität des Materials.

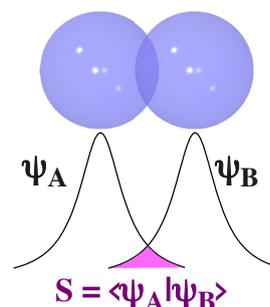
### 3.1.4 Das Wasserstoffmolekül

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 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 in der Born-Oppenheimer Näherung 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 die gemittelte Gesamtenergie für unterschiedliche Kernkonfigurationen berechnen. In diesem Potenzial kann man die Bewegung der Kerne als harmonische Oszillatoren diskutieren (siehe Kap. 4).

Abbildung 3.3: Überlapp der Orbitale im H<sub>2</sub>-Molekül.

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 Vertau-

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										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																											
←----- eV/Atom -----→																																												
←----- kcal/mol -----→																																												
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 2.16 50.2	Po 144 1.50 34.5	At	Rn 19.5 0.202 4.66																											
Fr	Ra 180. 1.66 38.2	Ac 410. 4.25 98	<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tbody> <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> </tbody> </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																															

Tabelle 3.2: Bindungsenergie der Elemente.

schung 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 und dass die Elektronen sich gegenseitig abstoßen.

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.

### 3.1.5 Energie

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 beiden Basisfunktionen sind für endliche Abstände nicht orthogonal, sondern besitzen ein endliches Überlappintegral

$$S = \langle \Psi_A | \Psi_B \rangle.$$

$S$  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  $S \leq 1$ . Wenn das Überlappintegral nicht verschwindet, so können die beiden Basisfunktionen  $\Psi_{A,B}$  nicht Eigenfunktionen des Hamiltonoperators des Gesamtsystems sein.

Im Folgenden sollen deshalb die Eigenfunktionen des gekoppelten Systems bestimmt werden, analog zum Problem von zwei gekoppelten Pendeln. Die Energie von  $\Psi$  ist

$$\begin{aligned}\mathcal{E} &= \frac{\langle \Psi | \mathcal{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \\ &= \frac{c_A^2 \mathcal{H}_{AA} + c_B^2 \mathcal{H}_{BB} + 2c_A c_B \mathcal{H}_{AB}}{c_A^2 + c_B^2 + 2c_A c_B S}\end{aligned}\quad (3.1)$$

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

$$\mathcal{H}_{xy} = \langle \Psi_x | \mathcal{H} | \Psi_y \rangle \quad (3.2)$$

die Matrixelemente des Hamiltonoperators dar und das Überlappintegral  $S$  wurde ebenfalls als reell angenommen.

Wir erweitern Gleichung (3.1) mit dem Nenner der rechten Seite:

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

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

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

Die Ableitung nach  $c_B$  ergibt entsprechend

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

In Matrixschreibweise entspricht das

$$\begin{pmatrix} \mathcal{H}_{AA} - \mathcal{E} & \mathcal{H}_{AB} - \mathcal{E}S \\ \mathcal{H}_{AB} - \mathcal{E}S & \mathcal{H}_{BB} - \mathcal{E} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_A \\ c_B \end{pmatrix} = 0, \quad (3.3)$$

wenn wir benutzen, dass für identische Atome  $\mathcal{H}_{AA} = \mathcal{H}_{BB}$ . Damit dieses Gleichungssystem lösbar ist, muss die Determinante

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

verschwinden. Dies können wir als Gleichung für die Energie verwenden,

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

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

Die Lösungen dieser quadratischen Gleichung sind

oder

$$\mathcal{E}_{s,as} = \frac{\mathcal{H}_{AA} \pm \mathcal{H}_{AB}}{1 \pm S}. \quad (3.4)$$

### 3.1.6 Molekülorbitale

Die Energien können auch über die Eigenzustände gefunden werden. Berücksichtigt man die Symmetrie des Problems, so müssen die Eigenzustände durch die symmetrische, respektive antisymmetrische Linearkombination der Basisorbitale gegeben sein,

$$\begin{aligned}\Psi_s &= \frac{\Psi_A + \Psi_B}{\sqrt{2(1 + S)}} \\ \Psi_{as} &= \frac{\Psi_A - \Psi_B}{\sqrt{2(1 - S)}},\end{aligned}$$

d.h. die symmetrische und antisymmetrische Linearkombination der beiden Atomorbitale. Dies lässt sich überprüfen durch Einsetzen in die Schrödingergleichung:

$$\begin{aligned}\mathcal{H}\Psi_s &= (\mathcal{H}_{AA} + \mathcal{H}_{AB})\Psi_s \\ \mathcal{H}\Psi_{as} &= (\mathcal{H}_{AA} - \mathcal{H}_{AB})\Psi_{as}.\end{aligned}$$

Daraus erhält man wiederum die Energien (3.4).

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

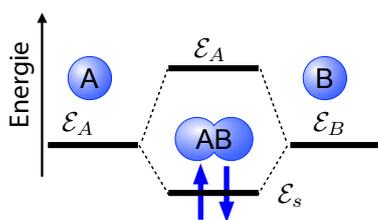


Abbildung 3.4: Energie der Orbitale im  $H_2$ -Molekül im Vergleich zu den Energien der atomaren Zustände.

maximal zwei Elektronen besetzt werden. Offensichtlich weist das neutrale Wasserstoffmolekül, bei dem das bindende Orbital von zwei Elektronen mit entgegengesetztem Spin besetzt wird, die stabilste Konfiguration auf.

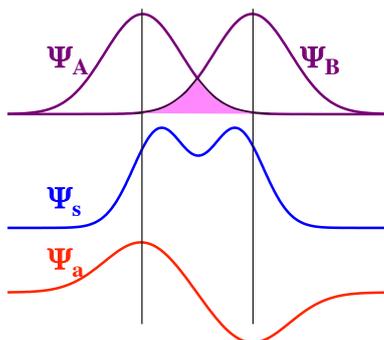


Abbildung 3.5: Molekülorbitale im  $H_2$ -Molekül.

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  $\Psi_a$  hingegen weist zwischen den beiden Kernen eine Knotenebene auf; in dieser Ebene verschwindet die Elektronendichte.

Die Eigenfunktionen der Elektronen im  $H_2$ -Molekül haben die in Abb. 3.5 grob gezeigte Form. Dieses Verfahren wird nicht nur für  $H_2$  verwendet, sondern auch für alle anderen Moleküle. Es kann als Störungsrechnung betrachtet werden: Ausgangspunkt sind die unabhängigen Atome und die Wechselwirkung wird in deren Basis als Störung eingeführt, welche die Energien

und Eigenzustände verändert. Genauere Funktionen können nur durch aufwändige numerische Rechnungen bestimmt werden, welche in großen Molekülen bald unhandlich werden.

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 im Rahmen des Modells freier Elektronen genauer diskutiert ( $\rightarrow$  Kap. 5).

## 3.2 Paarwechselwirkungen

Dieses Unterkapitel behandelt Wechselwirkungen zwischen 2 Partnern, analog zum  $H_2$ -Molekül. Die beiden Partner können neutrale Atome, Moleküle oder geladene atomare Ionen sein.

### 3.2.1 Kovalente Bindung

Wie beim  $H_2$ -Molekül diskutiert, nimmt das Überlappintegral und damit die Stärke der Wechselwirkung zwischen den beiden Atomen mit abnehmendem Abstand zu. Damit steigt die Aufspaltung zwischen dem symmetrischen und dem antisymmetrischen Orbital.

Das antisymmetrische Orbital liegt für alle Abstände über den Atomorbitalen, wie in Abb. 3.6 gezeigt. Bringt man das Molekül in diesen Zustand, so kann es immer Energie gewinnen, indem seine Kerne sich voneinander entfernen - es fliegt somit auseinander. Man nennt dieses Orbital deshalb antibindend, im Gegensatz zum tiefer liegenden bindenden Orbital. Bringt man ein Molekül in den Grundzustand, 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. Dieses Orbital besitzt deshalb ein Energieminimum

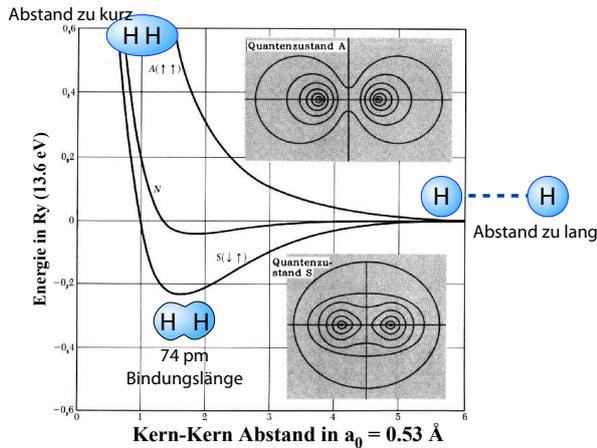


Abbildung 3.6: Energie der Molekülorbitale im  $H_2$ -Molekül als Funktion des Abstandes.

als Funktion des Abstandes. Dies entspricht dem Gleichgewichtsabstand der Atome.

