

3 Bindungen im Festkörper

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.

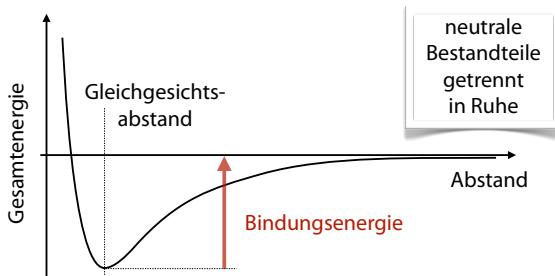


Abbildung 3.1: Definition der Bindungsenergie.

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 Atomrumpfen und zwischen Valenzelektronen betrachtet, welche eine Vergrößerung der Abstände bewirken, sowie anziehende Wechselwir-

kungen zwischen Valenzelektronen mit Atomrumpfen. 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

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

3.1.2 Bindungstypen

Die Bestandteile eines Festkörpers können auf unterschiedliche Art zusammengehalten werden. Es ist meist nützlich, als Bestandteile Moleküle oder Atomrumpfe und Valenzelektronen zu betrachten. Die Wechselwirkungen 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.

Typ	Beispiel	Gitterkonstante in Å	Bindungsenergie in kJ/Mol	Konstituenten
ionisch	NaCl	2.8	750	Na^+ , Cl^-
kovalent	Diamant		710	C
metallisch	Na	4.28	110	Na
van der Waals	CH_4		10	CH_4
Wasserstoffbrücken	H_2O		50	H_2O

Tabelle 3.1: Einige Eigenschaften der wichtigsten Bindungstypen

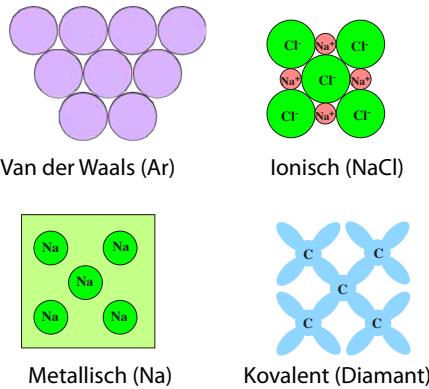


Abbildung 3.2: Bildliche Darstellung der vier wichtigsten Bindungsarten.

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 Bindung sind die Bestandteile entgegengesetzt geladen und werden durch Coulomb-Wechselwirkung angezogen. Bei der metallischen Bindung sind die Atomrümpe 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 Kolonne 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 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.

Tabelle 3.2: Bindungsenergie der Elemente.

3.1.4 Das Wasserstoffmolek 

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 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 Ψ_A und Ψ_B . Sind die beiden Atome

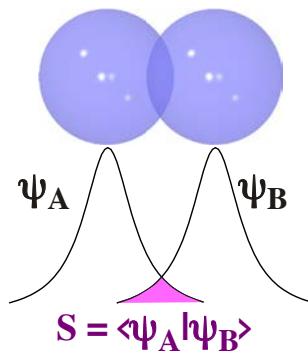


Abbildung 3.3: Überlapp der Orbitale im H_2 -Molekül.

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 Ψ 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 Zu-

stände:

$$\Psi = c_A \Psi_A + c_B \Psi_B.$$

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 $S \leq 1$. Die Energie von Ψ 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

$$\mathcal{H}_{xy} = \langle \Psi_x | \mathcal{H} | \Psi_y \rangle$$

dar und 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

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

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,

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

Die Lösungen dieser quadratischen Gleichung sind

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

oder

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

3.1.6 Molekülorbitale

Die zugehörigen Eigenfunktionen sind

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

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

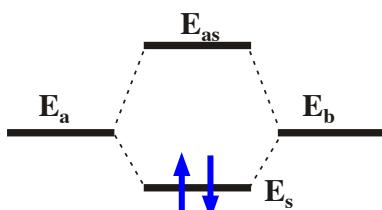


Abbildung 3.4: Energie der Orbitale im H₂-Molekül.

