

2.5 Zusammenfassungen zu Kapitel 2

2.5.1 Merkpunkte zu Kapitel 2 "Bindungen und einige Eigenschaften der Festkörper"

Bindungspotentiale und erste Eigenschaften

Zwischen zwei Ionen gibt es anziehende und abstoßende Kräfte; im Gleichgewichtsabstand r_0 = Bindungsabstand ist die Summe der Kräfte = 0

- Für Ionen ist die anziehende Kraft = Coulombkraft; sie nimmt als Funktion des Abstands r mit r^{-2} ab.
- Über die abstoßende Kraft wissen wir nur, dass sie bei zu großer Nähe sehr schnell sehr groß wird, d. h. mit einer Funktion wie r^{-m} , $m \gg 2$) anwächst.

Statt Kräften betrachten wir aber besser das zugehörige Potential $U(\underline{r})$, gleich dreidimensional als Funktion des Ortsvektors \underline{r} .

- Das Potential der Coulombkraft hat also die Funktionalität $U_{\text{Coulomb}} \propto r^{-1}$

Aus abstoßendem Potential und anziehendem Potential kann man, falls überhaupt eine Bindung vorliegt, durch (vorzeichenrichtige) Addition immer einen Potentialtopf $U(r)$ konstruieren.

- Das abstoßende Potential wird mit B / r^m beschrieben.
- Das anziehende Coulombpotential wird mit $-A_{\text{Cou}} / r$ beschrieben; mit $A_{\text{Cou}} = (q_1 \cdot q_2) / (4\pi\epsilon_0)$
- Falls wir nicht nur die Coulomb Wechselwirkung zwischen zwei isolierten Ionen betrachten, sondern die zwischen einem Ion in einem Kristall und allen (∞ vielen) anderen, muss A_{Cou} mit der Madelung-Konstanten $\alpha \approx 1,5 \dots 4,5$) multipliziert werden.
- Als eine allgemeine Näherungsformel mit $A = \alpha \cdot A_{\text{Cou}}$ dient dann die Gleichung

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

Um die Bindungsenergie zu erhalten, muss zur Tiefe des Potentialtopfes U_0 noch die Energiebilanz aus Ionisierungsenergie I und Elektronenaffinität A addiert werden, da aus den Atomen zuerst Ionen werden.

- Kleine Ionisierungsenergien liegen im Bereich von **5 eV** (Alkali-Metalle), große Elektronenaffinitäten im Bereich **3 eV** (Halogene).

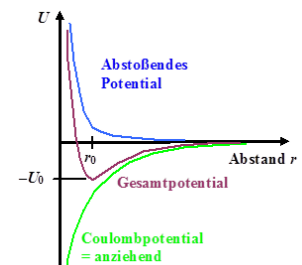
Von der Ionenbindung kommt man leicht zu jeder Bindung: sie braucht einen Potentialtopf und kann immer in folgender Form geschrieben werden:

$$U_{\text{Bdg}}(\underline{r}) = \frac{B}{r^m} - \frac{A}{r^n}$$

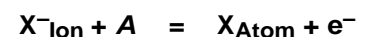
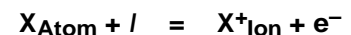
$$U(\underline{r}) = - \int_{r_0}^{\underline{r}} F(\underline{r}') \cdot d\underline{r}'$$

$$\underline{F} = - \text{grad}[U(\underline{r})] = - \nabla U(\underline{r})$$

$$F_x = - \frac{\partial U}{\partial x}, \quad F_y = - \frac{\partial U}{\partial y}, \quad F_z = - \frac{\partial U}{\partial z}$$



Konstruktion Potentialtopf



Im Bindungspotential steckt:

- Struktur des Festkörpers (Kristall, welcher Typ, ...).
- Elastizitätsmodul E .
- Thermischer Ausdehnungskoeffizient α .
- Schwingungsfrequenz der Atome im Kristall.
- Maximale Bruchfestigkeit.
- Ungefährer Schmelzpunkt.

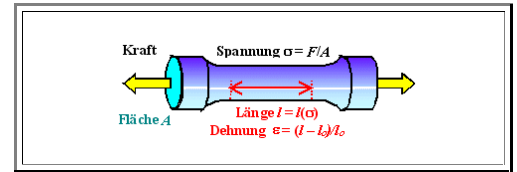
- Von den vier Unbekannten **A**, **B**, **m**, **n** können zwei durch die leicht zu messenden Größen **U₀** und **r₀** substituiert werden; **n** ist manchmal bekannt (s. o.).
- Im Bindungspotential stecken viele wichtige Eigenschaften des zugehörigen Kristalls

Der Elastizitätsmodul **E** misst die durch eine mechanische Spannung σ verursachte Dehnung ϵ eines Materials.