Insgesamt kann das System seine Energie erniedrigen, wenn jedes der beiden Atome ein Elektron zur Bindung beiträgt. Sind es mehr als 2 Elektronen (z.B. bei gefüllten Schalen, wie z.B. den Edelgasen), so müssen auch antibindende Orbitale belegt werden. Dadurch erhöht sich die Gesamtenergie und eine Bindung findet nicht statt.

Bindungen dieser Art werden als kovalente Bindungen bezeichnet. Sie zeichnen sich dadurch aus, dass beide Partner Elektronen beisteuern, um Orbitale zu besetzen, welche nicht an einem der beiden Atome lokalisiert sind. Sie bilden sich vor allem zwischen den Atomen von Nichtmetallen aus. Sämtliche Moleküle werden durch kovalente Bindungen zusammengehalten.

### 3.2.2 Kovalente Bindungen in Festkörpern

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 (Begründung

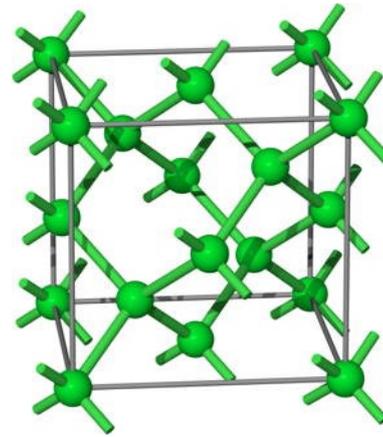


Abbildung 3.7: Einheitszelle von Diamant.

→ Kap. [3.2.3](#)). Die resultierende Kristallstruktur hat eine relativ niedrige Raumbfüllung 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.

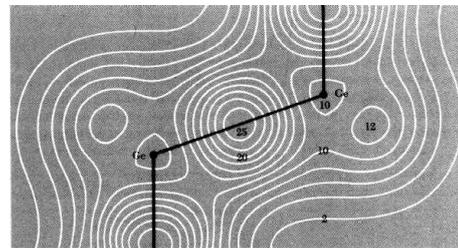


Abbildung 3.8: Elektronendichte der Bindungselektronen in Germanium.

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, bei hohen

Temperaturen stellt er aber auch einen sehr attraktiven Halbleiter dar.

### 3.2.3 Hybridorbitale

Atomarer Kohlenstoff besitzt 6 Elektronen. Davon füllen 4 Elektronen die beiden energetisch niedrigsten Orbitale, das 1s und das 2s Orbital mit jeweils zwei Elektronen mit entgegengesetztem Spin. Nach der einfachen Regel, dass Bindungen über die ungepaarten Elektronen zustande kommen, müsste somit Kohlenstoff zweiwertig sein, also 2 Bindungen eingehen können. Dies entspricht jedoch nicht dem experimentellen Befund: Stattdessen ist Kohlenstoff vierwertig, wie z.B. aus der Struktur von Diamant erkennbar.

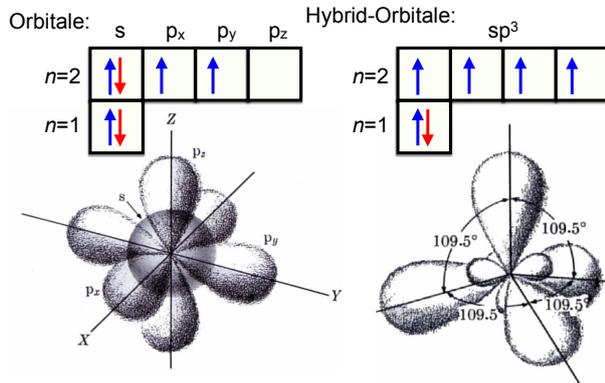


Abbildung 3.9: Orbitale von atomarem Kohlenstoff (links), mit 6 Elektronen besetzt und  $sp^3$  Hybrid-Orbitale (rechts).

Die kann man verstehen, wenn man als Ausgangspunkt nicht mehr die 2s und 2p Orbitale betrachtet, sondern symmetrisiert Hybridorbitale. Die sogenannten  $sp^3$  Hybridorbitale kann man schreiben als

$$\begin{aligned} \Psi_1 &= \frac{1}{2} (\Psi_s + \Psi_{p_x} + \Psi_{p_y} + \Psi_{p_z}) \\ \Psi_2 &= \frac{1}{2} (\Psi_s + \Psi_{p_x} - \Psi_{p_y} - \Psi_{p_z}) \\ \Psi_3 &= \frac{1}{2} (\Psi_s - \Psi_{p_x} + \Psi_{p_y} - \Psi_{p_z}) \\ \Psi_4 &= \frac{1}{2} (\Psi_s - \Psi_{p_x} - \Psi_{p_y} + \Psi_{p_z}) . \end{aligned}$$

Abb. 3.9 zeigt links die Orbitalkonfiguration für atomaren Kohlenstoff, rechts für die  $sp^3$ -Hybridisierung. Im letzteren Fall ist die Energie von allen vier Orbitalen gleich und ihre Anordnung hat die Symmetrie eines Tetraeders. Der Winkel zwischen 2 Orbitalen beträgt jeweils etwa  $109,5^\circ$ . Die entspricht auch etwa dem Winkel zwischen 2 Bindungen in vielen Molekülen oder Festkörpern, so z.B. im Diamant.

Neben dieser vollständigen Hybridisierung gibt es auch Fälle, in denen das s-Orbital nur mit 1 oder 2 p-Orbitalen hybridisiert. Die drei Fälle werden als  $sp^n$ -Hybridisierung mit  $n = 1, 2, 3$  zusammengefasst. Dabei entstehen aus jeweils einem s-Orbital und  $n$  p-Orbitalen  $n + 1$   $sp^n$  Orbitale. Diese besitzen die Form einer Keule. Die Anordnung der Hybrid-Keulen ist für

- $n = 3$  tetraedrisch
- $n = 2$  sternförmig planar
- $n = 1$  linear

Es bleiben jeweils  $3 - n$  p-Orbitale übrig. Kohlenstoff besitzt selber 4 Valenzelektronen. In der überwiegenden Mehrzahl der Verbindungen kombinieren diese mit 4 weiteren Elektronen der Bindungspartner, so dass insgesamt alle Orbitale mit jeweils 2 Elektronen mit entgegengesetztem Spin besetzt sind.

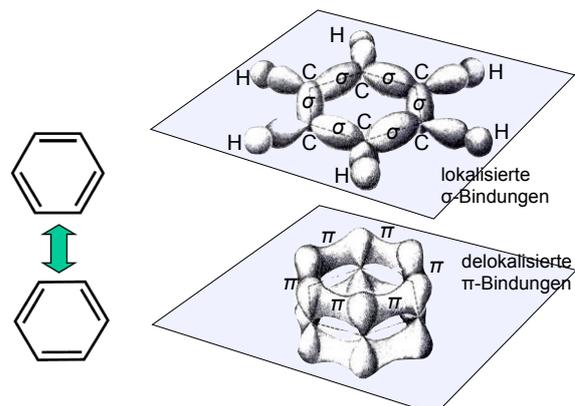


Abbildung 3.10: Orbitale in Benzol:  $\sigma$ - und  $\pi$ -Bindungen.

Die beiden Arten von Orbitalen bilden un-

terschiedliche Arten von Bindungen. Die  $sp^n$ -Orbitale bilden sogenannte  $\sigma$ -Orbitale, bei denen sich die Elektronendichte um die Verbindungsachse der beteiligten Atome konzentriert. Die reinen  $p$ -Orbitale, bei denen die Ladungsdichte am Kern einen Knoten aufweist, bilden hingegen  $\pi$ -Orbitale, welche auf der Verbindungsachse einen Knoten aufweisen. In diesem Fall verschwindet also die Elektronendichte auf der Verbindungsachse zwischen den Kernen. Solche  $\pi$ -Orbitale können auch weit ausgedehnt sein. In Graphen, z.B., sind die Orbitale über die gesamte Ebene delokalisiert.

