

# 1. Bindungen in Festkörpern

s. S. Hunklinger, S. 6-30

Atomare Anordnungen der Atome und Bindungen wichtig um die Eigenschaften von FK zu verstehen.

Es existieren 5 verschiedene Bindungstypen die aber meist nicht in reiner Form sondern als Mischung vorliegen:

- \* Van der Waals Bindung (relativ schwach)
- \* ionische Bindung (pos + neg. Ionen)
- \* Kovalente Bindung (neutrale Atome durch Überlappung ihrer  $e^-$   
→ Energie gewinn durch „Abschluß“ von Orbitalen)
- \* Metall. Bindung (Verschmierung der äußeren  $e^-$  über FK)
- \* Wasserstoff-Brückenbindung (stark. elektroneg. Bindungspartner zieht  $e^-$  an und hinterläßt ein „rechts“ Proton)

Wie auch die chemischen Eigenschaften so werden auch die Bindungen im FK durch die Valenzelektronen der äußersten Schale bestimmt.

Durch die Überlagerung von attraktiver (elektrische Anziehung) und repulsiver Kräfte ergeben sich im FK wohldefinierte Atomabstände: Lennard-Jones-Potential

$$\phi(r) = \underbrace{\frac{A}{r^{12}}}_{\text{repulsiv}} - \underbrace{\frac{B}{r^n}}_{\text{attraktiv } n \ll 12}$$

Die Ursache des sehr starken repulsiven Potentials bei kleinen Abständen ist die Pauli-Abstoßung:

Überlapp der Wellenfunkt. bewirkt Übergang eines Teils der  $e^-$  in höhere Niveaus. Die sehr große Potenz  $1/r^{12}$  macht Atome zu „harten Kugeln“. Wahl des Exponenten d. tieferen Grad. Andere Potentialformen möglich:  $\sim A' \cdot e^{-r/\rho}$

## 1.1 Van der Waals - Bindung:

Wicht. zwischen allen (neutralen) Atomen, ist aber die schwächste Bindungsform und nur relevant falls alle andere Typen nicht möglich sind: z.B. Edelgase

Beruht auf der Wechselwirkung temporär aufgetretener Dipole (neutrale Edelgasatome sind kugelsymmetrisch, und besitzen kein Dipolmoment) aufgrund fluktuierender Ladungsverh. (Dipol-Effekt).

Atom 1 mit <sup>fluktuierendes</sup> abgeschlossener Schale hat Dipolmoment  $p_1$ , welches ein Dipolfeld  $E_1$  am Ort von Atom 2 im Abstand  $r$  hervorruft:

$$p_1 \rightarrow E_1 \sim \frac{p_1}{r^3}$$

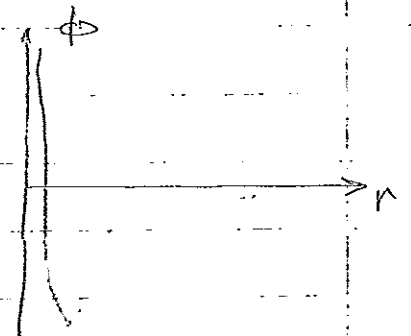
Dieses elektr. Feld induziert ein Dipolmoment  $p_2$  im Atom 2, das entsprechende WW-Potential hat die Form:

$$\phi_{\text{Dipol}}(r) \sim \frac{p_1 p_2}{r^3} \sim -\frac{1}{r^6}$$

Das Gesamtpotential ist gegeben durch:

$$\phi(r) = 4\epsilon \left[ \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right] \quad \text{Lennard-Jones-Pot.}$$

$\epsilon$  = Tiefe des Potentialwells



- Diese Größen lassen sich aus der Winkelabh. der Streuintensität von Atomstrahl Exp. bestimmen.
- andere Möglichkeit: aus thermodynam. Zustandsgrößen
- oder: Kristalleigenschaften.

Potentialminimum bei  $r_0 \approx 2^{1/6} \sigma \approx 1.12 \sigma$ , entspricht nicht dem Gleichgewichtsabstand, da nur ein Atom-Atom WW berücksichtigt ist.

→ Parameter für verschiedene Edelgase  
s. Fig 1.9

Bindungsenergie des Kristalls:

$$U_B (N \text{ Atome}) = \frac{1}{2} \sum_{m=1}^N \varphi_m = \frac{N}{2} \varphi_m$$

mit  $\varphi_m = \sum_{m \neq n} \varphi_{mn} = \text{WW von Atom } m \text{ mit allen anderen.}$

$$\varphi_{mn} = 4\epsilon \sum_{m \neq n} \left[ \left( \frac{\sigma}{r_{mn}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r_{mn}} \right)^6 \right]$$

$$U_B/N \approx -86\epsilon$$

(typ 20...100 meV)

mit  $r_{mn} = p_{mn} \cdot R$ ,  $p_{mn}$  hängt von Struktur ab.

