

Modul II: Physik der kondensierten Materie

1. Chemische Bindung

grundsätzlich 5 verschiedene Typen, selten in reiner Form, oft gemischt.

Wie auch chemische Bindung wird auch Bindung von den Valenzelektronen der äussersten Schale vermittelt

durch Überlagerung attraktiver und repulsiver Kräfte kommt, wie im Atomkern, Festkörper wohl definiert Dichte zustande

$$\Phi(r) = \frac{A}{r^n} - \frac{B}{r^m} \quad \text{mit } n > m$$

Repulsion

Attraktion \rightarrow Bindung

dominiert bei kleinen Abständen, Pauli-Prinzip

1.1. Van der Waals Bindung

wirkt zwischen allen Atomen, ist aber schwächste Bindung

rein quantenmechanischer Effekt; auch Atom mit abgeschlossener Schale hat fluktuierendes Dipolmoment $p_1 \rightarrow$ Dipolfeld $E_1 \propto \frac{p_1}{r^3} \rightarrow$ induziert Dipolmoment p_2 im Nachbaratom

$$\text{WW Potential } \Phi(r) \propto \frac{p_1 p_2}{r^3} \propto -\frac{1}{r^6}$$

Abstoßung wegen Pauli-Prinzip (Atome fast wie harte Kugeln) $\Phi_{\text{rep}} \propto \frac{1}{r^{12}}$

\rightarrow Lennard-Jones Potential $\Phi(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right] \Rightarrow \text{Fig 1-1}$

Bindungsenergie eines vdW-Festkörpers:

$$U_B = \frac{1}{2} \sum \phi_{mn}(R_0) = \frac{N}{2} \phi_m(R_0) \quad \text{mit} \quad \phi_m(R_0) = \sum_{n \neq m} \phi_{nm}(r)$$

$$= 2N\epsilon \sum_{n \neq m} \left[\left(\frac{b}{r_{nm}} \right)^{12} - \left(\frac{b}{r_{nm}} \right)^6 \right]$$

Parameter ϵ und b bestimmt durch Gleichgewichtsabstand R_0 und Bindungsenergie pro Atom

$$U_B / N \approx 0.1 \text{ eV}$$

1.2. Fowler-Bindung

Transfer von Elektronen von einem elektropositiven Atom auf ein elektronegatives Atom
 bindet Teil: Coulombanziehung der Ionen

Beispiel: NaCl Fokisationsenergie Na 5.1 eV
 Elektronenaffinität Cl 3.6 eV \approx Nettoenergiekosten um ein Ionenpaar zu machen 1.5 eV

Energie gewinnen durch Coulomb WW: je ein Ionenpaar mit Gitterabstand wie in NaCl
 ($R_0 = 2.8 \text{ \AA} = 0.28 \text{ nm}$) $E_{cb} = -\frac{e^2}{r} = 5.1 \text{ eV}$

Bindungsenergie = Fokisationsenergie + Gitterenergie (G)
 - Bindung ist nicht gerichtet

pro Ionenpaar $\phi_n = \sum_{n \neq m} \left(\frac{A}{r_{nm}^{12}} \pm \frac{e^2}{r_{nm}} \right)$ in 3d Struktur

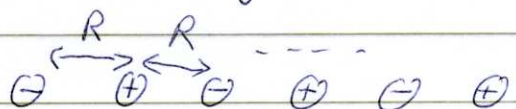
typisch $-(3-10) \text{ eV}$, in NaCl -8.15 eV

in regelmäßiger Struktur mit Abstand R

$r_{mn} = R p_{mn}$ wobei p_{mn} durch jeweilige Kristallstruktur gegeben

definiere $\alpha = \sum \frac{\pm 1}{p_{mn}}$ "Madelung konstante"

Beispiel lineare Kette



$$\alpha = 2 \left(1 - \frac{1}{2} + \frac{1}{3} - \dots \right) = 2 \ln 2 = 1.39$$

wegen kurzer Reichweite der Abstoßung genau, um
 z nächst Zonen im Abstand R zu berücksichtigen

$$\Phi_n \approx \frac{zA}{R^{12}} - \sum_{n \neq m} \frac{\pm e^2}{p_{mn} \cdot R} = \frac{zA}{R^{12}} - \alpha \frac{e^2}{R}$$

ist 3d Konvergenzproblem: Coulomb fällt mit $1/r$ ab
 Anzahl der Nachbarn wächst mit r^2
 1 mögliches Verfahren: teile Kristall in elektrisch
 neutrale Zellen, die Translationssym. des Gitters
 besitzen, z.B. im Fall von kubischer flächen-
 zentrierter Gitter (MaCl) → Fig 1-37