### 3.2.4 Polare Bindungen

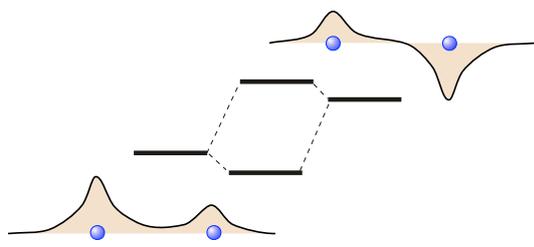


Abbildung 3.11: Energie und Form der Molekülorbitale in einem polaren Molekül.

Die Wechselwirkung im Wasserstoffmolekül ist symmetrisch, da eine Bindung zwischen zwei identischen Atomen entsteht. Auch in Kohlenstoff-Verbindungen oder elementaren Festkörpern sind die Bindungen symmetrisch. 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 Abb. 3.11 zeigt. Das tiefer liegende Orbital ist dominiert durch das energetisch näher liegende Atomorbital und auch die Elektronendichte ist auf diesem Atom konzentriert.

Abb. 3.12 zeigt als Beispiel die Ladungsverteilung in einem Wassermolekül. Hier werden die Bindungselektronen näher zum Sauerstoff verschoben. Dieser erhält dadurch eine partiell ne-

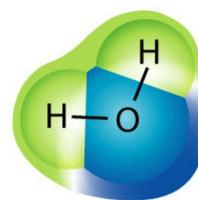


Abbildung 3.12: Ladungsverteilung im Wassermolekül: negative Ladungsdichte ist blau, positive grün.

gative Ladung, die Wasserstoffatome eine positive Partialladung.

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 zum Atom mit der höheren Elektronegativität statt.

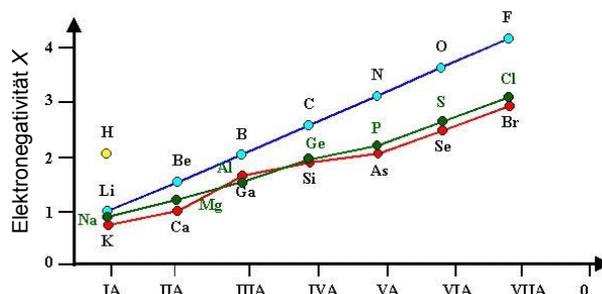


Abbildung 3.13: Elektronegativität als Funktion von Gruppe und Periode.

Elektronegativität  $X$  ist ein relatives Maß für die Kraft, mit der ein Atom ein gemeinsames Elektron an sich bindet. Sie ist proportional zur Summe aus Ionisierungsenergie  $\mathcal{E}_i$  und Elektronenaffinität  $\mathcal{E}_A$ ,

$$X \propto \mathcal{E}_i + \mathcal{E}_A.$$

Wie in Abb. 3.13 gezeigt, steigt sie innerhalb einer Periode von links nach rechts an und nimmt innerhalb einer Gruppe mit zunehmender Elektronenzahl ab.

Sie ist somit für kleine Atome auf der rechten Seite des Periodensystems am höchsten, während große Atome mit nur wenigen Elektronen in der

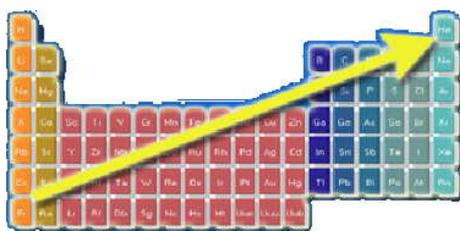


Abbildung 3.14: Verlauf der Elektronegativität im Periodensystem.

äußersten Schale diese leichter abgeben ( $\rightarrow$  Abb. 3.14).

Der Grad der Ionisierung hängt von der Differenz der Elektronegativität der beiden Partner ab. Je größer diese Differenz, desto größer der Grad des Transfers. Ein vollständiger Transfer entspricht dem Idealfall einer ionischen Bindung.

### 3.2.5 Ionenpaare

Das typische Beispiel für ionische Kristalle sind die Alkali-Halogenide: Hier wird ein Elektron von einem Alkali-Atom auf ein Halogen-Atom übertragen, so dass die beiden einfach geladenen Ionen jeweils Edelgaskonfiguration erreichen. Der Übertrag des einzelnen Valenzelektrons vom Natrium auf das Chlor ergibt für  $\text{Na}^+$  die Konfiguration  $[\text{Ne}]$  und für  $\text{Cl}^-$  die Konfiguration  $[\text{Ar}]$ .

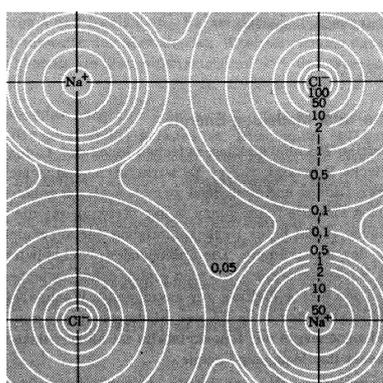


Abbildung 3.15: Verteilung der Elektronendichte in einem NaCl Kristall.

Wie in Abb. 3.15 gezeigt, kann man die Verteilung der Elektronendichte in einem Kristall

mit Röntgenbeugung relativ präzise messen. Aufgrund der Edelgaskonfiguration können sie als geladene Kugeln angenähert werden. Dieses Bild entspricht der Erwartung, dass der Kristall aus Ionen in Edelgaskonfiguration besteht.

Die Energiebilanz bei der Bildung eines Ionenpaares kann in mehrere Schritte zerlegt werden. Es ist sinnvoll, zunächst die Wechselwirkung in einem einzelnen Ionenpaar zu diskutieren. Zunächst findet der Transfer eines Elektrons von einem zum anderen Atom statt, wodurch das Ionenpaar gebildet wird.

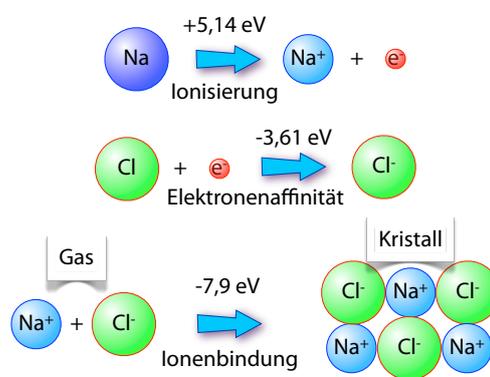


Abbildung 3.16: Energiebilanz bei der Bildung von NaCl.

Wir betrachten hier nicht die Energie, die benötigt wird, um Natrium und Chlor aus ihrer normalen Form (Metall, resp. molekulares Gas) in atomare Form überzuführen. In den ersten beiden in Abb. 3.16 dargestellten Schritten wird ein Elektron von einem Natrium-Atom auf ein Chloratom übertragen. Die gesamte Energie pro Ionenpaar, setzt sich zusammen aus der Ionisierungsenergie  $\mathcal{E}_I$  des Natriums (5.14 eV) und der Elektronenaffinität  $\mathcal{E}_A$  des Chloratoms (-3.61 eV). Diese Beiträge zur Energie können nur aus einer quantenmechanischen Berechnung erhalten werden. Als Beispiel wird in Kochsalz aus 2 Na Atomen und einem  $\text{Cl}_2$ -Molekül 2  $\text{Na}^+$  Ionen und 2  $\text{Cl}^-$ -Ionen. Die elektronische Konfiguration der Atome ist Na:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s = [\text{Ne}] 3s^1$  und Cl:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5 = [\text{Ne}] 3s^2 3p^5$ . Die beiden Ionen haben somit die Konfigurationen  $1s^2 2s^2 2p^6 = [\text{Ne}]$  und  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 = [\text{Ar}]$ . Diese ent-

spricht der Konfiguration der Edelgase Neon und Argon.

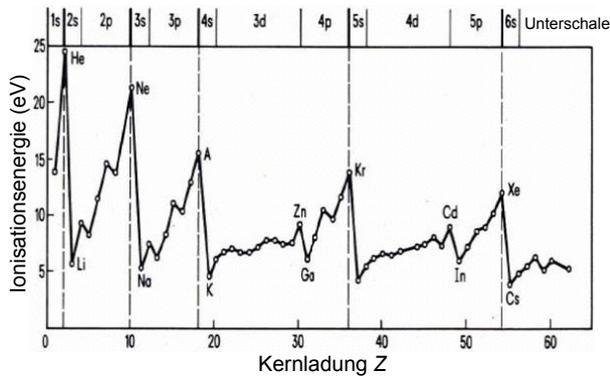


Abbildung 3.17: Ionisationsenergie der Elemente.