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.

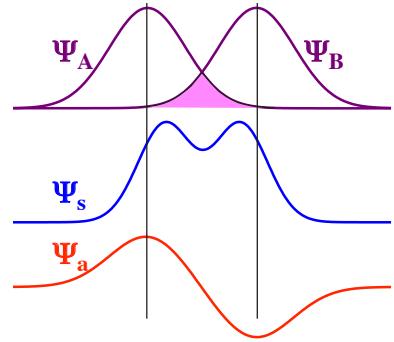


Abbildung 3.5: Molekülorbitale im H₂-Molekül.

Beim bindenden Molekülorbital Ψ_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 Ψ_a 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

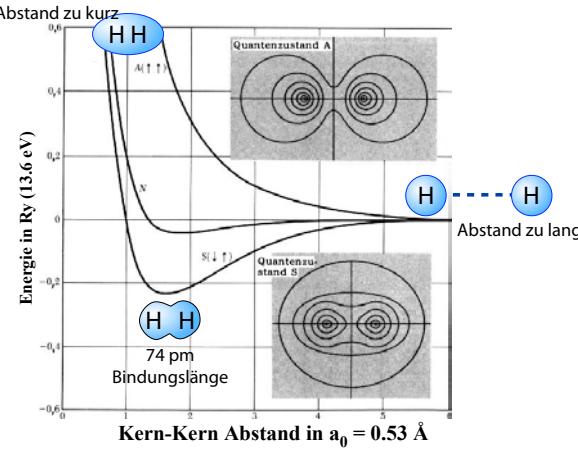


Abbildung 3.6: Energie der Molekülorbitale im H_2 -Molekül als Funktion des Abstandes.

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 - es fliegt somit auseinander. 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.

Insgesamt kann das System seine Energie erniedrigen, wenn jedes der beiden Atome in 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.

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 dichtensten 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.

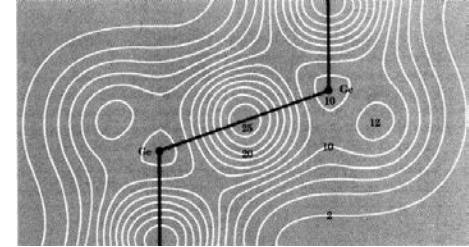


Abbildung 3.7: Karte der Elektronendichte in Germanium.

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.

3.2.2 Polare Bindungen

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 Abb. 3.8 zeigt. Das tiefer liegende Orbital ist dominiert durch das energetisch näher liegende Atomor-

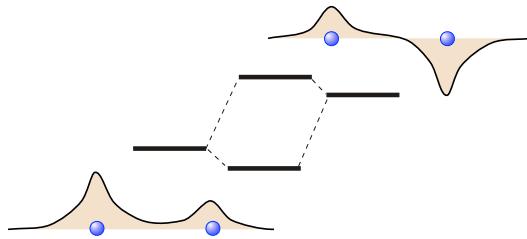


Abbildung 3.8: Energie und Form der Molekülorbitalen in einem polaren Molekül.

bital und auch die Elektronendichte ist auf diesem Atom konzentriert.



Abbildung 3.9: Ladungsverteilung im Wassermolekül: negative Ladungsdichte ist blau, positive grün.

Abb. 3.9 zeigt als Beispiel die Ladungsverteilung in einem Wassermolekül. Hier werden die Bindungselektronen näher zum Sauerstoff verschoben. Dieser erhält dadurch eine partiell negative 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.

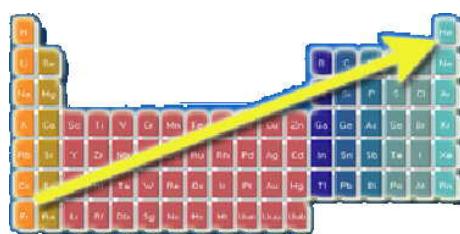


Abbildung 3.10: Verlauf der Elektronegativität im Periodensystem.

