

2. Bindungen und einige Eigenschaften der Festkörper

2.1 Bindungspotentiale und erste Eigenschaften

2.1.1 Das Bindungspotential

Bindungspotentiale verstehen

- Wir steigen eine Höhe h die Treppe hoch und haben die **potentielle Energie** $U = m \cdot g \cdot h$ gewonnen ($g =$ Erdbeschleunigung, $m =$ Masse).
- Genauer gesagt war es mechanische potentielle Energie; außerdem haben wir ohne nachzudenken den **Nullpunkt** der Höhenskala auf die Ausgangshöhe gelegt. Wir befinden uns jetzt auf dem Potentialniveau oder kurz auf dem **Potential** $U(h)$; man sagt auch, wir "**haben**" dieses Potential.
 - Der Zuwachs an Potential oder potentieller Energie kommt von einer Arbeitsleistung = Kraft (F) mal Weg (r), oder genauer gesagt Integral Fdr (wobei hier die Kraft gemeint ist, die **wir** auf den Probekörper ausüben, um ihn zu bewegen). Nur wenn der Wert des Integrals vom Anfang zum Endpunkt vom Weg unabhängig ist, können wir von einem Potential reden. Für $U = m \cdot g \cdot h$ gilt das – die potentielle Energie, die wir nach Bewältigung des Höhenunterschieds h gewonnen haben, hängt nicht davon ab, ob die Treppe steil oder flach ist, Kurven hat oder gerade ist.
 - Unterliegt der Probekörper einem gegebenen Kraftfeld $F(r)$, ergibt sich die potentielle Energie als Integral über $-Fdr$. Warum das Minuszeichen? Weil die potentielle Energie zunimmt, wenn der betrachtete Probekörper **entgegen** der auf ihn **vom Kraftfeld** ausgeübten Kraft verschoben wird! Damit ergibt sich für eine Verschiebung in einem radialsymmetrischen Zentralkraftfeld (wo also der Betrag der Kraft nur vom Abstand zum Koordinatenursprung abhängt und die Kraft zum/vom Koordinatenursprung radial hin/weg gerichtet ist), die bei r_0 beginnt und bei r_h endet (wobei $r_h = r_0 + h$), die zugehörige potentielle Energie aus dem Integral

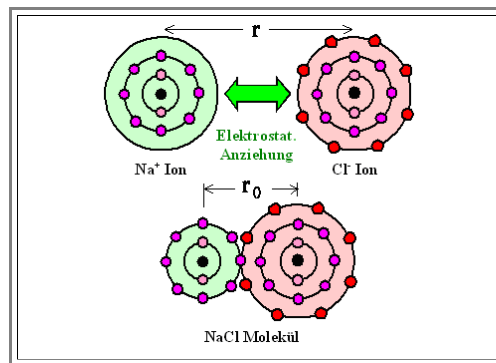
$$U(h) = - \int_{r_0}^{r_h} F(r) \cdot dr.$$

- [Dieser Link](#) erklärt das präzise und mathematisch (und dreidimensional). Man kann sich das anschauen, muß aber nicht.
 - Jeder und jedem ist hoffentlich klar, daß die Formel $U = m \cdot g \cdot h$ sich **nicht** direkt aus obigem Integral ergibt (die Gravitationskraft ist ja proportional zu $(m_1 \cdot m_2)/r^2$), sondern nur eine Näherung für kleine h darstellt. Wem das nicht klar ist, der sollte unbedingt die erste Aufgabe der [einfachen Fragen](#) machen.
- Wenn wir ein bißchen verallgemeinern, haben wir gegen die von der Gravitation stammenden **Bindungskräfte** zwischen der Erde und einem Menschen, uns ein bißchen weiter vom Bindungspartner "Erde" entfernt. Der "Bindungsabstand" hat sich vergrößert.
- Die von der Gravitation herrührende Bindungskraft möchte uns eigentlich zum Erdmittelpunkt ziehen. Wir kämen erst zur Ruhe wenn die Schwerpunkte der beiden Körper den Abstand Null haben. Das klappt aber nicht, denn sobald wir auf dem "Boden" stehen verhindert eine sehr starke **abstoßende** Kraft, die bei einem bestimmten Abstand r_0 zwischen Erdmittelpunkt und Massenschwerpunkt exakt gleich groß ist wie die anziehende Gravitationskraft, daß wir weiter Richtung Erdmittelpunkt fallen
 - Zwischen den beiden Körpern Erde–Studierender stellt sich der Gleichgewichtsabstand $r_0 = r_{\text{Erde}} + r_{\text{Studi}} \approx r_{\text{Erde}}$ ein; die Summe aus den "Radien" der beiden Partner.
 - Wollen wir den Abstand um ein $-\Delta r$ **verringern**, müssen wir, wie unten gezeigt, erheblich mehr Arbeit investieren im Vergleich zu einem $+\Delta r = h$ im obigen Beispiel.