Wie in Abb. 3.17 gezeigt, erreicht die Ionisationsenergie bei den Edelgasen (volle Schale) einen Maximalwert, bei den Erdalkalimetallen (ein einzelnes Elektron in der äußersten Schale) einen Minimalwert. Bei der Bildung von  $\text{Cl}^-$  wird hingegen Energie frei. Diese wird als Elektronenaffinität  $\mathcal{E}_A$  bezeichnet.

Der Übertrag eines Elektrons vom Na zum Cl ist insgesamt endotherm, d.h. das Ionenpaar hat eine höhere Energie als die beiden neutralen Atome:

$$\mathcal{E}_I + \mathcal{E}_A = (5,14 - 3,61) \text{ eV} = 1,53 \text{ eV}.$$

Die Gesamtreaktion bis zum Ionenkristall ist trotzdem stark exotherm, weil die beiden entgegengesetzt geladenen Ionen sich durch Coulomb-Wechselwirkung anziehen und dadurch die Energie wieder reduzieren.

Der größte Teil der Bindungsenergie (6,37 eV im Beispiel von NaCl) wird bei der Bildung des Kristallgitters aus den gasförmigen Ionen frei (-7,9 eV). Diese Energie kann in guter Näherung klassisch über die Coulomb-Wechselwirkung zwischen den Ionen berechnet werden. Je geringer der Abstand zwischen den Ionen, desto mehr Energie wird frei. Die anziehende Coulomb-Wechselwirkung ist wesentlich stärker als die van der Waals Wechselwirkung, welche hier vernachlässigt werden kann.

Die Tatsache, dass die entgegengesetzt geladenen Ionen sich nur bis auf einen Abstand von etwa  $3 \text{ \AA}$  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 Funktion des Abstandes  $r_{ij}$  als

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

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 oder als Buckingham-Potenzial bezeichnet. Die Parametern  $\rho$  und  $\lambda$  werden empirisch bestimmt. Typische Werte sind  $\lambda \approx 0,3 \dots 3 \text{ keV}$  und  $\rho \approx 0,3 \text{ \AA}$ .

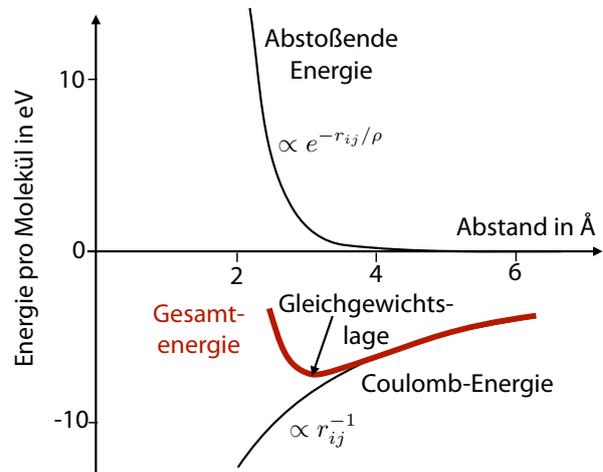


Abbildung 3.18: Abstandsabhängigkeit der Energie in KCl.

Die genaue Form des abstoßenden Potenzials 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 Elektro-

nenhüllen bleibt sehr klein. Der Parameter  $\rho$  des Born-Meyer Potenzials kann experimentell aus Messungen der Kompressibilität bestimmt werden; typische Werte sind rund  $0.3 \text{ \AA}$ .

### 3.2.6 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  $u, v$  Einelektronenfunktionen 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 Quantenzuständen.

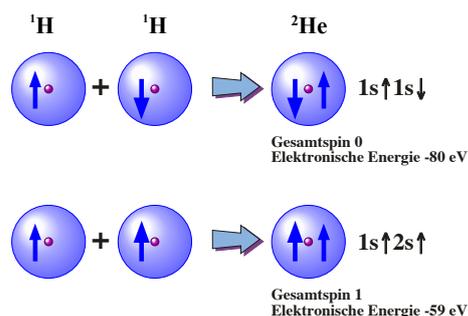


Abbildung 3.19: Energiedifferenz und Pauli Prinzip.

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. Die effektive Energie der Pauli-Abstoßung beträgt somit mindestens 21 eV.

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 Tabelle 3.3 sind Ionenradien für Edelgaskonfigurationen (gefüllte Schalen) gezeigt. Für andere Ladungszustände findet man andere Radien. Je höher die positive Ladung eines Atoms, desto kleiner ist der Ionenradius. Die positiven Ionen ( $\text{Na}^+$ ) sind jeweils etwas kleiner als die entsprechenden neutralen Atome, die negativen ( $\text{Cl}^-$ ) etwas größer.

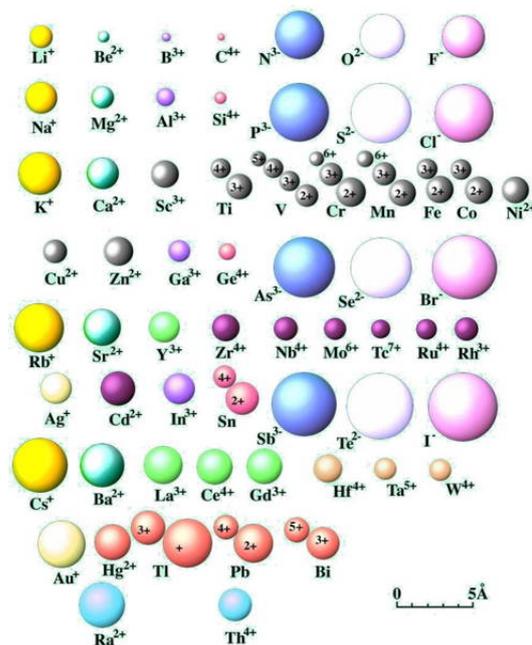


Abbildung 3.20: Grafische Darstellung einiger Ionenradien.

Abb. 3.20 stellt einige Ionenradien graphisch dar.

Einheit : Å

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															0.85	0.77	0.70	0.66	0.64	
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															1.25	1.17	1.10	1.04	0.99	
← Standardradien für Ionen mit Edelgaskonfiguration (gefüllte Schale) →																					
← Atomradien in tetraedisch-kovalenten Bindungen →																					
← Ionenradien für Metalle in 12er Koordination →																					
K 1.33	Ca 0.99	Sc 0.81	Ti 0.68	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn 0.74	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	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag 1.26	Cd 0.97	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	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au 1.37	Hg 1.10	Tl 0.95	Pb 0.84	Bi	Po	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	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu								
1.82	1.83	1.82	1.81	1.80	1.80 <sup>3+</sup>	1.80	1.78	1.77	1.77	1.76	1.75	1.74 <sup>3+</sup>									
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																

Tabelle 3.3: Atom- und Ionenradien der Elemente.

### 3.2.7 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. In einem Kristall, der durch van der Waals-Wechselwirkung zusammengehalten wird, ist die Struktur und die elektronische Verteilung der Bestandteile sehr ähnlich zu derjenigen der freien Bestandteile. Dies ist ein wesentlicher Unterschied zu allen anderen

Bindungstypen.

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

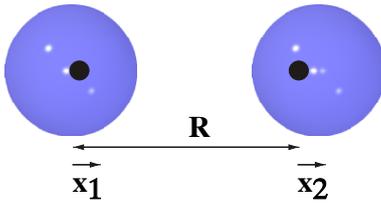


Abbildung 3.21: Schwingung benachbarter Atome.

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. Der entsprechende Hamiltonoperator für ein einzelnes Atom ist somit

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2m}p^2 + \frac{C}{2}x^2.$$

Die Oszillationsfrequenz entspricht einer optischen Resonanz mit Frequenz

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{C}{m}}.$$

Der Abstand zwischen den beiden Atomkernen sei  $R$ , die Auslenkungen der Elektronenhülle aus der Ruhelage seien  $x_1$  und  $x_2$  und die zugehörigen Impulse  $p_1$  und  $p_2$ . In guter Näherung können die Positionen der Kerne als konstant betrachtet werden.