Elektronegativität ist ein relatives Maß für die Kraft, mit der ein Atom ein gemeinsames Elektron an sich bindet. 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. Je nach Energieunterschied kann dieser Transfer vollständig sein. Dies ist der Fall der ionischen Bindung.

3.2.3 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. 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.

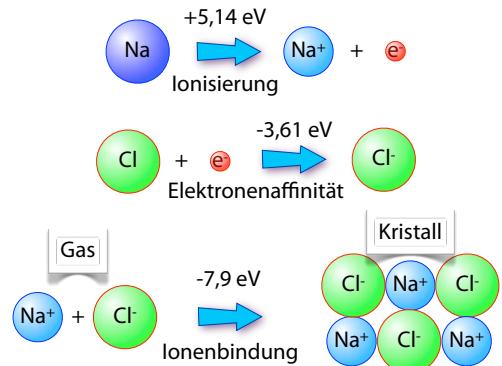


Abbildung 3.11: Energiebillanz bei der Bildung von NaCl.

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. 3.11 dargestellten Schritten wird ein Elektron von einem Natriumatom auf ein Chloratom übertragen. Die gesamte Energie pro Ionenpaar, setzt sich zusammen aus der Ionisierungsenergie des Natriums

(5.14 eV) und der Elektronenaffinität des Chloratoms (-3.61 eV). Diese Beiträge zur Energie können nur aus einer quantenmechanischen Berechnung erhalten werden. Die positiven Ionen (Na^+) sind jeweils etwas kleiner als die entsprechenden neutralen Atome, die negativen (Cl^-) etwas größer.

Der größte Teil der Bindungsenergie (-7,9 eV im Beispiel von NaCl) wird bei der Bildung des Kristallgitters aus den gasförmigen Ionen frei. 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 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 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 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 ρ des Born-Meyer Potenzials kann experimentell aus Messungen der Kompressibilität bestimmt werden; typische Werte sind rund 0.3 Å.

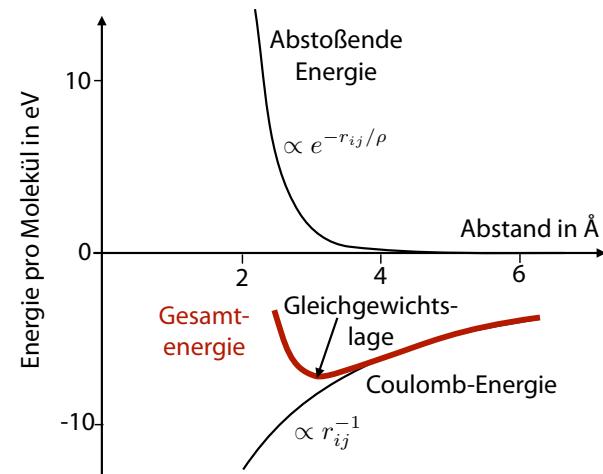


Abbildung 3.12: Abstandsabhängigkeit der Energie in KCl.

3.2.4 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.

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.

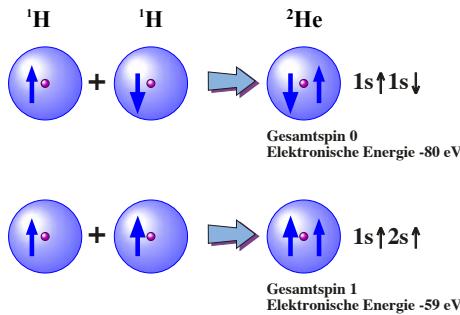


Abbildung 3.13: Energiedifferenz und Pauli Prinzip.

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.

3.2.5 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 denjenigen 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.