Wir betrachten jetzt ein **NaCl**-Molekül; die Bindungspartner sind jetzt die Atome oder besser Ionen. Das **Na-Atom** hat sein überschüssiges Elektron dem **Cl-Atom** übergeben, das gerne eins mehr hätte; beide liegen jetzt als **Na⁺**- und **Cl⁻**-Ionen vor.

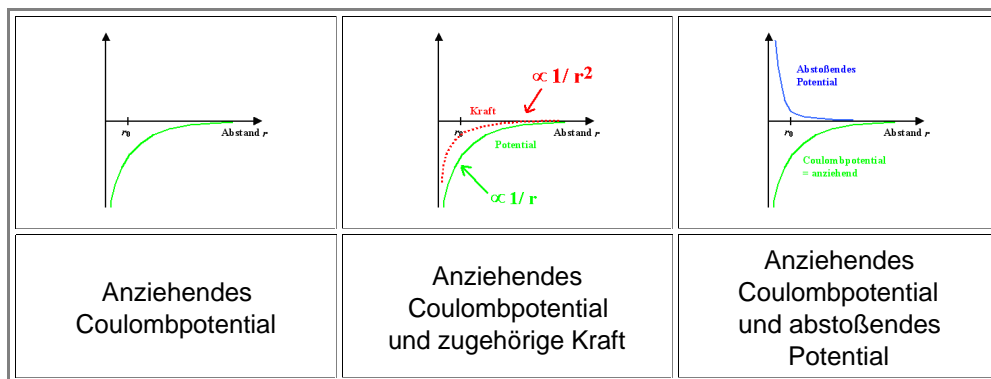
- Zwischen den Ionen wirkt jetzt nicht nur die (vollständig vernachlässigbare) Gravitation, sondern die anziehende **Coulombkraft** als die Bindungskraft, die das Molekül zusammenhält.
- Aber auch hier fallen die Zentren oder **Ladungsschwerpunkte** der Ionen nicht aufeinander, sondern arrangieren sich ebenfalls in einem Gleichgewichtsabstand $r_0 = r_1 + r_2$; die r_1 sind die jeweiligen **Ionenradien**, die jetzt aber ungefähr gleich groß sind.



- Wollen wir die beiden Ionen auseinanderbringen, d.h. den Abstand $r = \infty$ einstellen, müssen **wir** dazu die Arbeit U_∞ leisten; es gilt (mit q_i = Ladung des Ions i , e = Elementarladung = $1,602 \cdot 10^{-19}$ C, ϵ_0 = dielektrische Suszeptibilität des Vakuums = $8,854 \cdot 10^{-12}$ As/Vm):

$$U_\infty = \int_{r_0}^{\infty} \frac{|q_1 \cdot q_2|}{4\pi \cdot \epsilon_0 \cdot r^2} \cdot dr = \frac{e^2}{4 \pi \cdot \epsilon_0 \cdot r_0}$$

- Wir haben damit die gesamte Arbeit ausgerechnet, die man braucht, um die beiden Ionen gegen die Coulombkraft **vollständig** zu trennen.
- Wer auch nur das geringste Problem mit dieser Gleichung hat, tut gut daran, die Fragen und Übungen zu diesem Modul sehr sorgfältig durchzuarbeiten. Wir konzentrieren uns in dieser Vorlesung auf das grundsätzliche Verständnis und nicht aufs "Rechnen".
- Zur **potentiellen Energie** bzw. zum **Bindungspotential** kommen wir, wenn wir das Integral für einen beliebigen Abstand $r > r_0$ ausrechnen (das ist dann die zu leistende Arbeit, um den Abstand von r_0 auf r zu erhöhen). Allerdings ist die Wahl des Nullpunktes der Energieskala frei, und gewöhnlich wird bei den anziehenden Coulombkräften die Null ins Unendliche gelegt. Im Gleichgewichtsabstand r_0 beträgt damit die potentielle Energie $-U_\infty$. Zeichnen wir einen schematischen Graphen, sieht das so aus wie im Bild unten links gezeigt.