Gleichgewichtsbedg., d.h. Atomabstand  $R_0$ :

$$\left[ \frac{dU_B}{dR} \right]_{R=R_0} = 0 \quad \text{bzw. } R_0 \approx 1.09 \sigma$$

für Edelgaskristalle

$R_0 \approx 1.09 \sigma$  wird insbesondere für leichte Edelgase durch Masse nicht vollst. bestätigt. Ursache: Vernachlässigung der Nullpunktsenergie  $U_0$ , die zwar klein ist (typ 6...10 meV) aber im Falle der v.d. Waals Bindung nicht vernachlässigt werden kann.

Abstand der Atome auch bei  $T=0\text{K}$  nicht durch  $\left( \frac{dU}{dR} \right)_{R=R_0} = 0$  gegeben. Nullpunktsenergie  $U_0 \sim \left( \frac{\epsilon}{\sigma^2 M} \right)^{1/2}$  steigt für kleine Massen an.

Nullpunktsenergie bewirkt daß He auch bei  $T=0\text{K}$  nicht fest wird.

## 1.2 Ionenbindung

Elektronen transfer zwischen elektro-pos + elektro-neg Atomen führt zu Ionen mit abgeschlossenen Schalen. Fig 1.3

Die Coulomb-WW zwischen den Ionen ist richtungsunabh. und erlaubt enge Packung der beteiligten Ionen.

Die Elektronendichteverteilung in Ionenkristallen ist nahe zu punktförmig um Ionen (exp. Bestimmung mittels Röntgenstrahlung, s. u.) Fig 1.3

Bindungsenergie eines benachbarten Ionenpaares für NaCl:

$$\varphi = \frac{-e^2}{4\pi\epsilon_0 R_0} = -5,1 \text{ eV für } R_0 = 2,8 \text{ \AA}$$

Bei Ionenbindung spielen v. d. Waals Kräfte und Nullplatzschwingung keine Rolle.

Bindungsenergie für Ionen-Kristall:

$$U_B = N \cdot \varphi_m \quad \left\{ \begin{array}{l} N = \text{Zahl der Atome (Ion}^- + \text{Ion}^+) \\ \varphi_m = \text{Bindungsenergie pro Ionenpaar} \end{array} \right.$$

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

$$\approx \sum_{n \neq m} \frac{z \cdot A}{r_{mn}^{12}} - \alpha \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \quad R = \text{Abstand zw. } I^+ \text{ und } I^-$$

für Abschätzung müssen nur erste 7 Atome berücksichtigt werden.

$$\alpha \equiv \sum_{n \neq m} \frac{\pm 1}{r_{mn}^{12}} \quad P_{m,n} = \frac{r_{mn}}{R}$$

heißt Madelung-Konstante und hängt vom Kristallgitter ab.

Typ. Werte:  $\alpha = 1,748$  (NaCl) = 1,763 (CsCl) = 1,638 (Zinnblende)

Typische Bindungsenergie / Ionenpaar:  $U_B/N$

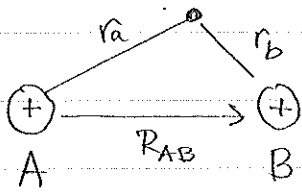
$$(U_B/N)_{\text{theo}}^{\text{NaCl}} = -8,25 \text{ eV/Ionenpaar} \quad (U_B/N)_{\text{exp}} = -8,15 \text{ eV/Ionenpaar}$$

# 1.3 Kovalente Bindung

1-5

In vielen FK liegt kovalente Bindung vor, wobei die  $e^-$  nicht kugelsymmetrisch um Kern verteilt sind sondern verstärkt zwischen den Atomen lokalisiert sind.

Einfachstes Bsp.: Kovalente Bindung im  $H_2^+$  Molekül

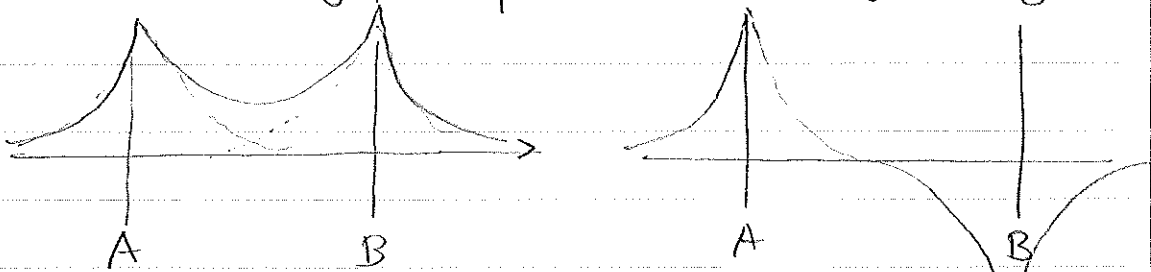


$$H = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_a} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_b}}_{H_a \text{ mit } \psi_a \text{ und } E_a} + \underbrace{\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{AB}}}_{pp \text{ Abstoß}}$$