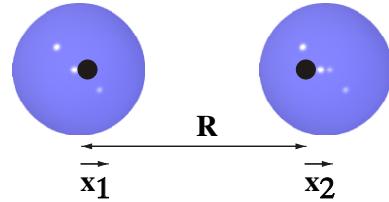


Abbildung 3.14: Schwingung benachbarter Atome.

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 oszillierenden Bewegung führt. Die Oszillationsfrequenz entspricht einer optischen Resonanz mit Frequenz ω_0 . 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 (~Elektronenmasse) darstellt. Die zusätzliche Coulomb Wechselwirkung zwischen den beiden Systemen ist

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

H 2.08	Einheit: Å														He		
Li 0.68	Be 0.35																
1.56	1.13																
Na 0.97	Mg 0.65																
1.91	1.60																
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 ³⁺	1.80	1.78	1.77	1.77	1.76	1.75	1.74 ³⁺		
			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: Ionenradien der Elemente.

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

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

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

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

erhält man

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

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

3.2.6 Energie

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 symmetrieeangepasste Koordinaten verwenden

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

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

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

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

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

Für den gesamten Hamiltonoperator erhalten wir in den symmetrieeangepassten Koordinaten

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

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

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

erhalten wir für $x = q^2/(2\pi\epsilon_0 R^3 C)$ die Näherung

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

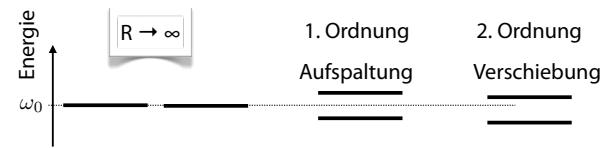


Abbildung 3.15: Energieverschiebung durch die Kopplung.

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, 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 ($\hbar \rightarrow 0$).

3.2.7 Lennard-Jones Potenzial

Wenn sich die Elektronendichtheverteilungen 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 R abhängt. Das gesamte Potenzial für die Wechselwirkung zwischen zwei Atomen kann damit geschrieben werden als

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

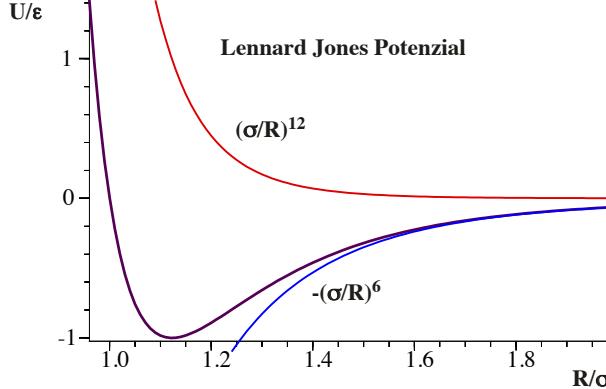


Abbildung 3.16: Abstandsabhängigkeit der Energien im Lennard-Jones Potenzial.

Dieses Potenzial ist als Lennard-Jones Potenzial bekannt. Die genaue Form sollte nicht als Naturgesetz betrachtet werden. Sie bildet jedoch die folgenden wichtigen Punkte an:

- Bei großen Abständen variiert die Energie proportional to R^{-6} .
- Bei kurzen Distanzen ist das Potenzial stark abstoßend.
- Der Parameter σ bestimmt die Distanz bei der das Potenzial zwischen anziehend und abstoßend wechselt, während ϵ 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
ϵ [meV]	3,1	10,4	14,0	20,0
σ [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
Bindungsse[n. $\frac{\text{eV}}{\text{Atom}}$]	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 σ . Dies liegt daran, dass σ 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.

3.2.8 Metallische Bindung

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.