Jetzt betrachten wir mal das *inverse* Problem: Der Potentialverlauf zwischen zwei wechselwirkenden Körpern sei von Gott oder seinem Stellvertreter auf Erden (für Studis ist das der Professor oder die Professorin) gegeben, wie in der Kurve im obigen Bild links. Wir interessieren uns jetzt für die zugehörige **Kraft F** zwischen den Körpern.

Wie das geht, sollte klar sein; wir haben

eindimensional:	dreidimensional (Unterstrich = Vektorsymbol):
$\underline{F} = - \frac{dU(r)}{dr}$	$\underline{F} = - \text{grad}[U(\underline{r})] = - \nabla U(\underline{r})$
in Komponenten also	
$F_x = - \frac{\partial U}{\partial x}, \quad F_y = - \frac{\partial U}{\partial y}, \quad F_z = - \frac{\partial U}{\partial z}$	

- Im rechten und unteren Teil der Gleichung sind wir dreidimensional geworden, dazu haben wir \underline{F} und \underline{r} als **Vektoren** geschrieben (das geht in simplem HTML nur mit **Unterstrich**).
- Die geschweift geschriebenen Buchstaben "∂" bezeichnen **partielle Ableitungen**, sind aber ganz analog zu den gewohnten Ableitungen zu verstehen, die mit "d" notiert werden. Partielle Ableitungen werden bei Funktionen mehrerer Variabler benötigt, weil man solche Funktionen nach jeder Variable einzeln ableiten kann. Bei der Berechnung einer partiellen Ableitung sind alle übrigen Variablen (alle außer der, nach der abgeleitet werden soll) als Parameter mit *festen* Werten zu behandeln. Alles, was man über gewöhnliche Ableitungen gelernt hat, gilt somit auch für partielle Ableitungen – bloß gibt es "die Ableitung" einer Funktion mehrerer Variabler nicht (logisch!).
- Weil die partiellen Ableitungen bei **Ortskoordinaten** häufig im "Dreierpack" auftreten (wie z. B. oben für die drei Komponenten der Kraft \underline{F} als partielle Ableitungen des Potentials hingeschrieben), wird so ein Dreierpack in Vektorform häufig mit dem Symbol ∇ (genannt "**Nabla-Operator**") abgekürzt.
- Sehr salopp und sehr pragmatisch formuliert, ist der Nabla-Operator einfach der (Spalten-)Vektor der partiellen Ableitungs**operatoren** nach den drei Ortskoordinaten. Mathematisch gesehen, ist diese Aussage Unfug, denn als Operator kann er kein normaler Vektor sein (logisch; vielmehr ist er ein Element des sog. Tangentialraumes – aber halt, das ist Differentialgeometrie und damit hier nicht dran). Sie trifft aber den Kern, wenn es um den rechen-technischen Alltag geht: Wenn man Nabla auf eine skalare Funktion der drei Variablen x, y und z losgelassen hat, kommt ein normaler Vektor dabei heraus. Dieser Vektor ist dann der **Gradient** der betreffenden skalaren Funktion.
- Ausblick:** Man kann den Nabla-Operator auch auf eine vektorielle Funktion der drei Variablen x, y und z loslassen (= **Vektorfeld**), und zwar im Skalarprodukt (dann erhält man die **Divergenz** des Vektorfeldes) oder im Kreuzprodukt (dann erhält man die **Rotation** des Vektorfeldes); aber das benötigen wir erst später. Außerdem kann man das Skalarprodukt zwischen zwei Nabla-Operatoren bilden, auf diese Weise erhält man den (skalaren) Operator der Summe der zweiten partiellen Ableitungen nach den drei Ortskoordinaten, auch als **Laplace-Operator** bekannt; das wird uns in Kürze begegnen. (Der Laplace-Operator liefert sozusagen die Divergenz des Gradienten einer Funktion.)

Wenn man also eine Potentialkurve hat wie im Bild oben links gegeben, kann man durch (graphisches) Differenzieren sofort eine Kraftkurve (schematisch) einzeichnen; das ist im *mittleren* Bild gezeigt.

Wir betrachten jetzt den Fall, daß die beiden Ionen sich wieder liebhaben und möglichst dicht aufeinander hängen wollen.

