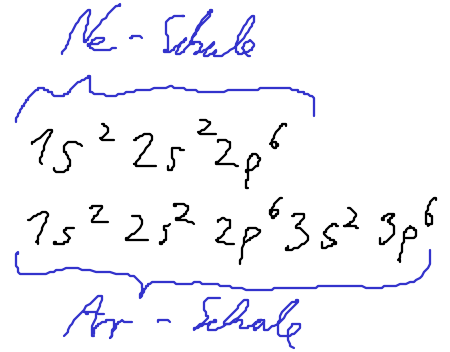
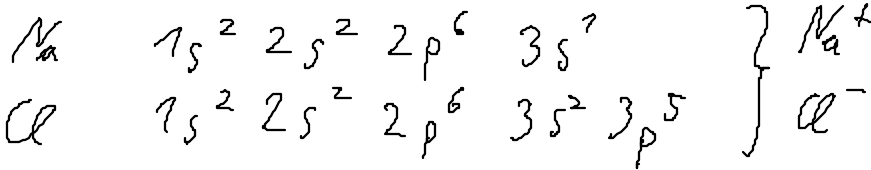


$\sigma$ : Rotationssymmetrisches Orbital

$\pi$ : asymmetrisches Orbital

### 1.3 Ionenbindung

Bsp: NaCl



Hauptanteil der Bindungsenergie aus  
el. stat. Anziehung der Ionen

$\Rightarrow$  ungesättigte Bindung  $\sim \frac{e^2}{r}$

$\hat{=}$  A. hohe Koordinationszahlen (Anzahl nächster  
Nachbarn)

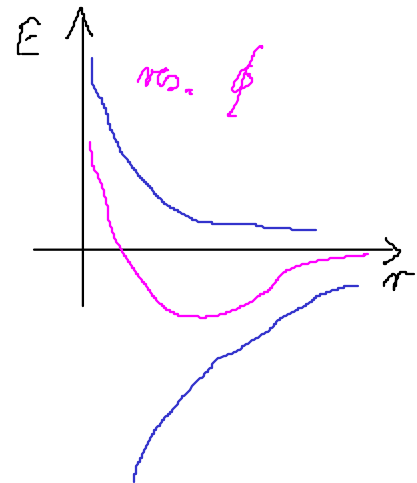
### Abstoßender Teil des Potentials?

bei Annäherung müssen  $e^-$  in höhere Orbitale  
gebracht werden. (genaue Rechnung QM)

meist  $\sim \frac{1}{r^m}$ ,  $m$  empirisch bestimmt

$\Rightarrow$  Resultierendes Paarpotential

$$\phi_{ij} = - \frac{z^2 e^2}{4\pi \epsilon_0 r_{ij}} + \frac{B}{r_{ij}^m}$$



$Z$  Wertigkeit der Ionen

(für pos. und neg. gleich  
angenommen)

häufig  $m = 6, \dots, 10$

große  $m$ : Ionen verhalten sich bei kleinen Abständen  
wie harte Kugeln.

$\Rightarrow$  Isotherme Kompressibilität

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

für bel. Paarpotential mit  $m, m$ :

$$\frac{1}{r} \sim m (m - m)$$

für Ionenbindung:  $\frac{1}{r} \sim m - 1$

$\Rightarrow m$  exp. bestimmbar

Bindungsenergie berechnen:

pot. von Ionen befindet sich im Potential

$$\phi_i = \sum_{j \neq i} \phi_{ij}$$

schreiben  $r_{ij} = \gamma \rho_{ij}$

$\gamma$  Abstand nächster Nachbarn

$\rho_{ij}$  spezifisch für Gitterstruktur

$$U_b = \frac{N}{2} \phi_i = \frac{N}{2} \left( - \frac{z^2 e^2}{4\pi \epsilon_0 r} \sum_{j \neq i} \frac{\pm 1}{\rho_{ij}} + \frac{1}{r_m} \sum_{j \neq i} \frac{b_m}{\rho_{ij}} \right)$$

$\alpha_m$  Madelungkonst.  $\beta$

(hängt nur von der Gitterstruktur ab)

Für NaCl  $\alpha_m = 6 \cdot 1 - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} + \dots$  } bedingt  
= 6 - 8,485 + 4,62 + ... } konvergente  
Reihe

(bessere Werte,  $\alpha_m$  zu berechnen: Multipolentwicklung)

wähle einen neutralen Würfel um Anion ( $\hat{=}$  Anion)

(evtl. Ladung „halbieren“ und berechne

Potential dieses Würfels auf das Anion)

Bsp NaCl

6 nächste Nachbarn	mit $\frac{e}{2}$	Flächen	} $\alpha_m = \frac{6}{2 \cdot 1} - \frac{12}{4 \cdot \sqrt{2}}$ + $\frac{8}{8 \cdot \sqrt{3}}$ = 1,46
12 übernächste N.	mit $\frac{e}{4}$	Kanten	
8 3. nächste N.	mit $\frac{e}{8}$	Ecken	

Doppelt so viele Würfelkanten  $\alpha_M = 7,75$

Werte:  $\alpha_M = 7,748$  NaCl  
 $7,763$  CsCl  
 $7,638$  ZnS

alle kubische Strukturen, aber versch. Kristallstrukturen  
 Gleichgewichtsabstand aus Bedingung hier steckt empirisch

$$\left. \frac{dU_b}{dr} \right|_{r_0} = 0$$

die QM drin

$$U_b(r_0) = -\frac{N}{2} \alpha_M \frac{z^2 e^2}{4\pi \epsilon_0 r_0} \left(1 - \frac{1}{m}\right)$$