Ohne die Wechselwirkung zwischen den Atomen ist der Hamiltonoperator dieses Systems

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

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

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

Entwickelt man die Brüche in erster Ordnung in  $\epsilon = x/R$ , d.h. für  $1/(1 + \epsilon) \approx 1 - \epsilon$ , verschwindet der Ausdruck in der Klammer:

$$1 + \left( 1 + \frac{x_1}{R} - \frac{x_2}{R} \right) - \left( 1 + \frac{x_1}{R} \right) - \left( 1 - \frac{x_2}{R} \right) = 0.$$

In zweiter Ordnung, d.h. mit

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

erhält man

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_1 &\approx \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 R} \frac{1}{R^2} [(x_1 - x_2)^2 - x_1^2 - x_2^2] \\ &= -\frac{q^2}{2\pi\epsilon_0} \frac{x_1 x_2}{R^3}. \end{aligned}$$

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

### 3.2.8 Gekoppeltes System

Der gesamte Hamiltonoperator ist die Summe

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_1.$$

des ungestörten Systems  $\mathcal{H}_0$  und des Kopplungsterms  $\mathcal{H}_1$ . Auf Grund der Symmetrie des Systems kann der Operator durch Verwendung von

symmetrieangepasste Koordinaten diagonalisiert werden:

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

und damit

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

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

In diesen Koordinaten ist die potenzielle Energie von  $\mathcal{H}_0$

$$\mathcal{H}_{pot} = \frac{C}{2}(x_1^2 + x_2^2) = \frac{C}{2}(x_s^2 + x_a^2)$$

und der Kopplungsoperator

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

Analog definieren wir für die Impulse der beiden Elektronenhüllen:

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

und damit

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

Die kinetische Energie wird somit

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

In den symmetrieangepassten Koordinaten ist der gesamte Hamiltonoperator

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

Offenbar entspricht das einem System von 2 unabhängigen Normalschwingungen, mit den konjugierten Koordinaten  $p_s, q_s$  und  $p_a, q_a$ .

Die beiden unabhängigen Schwingungen haben die Frequenzen

$$\omega_{s,a} = \sqrt{\frac{C}{m} \left( 1 \mp \frac{q^2}{2\pi\epsilon_0 R^3 C} \right)}.$$

Mit Hilfe der Taylor-Reihe

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

und  $x = q^2/(2\pi\epsilon_0 R^3 C)$  können die beiden Frequenzen für  $x \ll 1$  entwickelt werden:

$$\omega_{s,a} \approx \omega_0 \left[ 1 \mp \frac{1}{2} \frac{q^2}{2\pi\epsilon_0 R^3 C} - \frac{1}{8} \left( \frac{q^2}{2\pi\epsilon_0 R^3 C} \right)^2 + \dots \right].$$

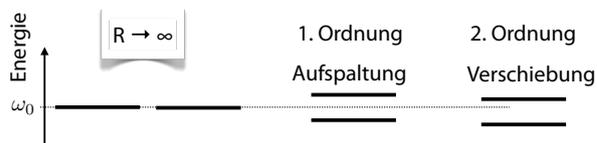


Abbildung 3.22: Aufspaltung und Verschiebung der Schwingungsfrequenzen durch die Kopplung.

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

Im Schwingungsgrundzustand besitzt das Gesamtsystem die Energie

$$\frac{\hbar}{2}(\omega_s + \omega_a).$$

Diese ist etwas geringer als die Grundzustandsenergie  $\hbar\omega_0$  der beiden getrennten Atome. Die Differenz beträgt

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

Da die Energie abnimmt wenn der Abstand zwischen den Atomen kleiner wird, entspricht dies einer anziehenden Wechselwirkung. Ihr Betrag 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 ( $\hbar \rightarrow 0$ ).

Die Wechselwirkung kann in gewisser Näherung auch klassisch diskutiert werden, als Wechselwirkung zwischen zwei gekoppelten schwingenden Dipolen. Da die Stärke eines Dipole mit der dritten Potenz des Abstands abnimmt, nimmt die Wechselwirkung zwischen den beiden mit dem Produkt der Dipole, also mit der sechsten Potenz ab.

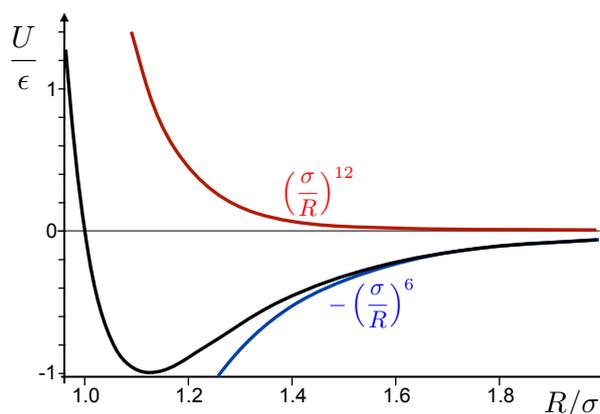


Abbildung 3.23: Abstandsabhängigkeit der Energien im Lennard-Jones Potenzial.

### 3.2.9 Lennard-Jones Potenzial

Wenn sich die Elektronendichteverteilungen zweier identischer Atome mit gefüllten Elektronenschalen überlappen, muss 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  $R$  abhängt.

Das gesamte Potenzial für die Wechselwirkung zwischen zwei Atomen kann damit geschrieben werden als

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

Dieses Potenzial ist als Lennard-Jones Potenzial bekannt. Abb. 3.23 zeigt die beiden Terme und die Gesamtenergie. Die genaue Form sollte nicht als Naturgesetz betrachtet werden. Sie bildet jedoch die folgenden wichtigen Punkte an:

- Bei großen Abständen ist die Energie proportional zu  $R^{-6}$ .
- Bei kurzen Distanzen ist das Potenzial stark abstoßend.
- Der Parameter  $\sigma$  bestimmt die Distanz bei der das Potenzial zwischen anziehend und abstoßend wechselt, während  $\epsilon$  die Stärke

der Wechselwirkung skaliert. Beide Parameter können in der Gasphase gemessen werden.

Die folgende Tabelle zeigt diese Parameter für die Edelgaskristalle

	Ne	Ar	Kr	Xe
$\epsilon$ [meV]	3,1	10,4	14,0	20,0
$\sigma$ [Å]	2,74	3,4	3,65	3,98

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

Verschiedene Materialparameter hängen direkt von diesen Parametern ab, wie z.B. die Bindungsenergie, der Abstand zwischen nächsten Nachbarn, oder der Schmelzpunkt:

	Ne	Ar	Kr	Xe
Abstand [Å]	3,13	3,76	4,01	4,35
Bindungsenergie. [ $\frac{\text{eV}}{\text{Atom}}$ ]	0,02	0,08	0,12	0,17
Schmelzpunkt [K]	24	84	117	161

Der Bindungsabstand liegt dabei immer etwa 10 % über dem Wert von  $\sigma$ . Dies liegt daran, dass  $\sigma$  den Nulldurchgang des Potenzials angibt, das

Minimum liegt etwa 12,5 % höher. Die Bindungsenergie liegt bei  $\approx 8\epsilon$ : jedes Atom hat mehrere Nachbarn, im Festkörper tragen alle Paarwechselwirkungen zur Gesamtenergie bei. Dies wird in Kapitel [3.3](#) diskutiert.

### 3.2.10 Metallische Bindung

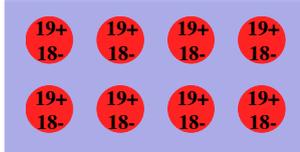


Abbildung 3.24: Schematische Darstellung von Atomrümpfen mit Edelgaskonfiguration und delokalisierten Valenzelektronen für die metallische Bindung am Beispiel von Kalium.

In Metallen sind die Valenzelektronen weitgehend delokalisiert und können sich frei durch den gesamten Kristall bewegen; 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. Die Bindung ist, im Gegensatz zur kovalenten Bindung, nicht gerichtet, so dass die Metalle häufig in dichtester Kugelpackung kristallisieren. Abb. [3.24](#) zeigt als typisches Beispiel eine schematische Darstellung der Verhältnisse in metallischem Kalium. Die Atomrümpfe bestehen aus einem Kern mit Kernladungszahl  $Z = 19$  sowie 18 Valenzelektronen, welche die 1s, 2s, 2p, 3s und 3p Schalen auffüllen. Das Valenzelektron in der 4s Schale ist im Festkörper delokalisiert.

Die metallische Bindung ist schwächer als die kovalente oder ionische Bindung. Alkalimetalle haben deshalb einen relativ niedrigen Schmelz- und Siedepunkt, da hier lediglich die metallische Bindung eine Rolle spielt. Die Abstände zwischen den Atomen sind in metallischem Natrium deutlich größer als sie z.B. im  $\text{Na}_2$ -Molekül sind, wel-

ches in der Gasphase vorkommt. 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.