Für relativ große Kernabstände einfacher "Lsg.-Ansatz":

$$\psi = C_1 \psi_a + C_2 \psi_b \leftarrow \text{Lsg. für "H}_a \text{" "H}_b \text{" } \phi_k, \text{ für große Abstände}$$

Mit diesem Lsgansatz findet man 2 mögliche Lsg.:

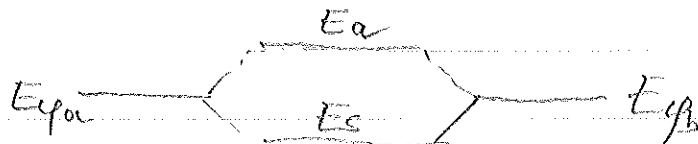


$$\psi_s = C(\psi_a + \psi_b)$$

$$\psi_a = C(\psi_a - \psi_b)$$

mit Eigenwerten:  $E_{s,a} = \left( \frac{E_{\psi_a} \pm E_{\psi_b}}{1 \pm C_{ab}} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{AB}} \right)$

Coulomb  
Abstoßung  
bei klein  
Kernabstand



Symmetrische Lsg führt zu einem "bindenden" Zustand, analog führt  $\psi_a$  zu einem nicht bindenden Zustand

Fig 1.4

( $\psi_a$  kann mit  $\uparrow\downarrow$  = antisymmetrisch. Spinfall 2-fach besetzt werden)

Typische Stärke der Bindg:  $\sim 4.5 \text{ eV/Bindg}$  (Si 4.6 eV/Atom, Ge 3.9 eV/Atom)

Neben der Stärke der Bindung ist starke Richtungsabh. eine besondere Eigenschaft der kovalenten Bindung.

Bsp: Kovalente tetraedrische Bindung bei Si, C, Ge

C-Atom:  $(1s^2)(2s^2 2p^2)$

→ Übergang zu einer Zwischenkonfiguration  $2s^1 2p_x 2p_y 2p_z$

Fig. 1.5

→ Ausbildung von Linearkombinationen die einen Überlapp mit den Nachbar Atomen

"gewähltesten": 4 "keulenförmige" Orbitale die tetraedisch angeordnet sind ( $sp^3$  Hybrid.)

Statt ( $sp^3$ )-Hybride ist auch die Ausbildung so genannter  $sp^2$  ( $2s 2p_x 2p_y$ ) Hybride möglich. Das dritte Orbital ist das  $2p_z$  Orbital das senkrecht auf den  $sp^2$  Orbitalen steht: Graphit.

## 1.4 Metallische Bindung

Delokalisierte Valenzelektronen die sich quasi-frei als Elektronengas zwischen den Atomrümpfen bewegen. Es tragen nur die Elektronen der äußersten Schale (s, p) und bei Übergangsmetallen auch d Elektronen bei.

### Bindungsenergien / Kräfte:

Durch die Verteilung / Verschränkung der  $e^-$  in gesamten FK findet eine starke Reduktion der kinetischen Energie der  $e^-$  statt (Fermimpuls  $\rightarrow$  kinet. Energi, Besetzung s. u.)

$\rightarrow$  Absenkung der Gesamtenergie = Bindung.

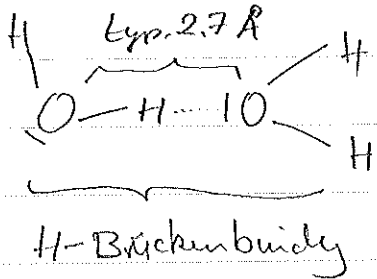
Rein metall. Bindungen sind dadurch gekennzeichnet, daß Abstand zwischen nächster Nachbar sehr viel größer als Ionenradius!

typ. Bindungsenergie (N $\cdot$ ):  $\sim 1 \text{ eV} / \text{Atom}$

## 1.5 Wasserstoff - Brückenbindung

Kovalente Bindung zwischen H und elektroneg. Atom:

→ Das  $e^-$  des Wasserstoffs geht weitestgehend <sup>⊗</sup> an Atom über und hinterläßt ein fast „nacktes“ Proton



⇒ Bindung des Protons an elektroneg. Atom eines weiteren Moleküls, typische Bindungsenergie: 0.1 eV/Bindung

⊗ eine Ionisation von H ist aufgrund der Ionisierungsenergie von 13,6 eV (im Vergleich zu 5,1 eV bei Na) sehr schwierig: deshalb keine Ionenkristalle mit H!

Abschluß: Vergleich Bindungsenergie und Schmelzpunkt  
Bsp. 1.6