$U_b$	$eV / \text{Ionenpaar}$ Theo	Exp
LiF	10,4	10,53
NaCl	7,86	7,93

Exp. Bestimmung von  $U_b$  mit dem  
 Born-Haber-Kreisprozess (Folie)

### 1.4 Metallische Bindung

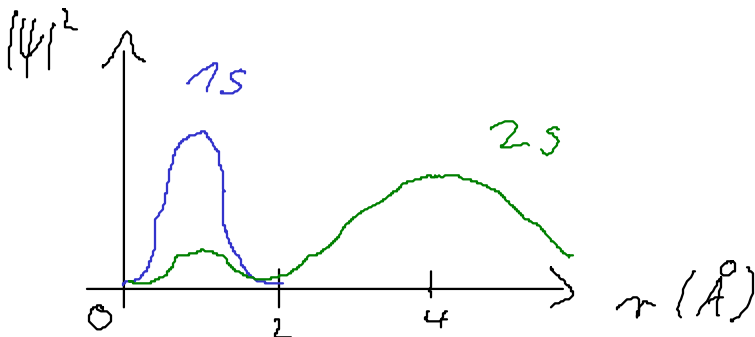
unter Elementen der häufigste Bindungstyp ( $\approx 70$ )

Charakteristika: hohe el. Leitfähigkeit

↳ therm. "

liegt nahe: Valenzelektronen im Metall frei  
 verschiebbar "Modell freier Elektronen"

besonders einfach: Alkaliometalle wie Li  $1s^2 2s$



Die 2s Wellenfunktion ist ausgedehnt im vgl.

zu Li-Li-Abstand

„freies Elektronengas“, das die pos. geladenen Ionen zusammen hält

metall. Bindung i. a. ungerichtet.

Qualitative Beschreibung der Bindung

Anziehender Anteil: durch El-Ion-WW  
im Mittel ist die pot. Energie

$$\langle E_{\text{pot}} \rangle = -\frac{2a}{\langle r_{\text{el-ion}} \rangle}, \quad a \text{ konstante}$$

Abstoßender Anteil des Potentials:

durch Erhöhung der kin. Energie der El.

$$\langle E_{\text{kin}} \rangle \approx \frac{(\Delta p)^2}{2m} \approx \frac{b}{\langle r_{\text{el-el}} \rangle^2}$$

Wegen Unschärferelation

$$\Delta p \cdot \langle r_{\text{el-el}} \rangle \approx \hbar$$

Paarpotential

$$\phi_{ij} \approx -\frac{a}{r_{ij}} + \frac{b}{r_{ij}^2}$$

mit  $r_{ij} = r_{\text{ion-ion}}$

$$\approx \langle r_{\text{el-el}} \rangle = 2 \langle r_{\text{el-ion}} \rangle$$

Exp. Werte Na  $U_b \approx 1,73 \text{ eV/Atom}$

Ka  $U_b \approx 0,94 \text{ "}$

metallische Bindung ist im vgl. zu Ionenkristall

und Kov. Bindung schwach

=> mechanische Weichheit, niedrige Schmelztemp.

Ausnahme:

Übergangsmetalle mit kovalentem Bindungsanteil

durch d-Elektronen

Bsp: Wolfram  $U_b = 9,7 \text{ eV/Atom} \Rightarrow T_{\text{schmelz}} = 2700^\circ\text{C}$

## 7.5 Van der Waals Bindung

Edelgase haben gefüllte s- und p-Orbitale

⇒ kugelsymmetrische Ladungsverteilung,

bei „starrer“ Ladungsverteilung kein el. Feld außerhalb des neutr. Atoms.

Von zeitl. Mittel kein Feld, aber Ladungsfluktuationen so dass momentanes el. Dipolmoment auftreten kann.

(Klein. Herleitung der van der Waals WW)

Angenommen, es gibt ein momentanes el. Dipolmoment

$\vec{p}$  erzeugt ein el. Feld

$$\underline{E} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left( -\frac{p}{r^3} + \frac{3(\vec{p}\cdot\vec{r})}{r^5} \vec{r} \right)$$

Insbesondere nichtweicht  $\underline{E}$  ein el. Dipolmoment,

$$\vec{p}' = \alpha \underline{E} \text{ im Atom 2}$$

falls dies polarisierbar ist.



Potenzielle Energie des Dipols 2 im Feld  $\underline{E}$  von 1

$$\phi = -\vec{p}' \underline{E} = -\alpha E^2 = \frac{-\alpha}{(4\pi\epsilon_0)^2} (1 + 3\cos^2\theta) \frac{p^2}{r^6}$$

⇒  $\phi < 0$  ⇒ anziehende WW, egal wie Dipole stehen  
abgeschlossene Edelgasschale:

Mittelwert  $\langle p \rangle = 0$  aber  $\langle p^2 \rangle \neq 0$

Abstoßende WW:

ähnlich wie Ionenkristalle: El. müssen bei

starker Annäherung antibündend, höhere Orbitale besetzen

Pearsonpotential

$$\phi_{ij} = 4 \epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad \sigma, \epsilon \leftrightarrow \text{ab von oben}$$

Lennard-Jones-Potential

wieder  $U_0$  aus  $\phi_{ij}$  berechenbar

Typ. Energien

Ne :  $U_0 = 0,02 \text{ eV/Atom}$

Ar :  $0,08$

Kr :  $0,116$

↓  
wg. zunehmender  
Größe

He bleibt unter Normaldruck flüssig bis  $T=0 \text{ K}$

Ursache: Nullpunktschwingungen (QM)