Das geht aber nicht so einfach. Kommen sie sich zu nahe, beginnt eine sehr stark abstoßende Kraft zu wirken, die mit betragsmäßig größer werdendem Δr zu kleineren Abständen hin *erfahrungsgemäß* sehr schnell (= mit hoher Potenz von Δr) größer wird. Man kann zwei Körper = 2 Atome nicht ineinanderschieben!

Diese abstoßende Kraft ist übrigens dieselbe, die die Gravitation daran hindert, uns zum Erdmittelpunkt zu ziehen.

Wie lautet die Formel für die abstoßende Kraft, mit der wir dann das Abstoßungspotential berechnen können? Die Antwort auf diese Frage ist symptomatisch für die Materialwissenschaft:

Es gibt oft keine einfachen Formeln für einfache Tatbestände.

Aber:

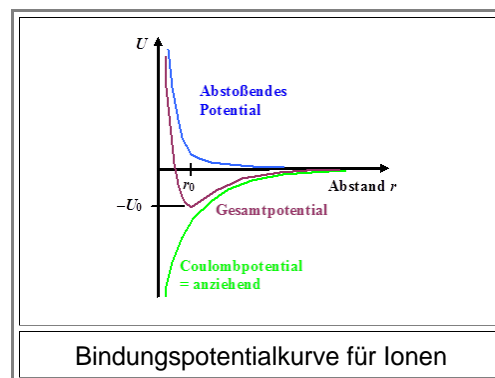
Es gibt manchmal sehr einfache Formeln oder Graphiken für sehr komplexe Situationen.

Zur Berechnung der abstoßenden Kraft zwischen Atomen bzw. Ionen braucht man die **Quantentheorie**. Es gibt dann i.d.R. keine einfachen Formeln mehr, oft gibt es überhaupt keine "hinschreibbaren" (= analytischen) Formeln mehr. Das heißt aber *nicht*, daß die zugrundeliegenden Phänomene an sich *schwierig* sind!

Wir behelfen uns hier schlicht damit, daß wir das abstoßende Potential so hinzeichnen, wie es ungefähr aussehen *muß*. Das ist im *rechten* Teil des obigen Bildes getan.

Die Kraftkurve dazu denken wir uns (bzw. machen das in der Übung); damit werden auch die Vorzeichen klar.

Jetzt kommt der entscheidende Schritt: Potentiale darf man einfach (vorzeichenrichtig) addieren, da sie vom Weg unabhängig sind. Wir tun das mal (und zwar graphisch) und bekommen für das gesamte Bindungspotential von **Na⁺-Cl⁻** (und qualitativ auch für jedes andere Ionenpaar) die unten gezeigte Kurve.



Wir haben eine Potentialkurve mit einem *Minimum* der betragsmäßigen Tiefe U_0 bei r_0 . In einem solchen Fall reden wir immer von einem **Potentialtopf!**

Im Gleichgewichtsabstand r_0 ist das Potential negativ: $U(r_0) = -U_0$. Wie bereits oben besprochen, ist folglich die Arbeit U_0 aufzubringen, um die Ionen voneinander zu trennen (Abstand auf "unendlich" erhöhen).

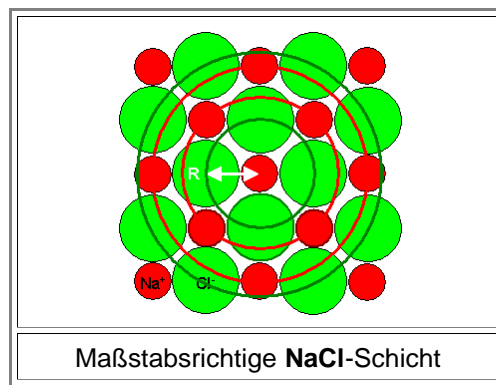
Wir können daher U_0 , den betragsmäßigen Wert des Bindungspotentials im Minimum, mit Fug und Recht auch die **Bindungsenergie** der *Ionen* nennen. (Nochmal: $U(r_0)$ ist negativ; Bindungsenergien gibt man aber als positive Zahl an.)

U_0 ist allerdings noch nicht die Bindungsenergie des **NaCl-Moleküls**. Warum? Darüber sollte man erst mal [selbst nachdenken](#).

Bindungspotentiale verallgemeinert

Wir machen jetzt eine leicht zu verstehende Verallgemeinerung mit weitreichenden Folgen.