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

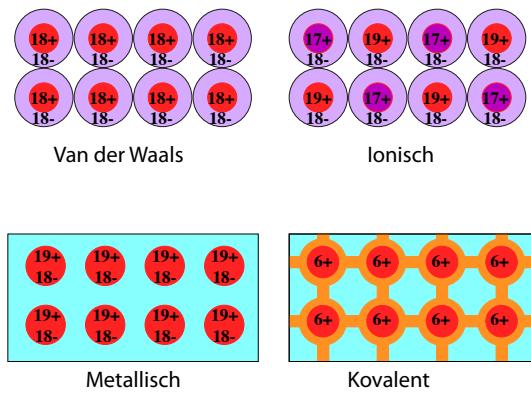


Abbildung 3.17: Schematische Darstellung von Atomrumpfen und Valenzelektronen für unterschiedliche Bindungstypen. Die Zahlen beziehen sich auf Ar, KCl, Na und Diamant.

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.

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.

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 ionische gebunden, aber Alkalihalogenide sind praktisch ideale ionische Verbindungen. Als Beispiel ist RbF 96% ionisch.

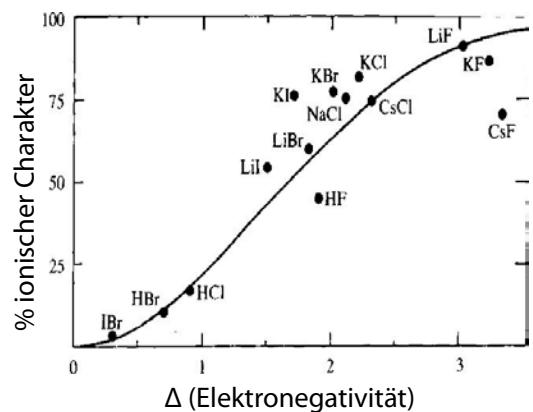


Abbildung 3.18: Elektronegativität und ionischer Charakter.

3.2.9 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 3.19: 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) Doppelminimumpotenzial 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°C verdampft.

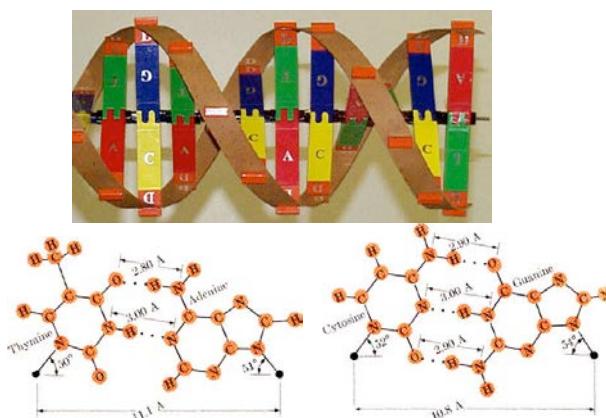


Abbildung 3.20: Wasserstoffbrücken in DNA Molekülen.

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.

3.3 Gitterenergie

Bisher haben wir nur Paar-Wechselwirkungen betrachtet, also Wechselwirkungen zwischen Paaren von Atomen. Die Struktur eines Kristalls wird jedoch nicht nur durch die Paar-Wechselwirkung bestimmt, sondern durch die Minimierung der Gesamtenergie des Systems. Wir müssen 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 Kristalle. 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, 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 $a/\sqrt{2}$. 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 $(\pm 1/2, \pm 1/2, \pm 1/2)$, $(0, \pm 1, 0)$, $(\pm 1, 0, 0)$, $(0, 0, \pm 1)$.

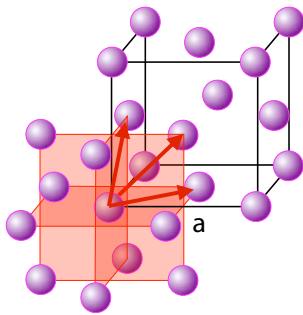


Abbildung 3.21: Nächste Nachbarn im fcc Gitter.

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 ist damit die anziehende Wechselwirkungsenergie $\propto 12/R^6$ und für die zweitnächsten Nachbarn $\propto 6/(\sqrt{2}R)^6 = 6/(8R)^6$. Eine Summierung über alle Paarwechselwirkungen ergibt für diese Struktur

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

Analog erhält man

$$\sum_j \frac{1}{R_{ij}^{12}} = \frac{1}{R^{12}} 12,13.$$

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

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

wobei N die Anzahl der Gitteratome darstellt.

