

repetition

solid state physics: describe order and properties of solid state materials

not necessary to describe the binding

binding is important to understand why materials have the properties they have

Van-der-Waals-Bindung $U \propto \frac{1}{r^6}$

7.2.3 Edelgas Kristalle / Van-der-Waals Bindung

Bindungsenergie von Edelgaskristallen

Lage Lennard-Jones-Potential auf Gitter

$$V_B = \frac{1}{2} \sum_m \varphi_m = \frac{N}{2} \varphi_m = 2N\varepsilon \sum_{n \neq m} \left[\left(\frac{\sigma}{r_{mn}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{mn}} \right)^6 \right]$$

↳ Bindung nicht doppelt zählen
↳ Lennard-Jones

Bsp. für Kristallanordnung

fcc - face centered cubic (kubisch flächenzentriert)

nächste Nachbarn und Abstände im fcc-Gitter

$r_{mn} = R \cdot p_{mn}$, $p_{mn} = 1, \sqrt{2}, 2, \dots$
 Abstand zum nächsten Nachbarn nächste übernächste übernächsten Nachbarn

$$V_B = 2N\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} \cdot \left(\frac{12}{r^{12}} + \frac{6}{\sqrt{2}^{12}} + \dots \right) - \left(\frac{\sigma}{R^6} \right) \cdot \left(\frac{12}{r^6} + \frac{6}{\sqrt{2}^6} + \dots \right) \right]$$

Bindungsenergie eines Kristalls mit N Atomen
12 nächste Nachbarn 6 übernächste Nachbarn 74, 4539
72, 1319...

suche Gleichgewichtszustand (v_B minimal)

$$\left. \frac{dv_B}{dR} \right|_{R=R_0} = 0 \quad \left. \frac{d^2v_B}{dR^2} \right|_{R=R_0} > 0$$

← Minimum

$\Rightarrow R_0 = 7,09 \text{ \AA}$

$v_B |_{\text{Atom}} \sim 10^{-2} - 10^{-1} \text{ eV}$ Bindungsenergie pro Atom
 \Rightarrow Van-der-Waals Bindung ist schwach

vgl. R_0 mit Messung

	Ne	Ar	Kr	Xe
$\frac{R_0}{\sigma}$	7,75	7,17	7,09	7,09
Δv_B	28%	16%	6%	4%

Abweichung vom klass. Potential

Abweichung warum? gut

weg. quantenmech. "Nullpunktbeziehung"

$$\Delta p \Delta x \geq \hbar$$

$$\Leftrightarrow \Delta(mv) \geq \frac{\hbar}{\Delta x}$$

Ortsanforderung \Rightarrow kin. Unschärfe

\hookrightarrow He bildet daher nur unter Druck Kristalle
 ab Druck $p \approx 2,5 \text{ MPa}$

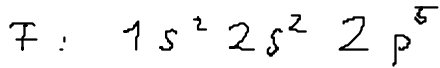
Isotopeneffekt

$${}^{20}\text{Ne} \quad R_0 = 3,1568 \text{ \AA} \quad > \quad {}^{22}\text{Ne} \quad R_0 = 3,1508 \text{ \AA}$$

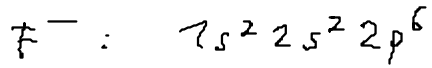
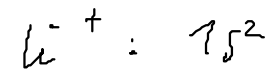
1.3 Ionenbindung

Ionenkristalle: NaCl ; LiF

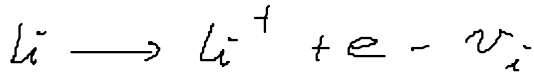
Ladungsverteilung besitzt Kugelsymmetrie



Elektron \Rightarrow

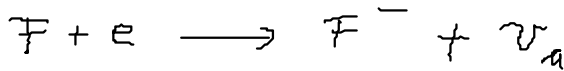


Reaktion



Ionisierungsenergie

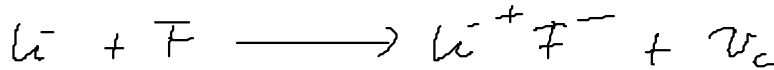
$v_i \approx 521 \frac{kJ}{mol}$



Elektronenaffinität

$v_a \approx -328 \frac{kJ}{mol}$

Zusammen



Gas Gas

lattice energy / Gitterenergie

NaCl: $v_c = 7,9 eV$

Na: $v_i = 5,1 eV$

Cl: $v_a = 3,6 eV$

$v_c - v_i + v_a = 6,4 eV > 0$

Wegen Ionen ist die Bindungsenergie aus Coulomb-Anziehung zwischen Atomen zusammengesetzt