1. Wir nehmen *viele* Ionen in einer Fläche und nicht nur zwei wie oben. Falls **NaCl** eine atomare Schicht bilden würde, sähe das z.B. (halbwegs maßstabsgetreu) wie folgt aus:



- Wenn wir jetzt für das zentrale **Na⁺**-Ion die Arbeit ausrechnen, um es (nach "oben") zu entfernen, addieren wir "einfach" alle Coulombkräfte auf, und zwar als Funktion des jeweiligen Abstandes (durch die Kreise markiert).
- Wir haben eine Folge von anziehenden und abstoßenden Kräften. Falls wir den zweidimensionalen Kristall gleich ins Unendliche ausdehnen (schwierig zu zeichnen), bekommen wir eine unendliche Reihe, die aufzusummieren wäre. Das ist mathematisch sehr anspruchsvoll, aber es geht.
- ▶ Wir erhalten ein Potential, das graphisch genauso aussieht wie das im entsprechenden Bild für *zwei* Ionen gezeigte. Nur die Zahlen an den Achsen würden sich etwas ändern. Da wir schlauerweise keine eingezeichnet haben, ändert sich erst mal gar nichts.
- ▶ **2.** Wir gehen einen Schritt weiter: Wir nehmen viele Ionen, aber jetzt sogar *dreidimensional* angeordnet – halt den realen **NaCl**-Kristall.
 - Es ist jetzt nicht so klar, wie wir ein Ion entfernen. Darüber brauchen wir uns aber keine Sorgen zu machen, denn das zugehörige Potential ist vom Weg unabhängig.
 - Die Berechnung wäre ähnlich wie oben, nur wird die unendliche Folge von abstoßenden und anziehenden Kräften, über die zu integrieren ist, noch komplizierter; mehr dazu im [Link](#).
 - Wir brauchen das aber gar nicht selber zu tun – Herr **Madelung** (und viele nach ihm) haben es schon für uns getan. Das Ergebnis ist trotz sehr trickreicher Mathematik verblüffend einfach:

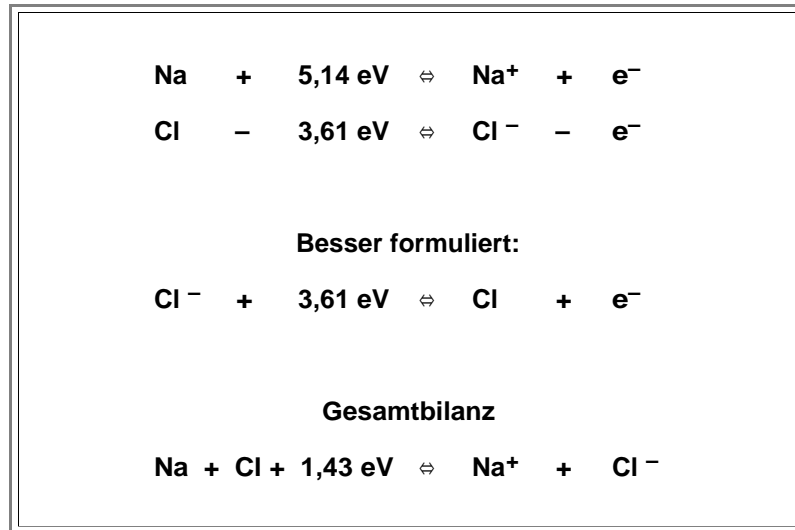
Coulombpotential für ein Ion des Na⁺-Cl⁻-Moleküls	$U(r) = - \frac{A'}{ r }$
Coulombpotential für ein Ion des Na⁺-Cl⁻-Kristalls	$U(r) = - \alpha_M \frac{A'}{ r }$