### 3.2.11 Kombinierte Bindungen

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: hier spielen kovalente wie auch metallische Bindung eine Rolle.

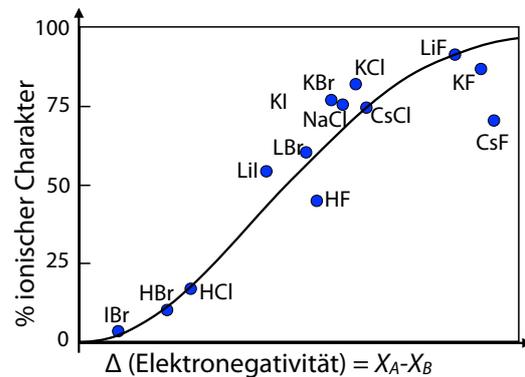


Abbildung 3.25: Elektronegativität und ionischer Charakter.

Auch zwischen kovalenter und ionischer Bindung findet man alle Übergangsformen. So kann man bei binären Verbindungen einen kontinuierlichen Übergang von kovalenter zu ionischer Bindung beobachten. Der relevante Parameter ist die Differenz der Elektronegativitäten der beiden Partner. Elemente wie z.B. Si, Ge sind naturgemäß nicht ionisch gebunden, aber Alkalihalogenide sind praktisch ideale ionische Verbindungen. Als Beispiel ist  $\text{RbF}$  96% ionisch.

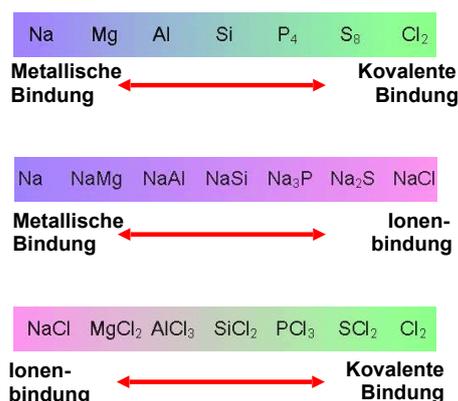


Abbildung 3.26: Übergang zwischen unterschiedlichen Bindungstypen.

Genau so gibt es Übergangsformen zwischen metallischer und kovalenter Bindung, zwischen metallischer und ionischer Bindung und zwischen ionischer und kovalenter Bindung, Abb. 3.26 zeigt einige Verbindungen, welche in die entsprechenden Übergänge eingeordnet werden können.

Eine experimentelle Bestimmung des Bindungscharakters kann z.B. über Röntgenbeugung erfolgen: die Stärke der Reflexe liefert den Atomformfaktor  $f$ . Im Grenzfall  $f(\vec{G} \rightarrow 0)$  stellt dieser die Zahl der Elektronen am betreffenden Atom dar.

Ein Beispiel dafür ist GaAs, welches in der ZnS-Struktur kristallisiert. Die Ordnungszahlen der beiden Elemente sind  $Z = 31$  für Ga und  $Z = 33$  für As. Für eine ionische Verbindung, bei der  $\text{Ga}^-$  und  $\text{As}^+$  gebildet werden, besitzen beide Ionen die gleiche Elektronenzahl,  $f_{\text{Ga}} = f_{\text{As}}$ . Damit sollte der (200) Reflex des Zinkblende-Gitters verschwinden. Experimentell wird aber ein (200) Reflex gefunden. Aus dessen Stärke kann der Grad des ionischen Charakters bestimmt werden.

### 3.2.12 Wasserstoffbrücken

Wasserstoffatome zeigen bei bestimmten Verbindungen 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 und da sie keine Rumpfelektronen besitzen.

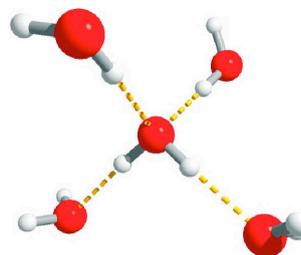


Abbildung 3.27: Wasserstoffbrücken in Eis.

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) Doppelpotential und können leicht von einem zum anderen Sauerstoff wechseln. Wasserstoffbrücken werden dann gebildet, wenn der Wasserstoff 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  $+100^\circ\text{C}$ . Als Vergleich kann man Neon betrachten, welches ein Atomgewicht von 20 aufweist und bei  $-246^\circ\text{C}$  verdampft.

Wasserstoffbrücken spielen aber auch in der Bio-

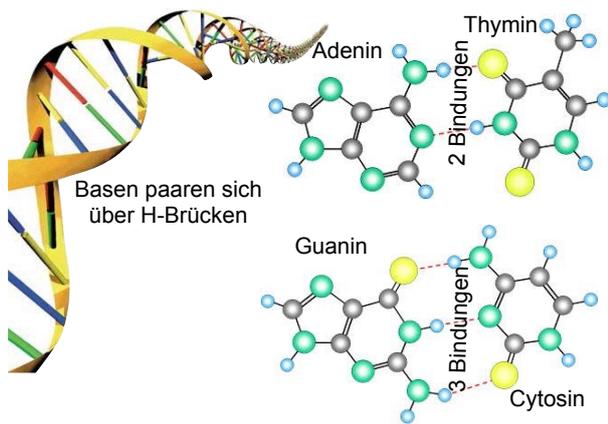


Abbildung 3.28: Wasserstoffbrücken in DNA Molekülen.

logie 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.

### 3.3 Gitterenergie

Die Abschnitte [3.1](#) und [3.2](#) behandeln Paarwechselwirkungen, also Wechselwirkungen zwischen Paaren von Atomen, Ionen oder Molekülen. Die Struktur eines Kristalls wird jedoch nicht nur durch die Paar-Wechselwirkung bestimmt, sondern durch die Minimierung der Gesamtenergie des Systems. Man muss deshalb nicht nur einzelne Paare betrachten, sondern auch das gesamte Gitter. Zum Glück findet man, dass sich die Eigenschaften des Gitters in vielen Fällen auf die Paarwechselwirkungen zurückführen lassen. Dies gilt insbesondere bei der van der Waals und bei der ionischen Bindung. Diese beiden werden im Folgenden diskutiert.

Bei Metallen kann man die Gitterenergie nicht in Paarwechselwirkungen zerlegen. Sie werden deshalb hier nicht diskutiert. Ebenfalls nicht diskutiert werden hier kovalent gebundene Kristal-

le. Deren Gitterenergie ist vom Betrag her vergleichbar mit derjenigen von ionischen Kristallen. Während die ionischen Kristalle möglichst dicht gepackt sind, findet man bei kovalenten Kristallen offenere Strukturen, damit die ausgeprägte Richtungsabhängigkeit der kovalenten Bindung befriedigt werden kann.

#### 3.3.1 Van der Waals

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

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

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

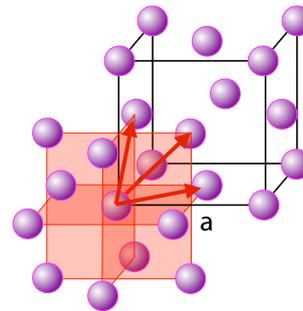


Abbildung 3.29: Nächste Nachbarn im fcc Gitter.

Wir betrachten als Beispiel die fcc Struktur. Hier besitzt jedes Atom 12 nächste Nachbarn im Abstand  $a/\sqrt{2}$ . 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  $(\pm 100)$ ,  $(0, \pm 1, 0)$ ,  $(0, 0, \pm 1)$ .