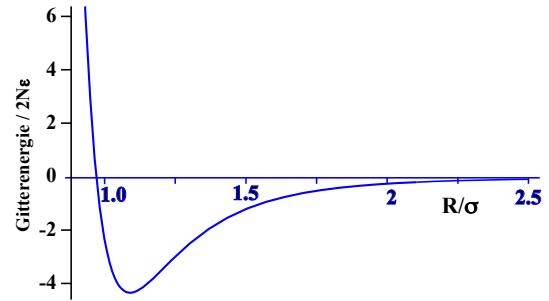


Abbildung 3.22: Gitterenergie als Funktion des Abstandes.

Die Gitterenergie verhält sich 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.

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

$$\begin{aligned}\frac{dU}{dR} \Big|_{R_0} &= 0 \\ &= -2N\epsilon \left[12 \cdot 12,13 \frac{\sigma^{12}}{R^{13}} - 6 \cdot 14,45 \frac{\sigma^6}{R^7} \right] \\ 145,56\sigma^6 &= 86,7R_0^6.\end{aligned}$$

Daraus folgt, dass der Gleichgewichtsabstand $R_0 = 1,09\sigma$ sein sollte. Da sich der Parameter σ 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 $U = -8,6N\epsilon$. Die Energieskala ϵ 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 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

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

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

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

wobei die Madelung-Konstante¹

$$\alpha = -\sum_j \frac{q_i q_j}{p_{ij}}$$

eine Summe über alle Atome des Gitters darstellt. $q_{i,j}$ sind jetzt die Ladungen in Einheiten der Elementarladung. Sie 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. 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

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

oder

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

Diese Gleichung kann man nach dem Gleichgewichtsabstand R_0 auflösen. Wir können daraus auch den exponentiellen Term aus der Abstoßungsenergie ausrechnen:

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

Damit erhalten wir auch 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.

3.3.3 Berechnung der Madelung-Konstanten

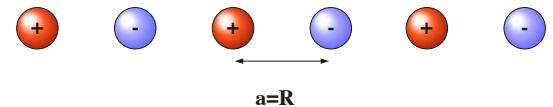


Abbildung 3.23: Berechnung der Madelung-Konstanten.

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

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

¹Nach Erwin Madelung (1881 - 1972).

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

$$\alpha = 2 \ln 2$$

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.

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 3.24: Beiträge der Schalen zur Madelung-Konstanten.

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 $6 \cdot 12 / \sqrt{2} \approx -2,49$. Die nächsten beiden Hülle bestehen aus 8 Cl^- Ionen im Abstand $\sqrt{3}$ und 6 Na Ionen im Abstand 2. Die Konvergenz ist offenbar sehr langsam.

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. Generell sind die Abweichungen bei der Berechnung von Energien endlicher Kristalle physikalisch leicht interpretierbar: sie entsprechen der Energie von Oberflächenladungen.

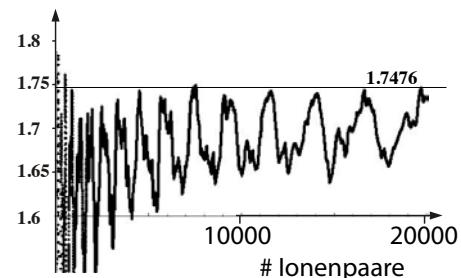


Abbildung 3.25: Konvergenz bei der Berechnung der Madelung-Konstanten.

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, so dass die Konvergenz schneller ist. Eine weitere Methode ist diejenige von Ewald, bei der man kurzreichweite Beiträge im direkten Raum aufsummiert, langreichweite im reziproken Raum. Dort erscheinen langreichweite, 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 ₂
1,7476	1,6381	1,7627	5,0388