- ▶ Die Konstante **A'** ist uns von der [Übung](#) her bekannt (??), der Faktor α_M heißt **Madelungkonstante**.
 - Der exakte Wert der Madelungkonstanten hängt natürlich von den Ionensorten und den damit verknüpften Bindungslängen sowie der dreidimensionalen Anordnung ab. Für **Na⁺-Cl⁻** haben wir zum Beispiel $\alpha_M = 1,748$. Im allgemeinen Fall liegt die Madelungkonstante zwischen ca. **1,5** und **4,5**; genaue Werte gibt's im [Link](#).
 - Das bedeutet erst mal, daß ein Ion im Kristall α_M -mal *fester* gebunden ist als im Molekül.
- ▶ **3.** Wir gehen noch einen Schritt weiter: Was uns für das anziehende Potential recht war, gilt auch für das abstoßende Potential. Versuchen wir, ein Ion in einem **NaCl**-Kristall dichter auf einen Nachbarn zu drücken, wird die abstoßene Kraft mit abnehmendem Abstand sehr schnell anwachsen; das zugehörige "abstoßende" Potential **U_{ab}** sieht schematisch aber nicht anders aus als oben gezeigt.
 - Um eine halbwegs passende Formel zu haben, beschreiben wir es als $U_{ab} \approx B/r^m$. Wir haben damit zwei weitere Konstanten **B** und **m** eingeführt, über die wir noch nichts wissen, außer daß $m \gg 1$ sein sollte.
 - Damit haben wir für das Bindungspotential von **Na⁺-Cl⁻** und damit auch für alle anderen Ionenbindungen die (ungefähre) Formel

$U_{\text{Ion}}(r) = \frac{B}{r^m} - \alpha_M \frac{A'}{r}$

- In dieser Allgemeinheit gilt das außerdem nicht nur für **Na⁺-Cl⁻**, sondern für alle *Ionen* in *allen* Ionenkristallen.
- ▶ Bevor wir weiter verallgemeinern, bleibt noch schnell die Frage zu klären, warum wir betont haben, daß wir über das Bindungspotential von **Na⁺-Cl⁻** reden und nicht über das von Kochsalz, **NaCl**.

- Einfach: Bevor wir Na^+ und Cl^- haben, müssen wir erst mal **Na** und **Cl** **ionisieren**. Das geht nicht ganz ohne Energieaufwand. Zwar hat das **Na**-Atom ein Elektron "zuviel", und ein **Cl**-Atom hat ein Elektron "zu wenig", aber einfach so wird weder das **Na**-Atom sein überschüssiges Elektron hergeben noch das **Cl**-Atom eines anlagern. Die enge Bindung zwischen Atomen **X** und **Y** beginnt sozusagen mit einem Flirt, in dem erst mal eine kleine Aufmerksamkeit (ein Elektron) überreicht wird. Nur wenn der prospektive Partner das Geschenk annimmt (= bindet), geht's weiter.
- Wir beschreiben die Ionisierung deshalb durch die einfachen Beziehungen:



Damit haben wir auch schon zwei Kennzahlen von Atomen kennengelernt:

- 1. Die **Ionisierungsenergie** I = Energie, die es braucht, um bei einem Atom **X** ein Elektron abzutrennen:
 $X_{\text{Atom}} + I = X^+_{\text{Ion}} + e^-$

- Nebenbei haben wir noch unsere Hauptmaßeinheit für Energien definiert: das **Elektronenvolt** (Symbol: **eV**). Dazu machen wir eine extrem einfache schnelle Übung:

<u>Übungsaufgabe</u>
Aufgabe 2.1-4

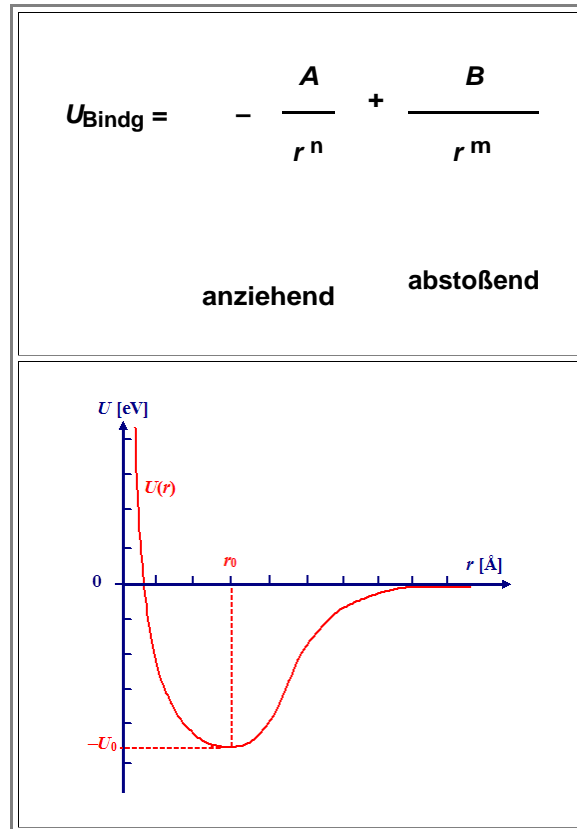
- 2. Die **Elektronenaffinität** A , definiert nach $X^-_{\text{Ion}} + A = X_{\text{Atom}} + e^-$. Man kann das als Energie sehen, die frei wird, wenn ein neutrales Atom ein Elektron bindet, oder als die "Ionisierungsenergie" (die Abtrennenergie) für das negativ geladene Ion.