Für die Berechnung der Gitterenergie schreiben wir für  $R_{ij} = p_{ij}R$ , so dass  $p_{ij}$  den Abstand in Einheiten des Abstandes  $R$  zwischen nächsten Nachbarn darstellt. Für die nächsten Nachbarn

im fcc-Gitter ist damit die anziehende Wechselwirkungsenergie

$$U \propto \frac{12}{R^6}$$

und für die zweitnächsten Nachbarn  $\propto 6/(\sqrt{2}R)^6 = 6/(8R^6)$ . Eine Summierung über alle Paarwechselwirkungen ergibt für diese Struktur

$$\begin{aligned} \sum_j \frac{1}{R_{ij}^6} &= \frac{1}{R^6} \sum_j \frac{1}{p_{ij}^6} \\ &= \frac{1}{R^6} \left[ 12 + \frac{6}{8} + \frac{24}{27} + \frac{12}{16} + \frac{8}{216} \right. \\ &\quad \left. + \frac{48}{343} + \frac{6}{512} + \dots \right] \\ &\approx \frac{1}{R^6} 14,45. \end{aligned}$$

Analog erhält man für den abstoßenden Term

$$\sum_j \frac{1}{R_{ij}^{12}} = \frac{1}{R^{12}} \left[ 12 + \frac{6}{64} + \dots \right] \approx \frac{1}{R^{12}} 12,13.$$

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

$$\begin{aligned} U(R) &= \frac{1}{2} \sum_{ij} U_{ij}(R_{ij}) \\ &\approx 2N\epsilon \left[ 12,13 \left( \frac{\sigma}{R} \right)^{12} - 14,45 \left( \frac{\sigma}{R} \right)^6 \right], \end{aligned}$$

wobei  $N$  die Anzahl der Gitteratome darstellt.

Wie in Abb. 3.30 gezeigt, verhält sich die Gitterenergie als Funktion des Abstandes zwischen nächsten Nachbarn qualitativ identisch zur Paar-Wechselwirkung. Allerdings sind die Achsen durch die Gittersumme umskaliert und das Minimum leicht verschoben worden.

Typische Werte für die beiden Parameter sind in Tabelle 3.4 zusammengefasst.

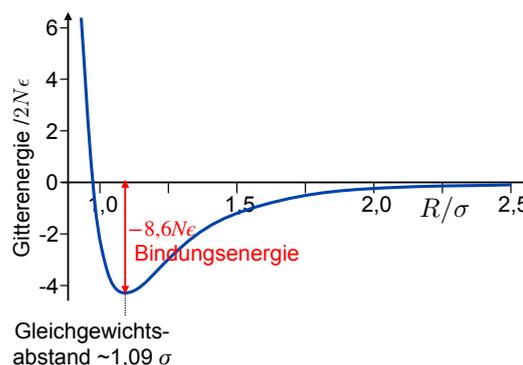


Abbildung 3.30: Gitterenergie als Funktion des Abstandes.

	He	Ne	Ar	Kr	Xe
$\epsilon$ [ $10^{-23}$ J]	14	50	167	225	320
$\sigma$ [Å]	2,56	2,74	3,4	3,65	3,98

Tabelle 3.4: Parameter des Lennard-Jones Potentials für die Edelgase.

### 3.3.2 Gleichgewichtsabstand

Die Energie des Gesamtsystems geht definitionsgemäß für große Abstände gegen 0. Für kleine Abstände steigt die Energie sehr stark an. Dazwischen liegt ein Energieminimum, welches dem Gleichgewichtszustand entspricht. Der entsprechende Abstand ist der Gleichgewichtsabstand  $R_0$ . Man kann ihn aus der Minimierung der Gitterenergie bezüglich des Abstandes berechnen:

$$\begin{aligned} \left. \frac{dU}{dR} \right|_{R_0} &= 0 \\ &= -2N\epsilon \left[ 12 \cdot 12,13 \frac{\sigma^{12}}{R_0^{13}} - 6 \cdot 14,45 \frac{\sigma^6}{R_0^7} \right] \end{aligned}$$

oder

$$145,56\sigma^6 = 86,7 R_0^6.$$

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  $U = -8,6 N\epsilon$ . Die Energieskala  $\epsilon$  kann man wiederum aus Messdaten der Gasphase entnehmen, aber auch aus Messungen am Festkörper, z.B. über die Kompressibilität

$$\kappa = -\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial p}.$$

Dabei ändert sich die Energie bei einer Volumenänderung um

$$dU = -pdV.$$

Daraus folgt

$$\frac{\partial p}{\partial V} = -\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}$$

und

$$\frac{1}{\kappa} = V \frac{\partial^2 U}{\partial V^2}.$$

Bei dieser Rechnung ist die Nullpunkt-Energie der Atome noch nicht berücksichtigt, welche insbesondere bei den leichten Atomen eine signifikante Reduktion der Bindungsenergie von bis zu 28% ergibt.

		Ne	Ar	Kr	Xe
$r_0$ (Å)	(Experiment)	3,13	3,75	3,99	4,33
$r_0 = 1,09 \sigma$	(Theorie)	2,99	3,71	3,98	4,34
$u_0$ (eV/Atom)	(Experiment)	-0,02	-0,08	-0,11	-0,17
$u_0 = -8,6 \epsilon$	(Theorie)	-0,027	-0,089	-0,120	-0,172
$B_0(10^{10} \text{ dyn/cm}^2)^{**}$	(Experiment)	1,1	2,7	3,5	3,6
$B_0 = 75 \epsilon/\sigma^3$	(Theorie)	1,81	3,18	3,46	3,81

Tabelle 3.5: Gitterkonstante  $r_0$ , Gitterenergie  $u_0$  und Kompressibilität  $B_0$  für Edelgaskristalle.

Tabelle 3.5 vergleicht die theoretischen mit den experimentellen Werten. Man findet eine gute Übereinstimmung, trotz des sehr einfachen Modells. Für die leichteren Edelgase muss die

hier vernachlässigte Nullpunkt-Energie berücksichtigt werden. Wegen der dann größeren kinetischen Energie wird der experimentell ermittelte Radius größer und die Bindung schwächer, d.h.  $|u_{0,theo}| > |u_{0,exp}|$

Die Bindungsenergie nimmt für schwerere Edelgaskristalle zu: Die größere Zahl von Elektronen bedingt eine höhere Polarisierbarkeit und damit eine höhere Wechselwirkungsstärke.

Helium bleibt aufgrund quantenmechanischer Nullpunkt-Schwingungen (ca. 30 - 40% des mittleren Abstands zum nächsten Nachbarn) unter Normalbedingungen auch bis zu tiefsten Temperaturen flüssig. Es kristallisiert aber unter Druck ( $^4\text{He}$ : 2,5 MPa, d.h. 25 bar;  $^3\text{He}$ : 33 bar).

### 3.3.3 Ionische Bindung

Im Falle der ionischen Bindung gehen wir aus von der Paarwechselwirkung

$$U_{ij} = \lambda e^{-p_{ij}R/\rho} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_i q_j}{p_{ij}R}. \quad (3.5)$$

Der abstoßende Term wird als Born-Mayer-Potential oder Buckingham-Potential bezeichnet und enthält die empirischen Parameter  $\rho$  und  $\lambda$ . Es hat den Nachteil, dass es für  $r \rightarrow 0$  endlich bleibt, während der Coulomb-Term dort zu  $\rightarrow -\infty$  geht. Somit würde das globale Minimum bei  $r = 0$  liegen. Dies kann vermieden werden, wenn man statt dessen ein Born-Potenzial der Art

$$U_{ij,Born} \propto r_{ij}^{-n}$$

mit z.B.  $n = 10$  verwendet. Den Exponenten  $n$  kann man im Einzelfall experimentell bestimmen, indem man Druck an die Probe anlegt und die Kompressibilität

$$\kappa = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$$

misst: Je "weicher" das Potential, d.h. umso kleiner  $n$  ist, desto kompressibler ist der Kristall.

Da der Abstoßungsterm exponentiell oder mit einer hohen Potenz mit der Distanz abfällt, kann er

für alle Paare außer den nächsten Nachbarn vernachlässigt werden. Dieser Teil der Gittersumme wird damit für ein Ion in einem Born-Mayer Potenzial

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

wobei  $z$  die Zahl der nächsten Nachbarn beschreibt.

Beim Coulomb Term schreiben wir die Summe als

$$U_C = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{\alpha e^2}{R},$$

wobei die Madelung-Konstante<sup>[1]</sup>

$$\alpha = -\sum_j \frac{q'_i q'_j}{p_{ij}}$$

eine Summe über alle Atome des Gitters darstellt.  $q'_{i,j} = q_{i,j}/e$  sind jetzt die Ladungen in Einheiten der Elementarladung. Die Madelung Konstante hängt nur von den *relativen* Koordinaten  $p_{ij}$  ab und kann deshalb für einen bestimmten Gittertyp berechnet werden, unabhängig davon, durch welche Atome dieses Gitter gebildet wird und wie groß der Gleichgewichtsabstand ist. 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 Größenordnung lässt sich abschätzen aus

$$\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{1 \text{ \AA}} \approx 14,3 \text{ eV},$$

also für einen Abstand zwischen nächsten Nachbarn von  $1 \text{ \AA}$ .

