

II Physik der kondensierten Materie

1. Bindung im Festkörper

5 Grundtypen der Bindung (sollen in reiner Form, oft gemischt):
(Übersichtsbild)

① Van-der-Waals Bindung:

Dipol-Dipol Wechselwirkung, zwischen allen Atomen/
Molekülen, insbes. auch bei Edelgasatomen ($\rightarrow$ Bsp. Argon)



Ladungsverteilung fluktuiert

$\rightarrow$ Dipolmoment $p_1 \rightarrow$ Dipolfeld $E_1 \propto \frac{p_1}{r^3}$

$\rightarrow E_1$ induziert Dipolmoment p_2 im Nachbaratom:

$\rightarrow$ Wechselwirkungspotential $\varphi(r) \propto p_1 p_2 / r^3 \propto -1/r^6$.

Pauli-Prinzip: Atome verhalten sich fast wie harte

Kugeln: Abstoßung $\varphi_{\text{rep.}}(r) = \frac{A}{r^{12}}$

$$\} \rightarrow \varphi(r) = \frac{A}{r^{12}} - \frac{B}{r^6} = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$$

Lennard-Jones-Potential (Bild!)

Bindungsenergie eines vdW-Festkörpers:

$$U_B = \frac{1}{2} \sum_m \varphi_m = \frac{N}{2} \varphi_m \quad \text{mit} \quad \varphi_m = \sum_{n \neq m} \varphi_{mn}$$

$$= 2N\varepsilon \sum_{n \neq m} \left[\left(\frac{\sigma}{r_{mn}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{mn}} \right)^6 \right]$$

Typ. Bindungsenergie: 0,1 eV/Atom.

② Ionische Bindung $\rightarrow$ Elektronentransfer
Zwischen den Atomen (Bild) $\text{Elektr. Dicht.} : \# / \text{\AA}^3$

Typ. Bindungsenergie 3-10 eV pro Ionenpaar

Bsp. NaCl $U_{B/N} = -8,15 \text{ eV / Ionenpaar}$ experimentell

Bindungsenergie pro Ionenpaar

$$\varphi_m = \sum_{n \neq m} \left[\frac{A}{r_{mn}^{12}} \pm \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{mn}} \right]$$

Berücksichtige nur die Z nächsten Ionen im Abstand R

$$\approx Z \cdot \frac{A}{R^{12}} - \alpha \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R}, \quad r_{mn} \equiv p_{mn} R$$

$$\alpha \equiv \sum_{n \neq m} \frac{\pm 1}{p_{mn}}$$

Madelung-Konstante
wird auf beide Seiten

Bsp. Lineare Kette

$\dots \oplus \ominus \oplus \ominus \oplus \ominus \oplus \dots$

$$\alpha = 2 \left(1 - \frac{1}{2} + \frac{1}{3} - \dots \right) = 2 \ln 2 \approx 1,39$$

3 dim: Problem : $\left. \begin{array}{l} \text{Coulomb-Potential} \propto 1/r \\ \text{Anzahl Ionen} \propto r^2 \end{array} \right\} \text{Konvergenz-Problem}$

Lösung: Summation über ladungsneutrale Zelle
 $\rightarrow$ Evjen-Zellen, Multipolmom fällt
rasch mit r ab. (Bild) $\left[\frac{6/2}{1} - \frac{12/4}{12} + \frac{8/8}{12} \approx 1,5 \right]$

$$U_B = N \cdot \varphi_m = N \left(\frac{ZA}{R^{12}} - \frac{\alpha e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \right)$$

$$= - \frac{N\alpha e^2}{4\pi\epsilon_0 R_0} \left(1 - \frac{1}{12} \right)$$

$R_0 =$ Gleichgewichts-abstand

NaCl

$$U_{B/N \text{ theo}} = -8,25 \text{ eV / Ionenpaar}$$

II 1-2

③ Kovalente Bindung (wie Molekülbindung)

Elektronen verstärkt zwischen den Atomen lokalisiert
gerichtete Bindung

Bsp. Si $U_B/\text{Atom} = 4,6 \text{ eV}$
C (Diamant) $7,4 \text{ eV}$

(C: Elektronen $1s^2 2s^2 2p^2$ zweiwertig - ABER Hybridisierung möglich sp^3 -Hybrid $\rightarrow$ vier Bindungspartner (vgl. Diamant-Struktur später))

④ Metallische Bindung

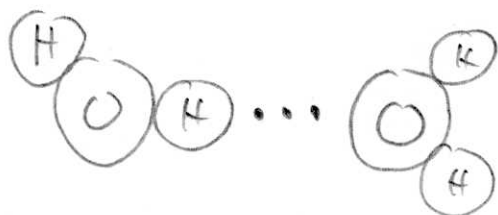
Kupfer, Gold, ... Einfachste Systeme: Alkalimetalle: K, Na, ...

Elektronenverteilung "Verschmierung" über den gesamten Festkörper $\xrightarrow{\text{Elektronengas}}$ Reduktion der kinetischen Energie $\rightarrow$ Absenkung der Gesamtenergie (verglichen mit dem Einzelatom) $\rightarrow$ Bindung.