Problem: wegen der großen Reichweite der Coulomb-Anziehung ist die Rechnung schwer

1.3-7 Bindungsenergie von Ionenkristallen

pro Ionenpaar

$$\varphi_m = \sum_{n \neq m} \frac{A}{r_{nm}^{12}} + \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0 r_{nm}}$$

ob Nachbar gleich oder anders geladen ist

für einfach geladene Kristalle $e^2 = q_m q_n$

$$\varphi_m = z \frac{A}{R^{12}} + \sum_{n \neq m} \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0 p_{nm} R} = z \frac{A}{R^{12}} - \alpha \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0 R}$$

nächste Nachbar mit Abstand R

Madelungkonstante

Madelungkonstante

FÜR

1D - Kette

$$\alpha = \sum_{m \neq n} \frac{\pm 1}{|m-n|}$$

um um um um um

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

$$\text{Math: } \ln(1+x) = x - \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{3} - \frac{x^4}{4} + \dots$$

$$\alpha = 2 \ln 2 \approx 1,386$$

FÜR 3D

Näherung:

$$\begin{aligned} \alpha &= \frac{6}{1} - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \frac{6}{2} + \dots \\ &= 6 - 8,485 + 4,620 - 3 + \dots \end{aligned}$$

Ewald-Summe

Ergänzung: Lattizelle, die el. neutral ist und die Symmetrie enthält (Bild)

Verbesserung: vgl. Multipolentwicklung

$$\Rightarrow \alpha = 1,748 \text{ für NaCl}$$

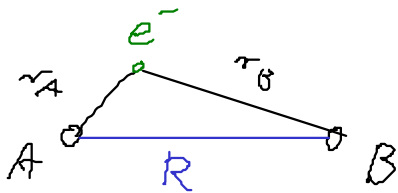
$$\alpha = 1,763 \text{ für CsCl}$$

1.4 Kovalente Bindung

die Elektronen sind nicht kugelsymmetrisch verteilt
lokalisiert zwischen Atomen

Bsp: sp³ - Hybridisierung

1 Elektron + 2 Atome (H_2^+)



LCAO: linear combination of atomic orbitals

Hamilton-Operator

WW mit Atom B

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{ze^2}{4\pi \epsilon_0 r_A} - \frac{z'e^2}{4\pi \epsilon_0 r_B} + \frac{z z' e^2}{4\pi \epsilon_0 R}$$

WW mit Atom A

Abstoßung der Kerne

Wellenfkt. Ψ in stat. SGL: $H\Psi = E\Psi$

$$\Rightarrow E = \frac{\int \Psi^* H \Psi dV}{\int \Psi^* \Psi dV} = \frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle}$$

Abkürzungen $H_{xy} = \langle \Psi_x | H | \Psi_y \rangle$

$S = \langle \Psi_A | \Psi_B \rangle$ Überlapp zw. Atomen

$$E = \frac{\kappa_A^2 H_{AA} + \kappa_B^2 H_{BB} + 2\kappa_A \kappa_B H_{AB}}{\kappa_A^2 + \kappa_B^2 + 2\kappa_A \kappa_B S}$$

Gleichgewicht: minimum von E begl. κ_A und κ_B

trick: $E = \frac{U}{V}$, $U = \frac{U}{V} \cdot V = E \cdot V$

$$\frac{\partial U}{\partial \kappa_A} = \frac{\partial}{\partial \kappa_A} \left(\frac{U}{V} \right) \cdot V + \frac{U}{V} \frac{\partial V}{\partial \kappa_A}$$

$$\kappa_A (H_{AA} - E) + \kappa_B (H_{AB} - ES) = 0$$

$$\kappa_A (H_{AB} - ES) + \kappa_B (H_{BB} - E) = 0$$

$$\det() = 0 \quad (H_{AA} - E)(H_{BB} - E) - (H_{AB} - ES)^2 = 0$$

gleiche Kerne: $H_{AA} = H_{BB}$

$$E_{\pm} = \frac{H_{AA} \pm H_{AB}}{1 \pm S} + \frac{zz'e^2}{4\pi \epsilon_0 R}$$

Abstoßung