6 Nachbarn im Abstand R tragen je $-\frac{1}{2}$ bei

| | | |
|----|--------------|----------------|
| 12 | $\sqrt{2} R$ | $+\frac{1}{4}$ |
| 8 | $2 R$ | $-\frac{1}{8}$ |

→ nach nötiger Normierung um zA rel. zu α
 (Stabilitätskriterium) mit $\alpha = 1.748$

fi MaCl $U_{BIM} = \Phi_n = -8.25 \text{ eV}$

Abstoßung etwa 10% des Coulombterms

1.3 Kovalente Bindung [⊗] Stärke einige eV/Atom Sü: 4.6 eV

Mehrere Atome teilen sich Elektronen

(Beispiel: H_2 -Molekül), Elektronen verstärkt
 zwischen den Atomen, Bindung gerichtet [⊗]

Näherung: Produktansatz und nötige Symme-
 trisierung; mit ^{Orbitalfunktion} Wellenfunktionen ψ_A und ψ_B
 für atomaren Wasserstoff

Spin antisymmetrisch (Singulett) • räumlich symmetrisch

$$\psi_{\uparrow\downarrow}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \propto \psi_A(\vec{r}_1) \psi_B(\vec{r}_2) + \psi_A(\vec{r}_2) \psi_B(\vec{r}_1)$$

Spin symmetrisch (Triplett) • räumlich antisymmetrisch

$$\psi_{\uparrow\uparrow}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \propto \psi_A(\vec{r}_1) \psi_B(\vec{r}_2) - \psi_A(\vec{r}_2) \psi_B(\vec{r}_1)$$

räumlich antisymmetrisch verschwindet, wenn $\vec{r}_1 = \vec{r}_2$
 2 Elektronen können nicht am gleichen Platz
 sein \rightarrow reduziert Elektronendichte zwischen
 den beiden Atomen \rightarrow antibindend \rightarrow Fig. 1-4
 entsprechend ist Singulett Zustand bindend

Heitler / London 1927 Eigenwerte für Grundzustand

$$E = \frac{\int \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) H \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2}{\int \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \cdot \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2} \quad \text{mit obigem}$$

Ausatz für $\Psi_{\uparrow\downarrow}$ und $\Psi_{\uparrow\uparrow}$ ergibt

$$E_{\uparrow\downarrow} = 2E_0 + \Delta E_{\uparrow\downarrow} \quad \text{und} \quad E_{\uparrow\uparrow} = 2E_0 + \Delta E_{\uparrow\uparrow} \quad \text{Fig. 1-4}$$

\hookrightarrow Grundzustandsenergie für ein H-Atom

$\Delta E_{\uparrow\uparrow}$ immer positiv

$\Delta E_{\uparrow\downarrow}$ Minimum für $\approx 1.5 a_0$

resultierende Elektronenverteilung Fig. 1-5

1.4. Metallische Bindung äußere Valenz-
 Elektronen verschmiert über gesamten Festkörper
 ('delokalisiert')

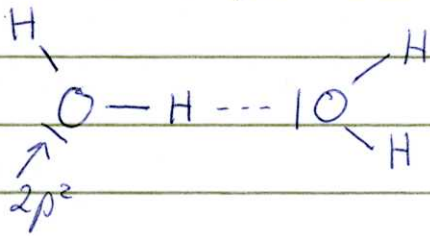
Energiebilanz: Ionisation kostet etwas Energie,
 aber kinetische Energie der Elektronen reduziert
 (2. räumliche Ableitung ^{der Wellenfunktion} kleiner im Atom lokalisierten
 Elektronen größer - mehr Krümmung -
 als für quasi freies Elektron im Metall)

ebenso potentielle Energie (wegen Pauliprinzip
 sind Elektronen gleicher Spinrichtung nicht am
 gleichen Ort). Etwas schwächer als ionische
 oder kovalente Bindung, einige eV pro Atom