- Hier treffen wir auch zum ersten Mal auf den [1. Hauptsatz der Materialwissenschaft](#) .

Mit Gewalt kann man alles kaputt machen

- Man kann mit Gewalt – d.h. mit hinreichend viel Energie, die zur Ionisierung eingesetzt wird – *jedem* Atom ein Elektron wegnehmen. Man kann aber Atome, die kein zusätzliches Elektron haben möchten, nicht zwingen, eines zu binden.
- In anderen Worten: Die Ionisierungsenergie ist *immer* eine positive Zahl; die Elektronenaffinität kann in Prinzip aber auch negativ werden. Das würde bedeuten, daß man Energie gewinnt (und nicht hineinstecken muß), um einem negativ geladenen Ion sein Elektron wegzunehmen, oder schlicht, daß das Elektron sofort "von allein abfällt". Da es dann keine negativ geladenen Ionen geben kann, ist die Angabe einer Elektronenaffinität in diesen Fällen (z. B. für alle Alkali- und Erdalkali-Elemente [warum???) sinnlos. Mehr dazu in [diesem Link](#).
- Von dem Bindungspotential U_0 der *Ionen*, [wie oben angegeben](#), müssen wir also noch die Bilanz der Energien abziehen, die man zunächst braucht, um aus den Atomen Ionen zu machen.
 - Das verschiebt aber nur den Nullpunkt der entsprechenden Potentialkurven – den wir schlauerweise nirgendwo eingezeichnet haben. Auch die Formel können wir beibehalten, solange wir keine Zahlenwerte angeben.
 - Damit haben wir "eigentlich" die Bindung reiner Ionenkristalle schon abgehandelt. Wir werden uns das aber noch ein bißchen näher ansehen. Vorher machen wir allerdings erst noch den nächsten Schritt in Richtung Verallgemeinerung:
- 4. Was für die Anziehung, also die Bindungskräfte, zwischen zwei Ionen gilt, läßt sich jetzt auf *jeden* Typ von Bindung verallgemeinern.

- Was immer die Anziehung bewirkt und zur Bindung führt – z. B. für die Cl-Atome im Cl₂-Gas –, hat ein Potential U_{an} , das mit kleiner werdendem Abstand "runter"geht, also schematisch immer noch wie im Bild [oben links](#) aussieht. Solche Kurven kann man in Näherung *immer* durch einen Ausdruck in der Form $U_{\text{an}} = -A/r^n$ beschreiben, mit $n = 1$ für Ionen und n irgendeine Zahl > 1 für andere Bindungen. Die Madelungkonstante steckt im Zweifel in der Konstanten A (jetzt ohne Strich).
- Damit haben wir ein ganz **allgemeines Bindungspotential** U_{Bindg} definiert:



➤ Cui bono – wem nützt's? Nun, wie wir sehen werden, haben wir mit dem allgemeinen Bindungspotential eine Menge erreicht:

- Wir haben einige wesentliche *Eigenschaften* der Kristalle (wenn nicht gar aller fester Stoffe), die wir im weiteren Verlauf kennenlernen werden, damit im Grunde schon "erschlagen".
- Wir haben einen guten Grund, uns jetzt schon nach der Rolle der Temperatur T zu fragen (die bisher gar nicht vorkam), und dabei einige erste Antworten zu finden.
- Wir haben den Schlüssel zur Struktur der Festkörper (Kristall, welcher Kristalltyp?, ...).
- Wir haben einen generellen Ansatz zur Behandlung materialwissenschaftlicher Fragen gefunden, der ausbaufähig sein wird.
- Wir haben gleich zu Beginn verstanden, daß es um's Prinzip geht, und daß trotz komplizierter Mathematik einfache Ergebnisse herauskommen können.

➤ Diese Punkte werden wir im folgenden aufgreifen und vertiefen.

Fragebogen
Einfache Fragen zu 2.1

Fragebogen
"Multiple Choice"-Fragen zu 2.1