Die Gitterkonstante  $a$ , resp. der Abstand  $R$  zwischen nächsten Nachbarn wird bestimmt durch die Minimierung der Energie bezüglich  $R$ . Der Gleichgewichtsabstand  $R_0$  ergibt das Minimum

<sup>1</sup>Nach Erwin Rudolf Madelung (1881 - 1972).

der potenziellen Energie. Für Ionen mit Ladung  $q'_i = \pm e$  ergibt die Ableitung von Gleichung (3.5)

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

oder

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

Daraus kann man den exponentiellen Term aus der Abstoßungsenergie ausrechnen:

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

Damit wird die Gesamtenergie:

$$U_{tot} = -\frac{N\alpha e^2}{4\pi\epsilon_0 R_0} \left(1 - \frac{\rho}{R_0}\right).$$

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

### 3.3.4 Berechnung der Madelung-Konstanten

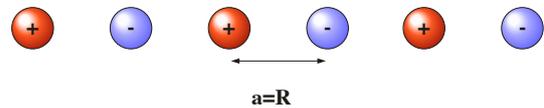


Abbildung 3.31: Berechnung der Madelung-Konstanten.

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

$$\alpha = 2\left(1 - \frac{1}{2} + \frac{1}{3} - \frac{1}{4} \dots\right).$$

Für die Berechnung der Summe kann man die Reihenentwicklung

$$\ln(1+x) = x - \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{3} - \frac{x^4}{4} + \dots$$

verwenden und erhält

$$\alpha = 2 \ln 2.$$

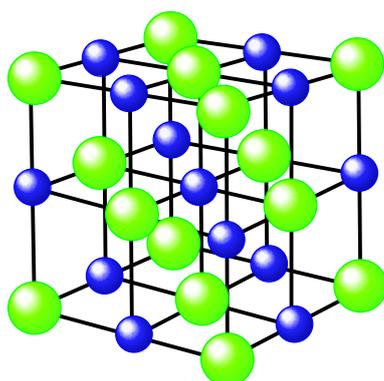


Abbildung 3.32: Das NaCl Gitter.

In drei Dimensionen ist die analytische Berechnung der Summe im Allgemeinen sehr aufwändig. Wir betrachten als Beispiel zunächst das Natriumchlorid ( $\rightarrow$  Abb. 3.32). Man verwendet entweder ein  $\text{Na}^+$  oder ein  $\text{Cl}^-$ -Ion als Referenz. Jedes  $\text{Na}^+$  Ion ist von 6  $\text{Cl}^-$  Ionen in oktaedrischer Anordnung umgeben, wobei der Abstand  $R$  die Hälfte der Gitterkonstante  $a$  beträgt,  $R = a/2$ . Diese tragen somit einen Beitrag 6 zur Madelung-Konstante bei.

Schale	$\pm p_{ij}$	# Nachbarn	$\sum_i \frac{1}{p_{ij}}$
1	+1	6	6
2	$-\sqrt{2}$	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

Abbildung 3.33: Beiträge der Schalen zur Madelung-Konstanten.

Die zweitnächsten Nachbarn sind wieder  $\text{Na}^+$  Ionen: 12 von ihnen sitzen im  $\sqrt{2}$ -fachen Abstand. Bis zu dieser Koordinationshülle gerechnet ist die Madelung-Konstante deshalb  $6-12/\sqrt{2} \approx -2,49$ . Die nächsten beiden Hüllen bestehen aus 8  $\text{Cl}^-$  Ionen im Abstand  $\sqrt{3}$  und 6  $\text{Na}$  Ionen im Abstand 2. Abb. 3.33 zeigt die Beiträge der weiteren Schalen. Die Konvergenz ist offenbar sehr

langsam.

### 3.3.5 Effizientere Algorithmen

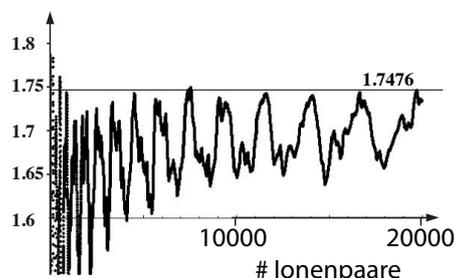


Abbildung 3.34: Konvergenz bei der Berechnung der Madelung-Konstanten.

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, wie in Abb. 3.34 gezeigt. Generell sind die Abweichungen bei der Berechnung von Energien endlicher Kristalle physikalisch leicht interpretierbar: sie entsprechen der Energie von Oberflächenladungen, respektive der Feldenergie.

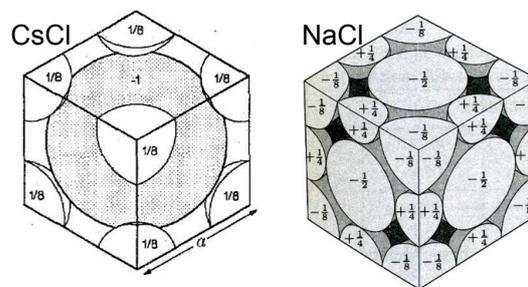


Abbildung 3.35: Ewald-Zellen für die Gitter von CsCl und NaCl.

Diese Technik kann man verfeinern und anstelle von Ionenpaaren andere neutrale Einheiten aufsummieren, welche die Oberflächenladungen verkleinern. Der Vorteil bei der Verwendung von neutralen Einheiten liegt darin, dass deren Potenzial eine kürzere Reichweite hat, also mit einer höheren Potenz des Abstands abfällt. Dadurch wird die Konvergenz schneller. Ein Bei-

spiel sind sogenannte Evjen-Zellen. Die in Abb. 3.35 gezeigten Aufteilungen für das CsCl- und das NaCl-Gitter liefern eine  $r^{-5}$ -Abhängigkeit.

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	ZnS	CsCl	CaF <sub>2</sub>
1,7476	1,6381	1,7627	5,0388

### 3.3.6 Metalle

Die Eigenschaften von Materialien mit delokalisierten Elektronen, wie Metalle und Halbleiter werden in den Kapiteln 5-7 im Detail diskutiert. Hier sollen nur der Einfluss des Bindungstyps auf die Struktur kurz angesprochen werden.

	Li	Na	K	Cu	Ag	Au
Ionendurchmesser (Å)	1,20	1,90	2,66	1,92	2,52	2,74
Nächster-Nachbar-Abstand (Å)	3,02	3,66	4,52	2,56	2,90	2,88
Bindungsenergie (eV/Atom)	1,63	1,11	0,93	3,49	2,95	3,81
Kristallstruktur	bcc	bcc	bcc	fcc	fcc	fcc

Tabelle 3.6: Abstände, Bindungsenergien und Kristallstruktur einiger elementarer Metalle.

Tabelle 3.6 zeigt die wichtigsten Strukturparameter und Bindungsenergien einiger elementarer Metalle. Es fällt auf, dass sich die Ionenrümpfe der Alkalimetalle nicht direkt berühren. Die Bindung durch die Valenzelektronen ist somit relativ locker. Bei den Edelmetallen Ag und Au hingegen liegen die Werte der Rumpfdurchmesser und die Abstände relativ nah beieinander, die Bindungsenergie ist deutlich höher und die Kristallstruktur ist eine andere. Hier wird die metallische Bindung auch durch kovalente Anteile zwischen den d-Elektronen verstärkt.

Die Tatsache, dass die Valenzelektronen nicht nur mit einem Nachbarn Bindungen eingehen,

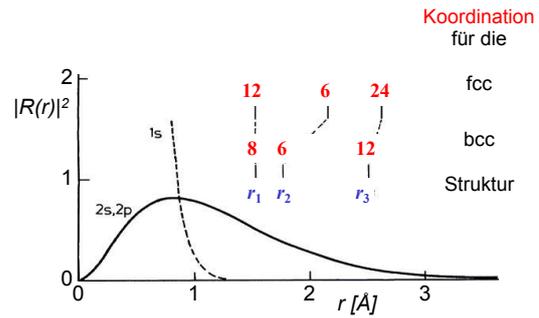


Abbildung 3.36: Elektronendichte des 2s Orbitals von Li als Funktion des Abstands.

hängt damit zusammen, dass die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der äußeren Valenzelektronen noch eine relativ große Amplitude bei den nächsten, übernächsten und dritten Nachbarn haben. Abb. 3.36 zeigt dies für den Fall von Li. Hier fällt insbesondere auch in der bcc-Struktur die zweite Schale noch in einen Bereich sehr hoher Elektronendichte. Sie ist deshalb bevorzugt.