K: $0,93 \text{ eV/Atom}$, Ni: $4,44 \text{ eV/Atom}$.

⑤ Wasserstoffbrücke

Stärker typ. $0,1 \text{ eV/Bindung}$ (vgl. $k_B \cdot 300 \text{ K} \approx 1/40 \text{ eV}$)



Struktur $A-H \cdots B$

Ionisierung H-Atom $13,6 \text{ eV}$ $\nearrow$ schwierig

$\rightarrow$ keine Ausbildung von Ionenkristallen.

$\rightarrow$ H-Atom kovalent mit einem Bindungspartner

$\Rightarrow$ "nacktes" Proton $\rightarrow$ anziehend für negativ geladene Partner
stark $\uparrow$ elektronegativer Partner
! Biologie!

2. Struktur der Festkörper

- ungeordnete Festkörper (z.B. Gläser)

→ • geordnete Festkörper : Kristalle ←

Struktur der Kristalle

Ein idealer Kristall besteht aus identischen, gleich orientierten Atomgruppen / Atomen, die in einer (1,2,3)-dim., ∞ -ausgedehnter streng periodischer Anordnung aneinander gerichtet sind.

Struktureinheit : Basis

räumliche Anordnung Punktgitter (abstrakt)

(Bild Schneemann-Kristall)

Translation Umgebung ($\vec{r}$) = Umgebung ($\vec{r} + \vec{R}$)

$\vec{R} = m_1 \vec{a} + m_2 \vec{b} + m_3 \vec{c}$ Translations- od. Gittervektor

$\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ fundamentale Translationsvektoren

Parallelepiped $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$: Elementarzelle (EZ)

- primitiv EZ enthält nur einen Gitterpunkt (PEZ)

PEZ nicht notwendigerweise eindeutig! (Bild)

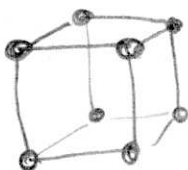
- nicht primitiv EZ → oft symmetrischer als PEZ

Nutzung von Symmetriebeziehungen praktisch
 3-dim: 14 Gittertypen: Bravais-Gitter
 (Bild)

Einfache Kristallgitter

Kubische Kristalle

- kubisch primitiv (sc)



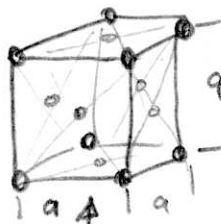
Bsp. CsCl (2atomige Basis)

- kubisch raumzentriert (bcc)



Bsp. K, Fe, Cr, Ba
 α -Mn (Basis aus 29 Atomen)

- kubisch flächenzentriert



Bsp. Ar, Cu, Ag, Au, Ni
 NaCl (2atomige Basis)
 Diamant (—h—)

Kubische FZ

(Bild PFE fcc)

Packungsdichte fcc: 0,74 (das ist maximal)

Atome pro kubische FZ: $6 \cdot \frac{1}{2} + 8 \cdot \frac{1}{8} = 4$ Atome
 Atome heute Kugeln mit Radius r $\Rightarrow a = \sqrt{8} \cdot r$

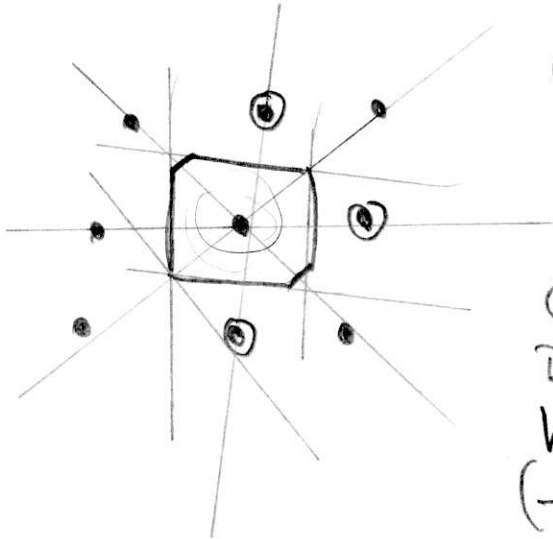
$$\rho_{fcc} = \frac{N \cdot V_{\text{Atom}}}{V_{\text{fcc}}} = \frac{4 \cdot \frac{4}{3} \pi r^3}{(\sqrt{8} r)^3} = 0,74$$

fcc „Orangestapel“ Version 1, Version 2: hexagonal
 Stapelfolge-ABCABC.. II 1-5 Stapelfolge ABAB (Bild)

Wigner-Seitz-Zelle

Es praktisch für Gitterperiodizität

Wigner-Seitz: (Bild)



- ① Zeichne alle Verbindungsgeraden von Mittelpunkt zu allen seinen Nachbarn
- ② Mittelsenkrechte (Ebene)
Das kleinste umschlossene Volumen W-S-Zelle
(→ später Brillouin-Zone des Raum)

(Bild 21, bcc)