K: 0.93 eV/Atom Na: 4.44 eV/Atom

1.5. Wasserstoffbrückenbindung

wegen großen Ionisationspotentials bildet H kovalente Bindungen. Aber; mit stark elektronegativer Partner (O) ist Bindungselektron weitgehend bei Partner. Fast nacktes Proton wirkt anziehend auf weiteren elektronegativen Partner (O in anderem Molekül)



Wasser oder Eis; Stärke typisch
0.1 eV / H-Atom

2. Kristallstruktur

es gibt ungeordnete Festkörper (z.B. amorph oder Gläser) und geordnete Festkörper (Kristalle)
"idealer Kristall": identische, gleich orientierte Atomgruppen / Atome, die in typischerweise $3d \propto$ ausgedehnter streng periodischer räumlicher Anordnung aneinander gerichtet sind

2.1. Generelle Beschreibung

Punktgitter + Basis = Kristall \rightarrow [Fig 1-6]
die Struktur Einheit ist die Basis; was an den Gitterpunkten sitzt, also die Bausteine des realen Kristalls;
ein oder mehrere Atome oder sogar komplexe Moleküle (Proteine lassen sich kristallisieren!)
Schneewärner \rightarrow [Fig 1-7]

Punktgitter: Satz von Punkten in regelmäßigen Abständen, Positionen definiert durch Multiplikation von generierenden Vektoren (Gittervektoren)
 $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ fundamentale Translationsvektoren
 Gitterpunkte $\vec{R} = m\vec{a}_1 + n\vec{a}_2 + o\vec{a}_3$

die Menge dieser Gitterpunkte heisst "Bravais-Gitter"

Elementarzelle: die Gittervektoren $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ spannen ein Parallelepipiped auf, das, wenn es um die 3 Gittervektoren verschoben wird, den Raum ohne Überlapp und lückenlos füllt.

wenn es um einen Gitterpunkt enthält:

primitive Elementarzelle (PEZ)

nicht notwendigerweise eindeutig \rightarrow Fig 1-9

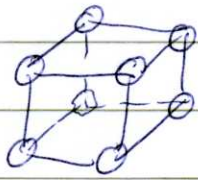
HIZ: manchmal ist eine nichtprimitive EZ symmetrischer als die PEZ

ausserdem definieren wir die Wigner-Seitz-Zelle: die PEZ in der alle Punkte näher an einem Gitterpunkt sind als in allen anderen EZ (Konstruktionsvorschrift); phys. Bedeutung: Volumen, das man in einem realen Kristallgitter jedem Punkt zuordnen kann

Zu 3-d gibt es 14 verschiedene Bravais-Gitter \rightarrow Fig 1-10

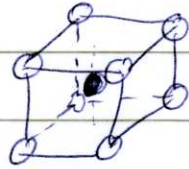
Einfache Kristallgitter

kubische Kristalle:

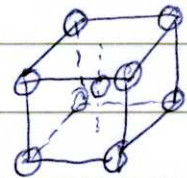


einfache kubische Struktur
(sc) nicht sehr häufig
nicht sehr dicht gepackt

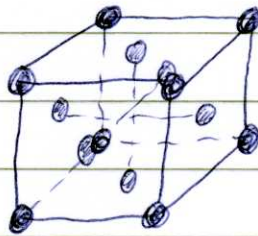
allerdings mit 2 atomiger Basis z.B. CsCl



kubisch raumzentriert (bcc, body centered cubic)
häufig, 17 Elemente kristallisieren
so, z.B. K, Fe, Cr, Ba



kubisch flächenzentriert (fcc, face centered cubic)
eine von 2 Strukturen mit der höchstmöglichen
Packungsdichte



24 Elemente kristallisieren so, Ar, Cu, Ag, Au, ...
aber auch NaCl

oder kovalent gebundene wie
Diamant

→ Fig. 1-11

→ Figs 1-12

dichtest gepackte Strukturen: generell von Metallen
bevorzugt, höchst möglicher Überlapp zwischen
Valenzorbitalen \leadsto maximale Delokalisierung, max
Anzahl nächster Nachbarn

2 Möglichkeiten zur dichtesten Packung von
Kugeln: kubisch flächenzentriert (siehe oben)
oder hexagonal dichteste Packung (hcp, hexagonal
close packed structure) beide 74% Raumfüllung max.