- Er ist gegeben durch

$$E = \frac{1}{r_0} \cdot \frac{d^2U}{dr^2}$$

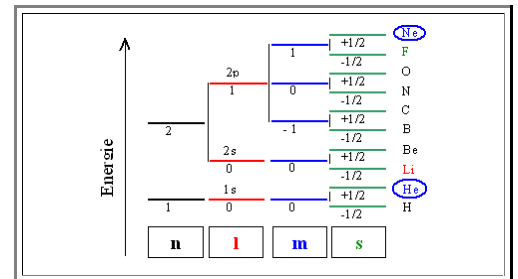
• **Ungefährer Schmelzpunkt.**



Bindungstypen und Eigenschaften

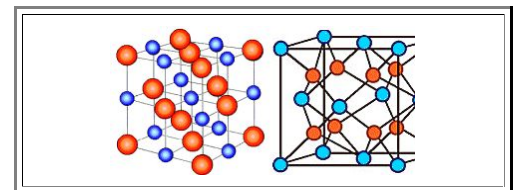
Man kann vier **Bindungstypen** unterscheiden: Ionische, kovalente, Metall- und Sekundärbindungen.

- Treibende Kraft für alle Bindungen ist die Möglichkeit der Energiesenkung durch Annäherung an "abgeschlossenen" Schalen oder Orbitale (Edelgaskonfiguration) plus evtl. daraus folgende Coulombanziehung.



Die anziehenden Kräfte der **Ionenbindung** sind rein elektrostatisch. Das zugehörige Potential ist das Coulomb-Potential (mit Madelungkonstante).

- Ionenkristalle haben typischerweise starke Bindungen, sind Nichtleiter und durchsichtig, da keine freien Elektronen vorhanden sind.

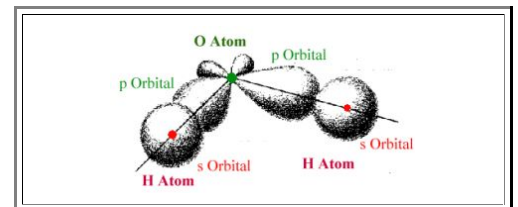


Merke:

- Elektrische Leitfähigkeit beruht auf freien, d. h. im Kristall beweglichen Elektronen.
- Lichtteilchen, d. h. Photonen, interagieren nur mit freien Elektronen

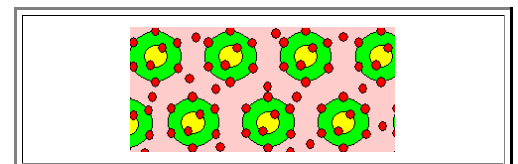
In **kovalenten Bindungen** "teilen" sich die Bindungspartner einen Mangel an Elektronen.

- Sind die Elektronen in anderen als **s**-Orbitalen, sind die Bindungen automatisch gerichtet
- Typischerweise starke bis sehr starke Bindungen.
- Typischerweise keine freien Elektronen, d.h. durchsichtige Isolatoren.
- Aber: **Halbleiter** sind meist kovalent gebunden. Freie Elektronen entstehen durch thermische Energie und Defekte.



In **metallischen Bindungen** werden überschüssige Elektronen an den Kristall abgegeben.

- Die positiv geladenen Ionenrümpfe sitzen wie Rosinen im Teig des Elektronengases. Die Bindungsstärke reicht von sehr schwach sein (z. B. **Hg**, **Ga**) zu sehr stark (z. B. **W**, **Ta**).
- Metall haben also eine Dichte an freien Elektronen in der Größenordnung der Atomdichte.



- Metalle sind leitfähig und undurchsichtig.

➤ **Sekundäre Bindungen** sind relativ schwach (und ermöglichen damit "das Leben" bei Raumtemperatur).

- Wichtig sind Dipol-Dipol-Bindungen (Van-der-Waals-Bindungen) und die Wasserstoffbrückenbindung.

➤ Im allgemeinen Fall treten Bindungen gemischt auf:

➤ Essenz der Quantentheorie

➤ Für alle Rechnungen sieht das Schema so aus:

- "Input" ist das Potential $U(r)$.
- "Output" ist die komplexe Wellenfunktion $\psi(\rho)$
- plus die (konstante) Gesamtenergie E .
- Die Verknüpfung von Input und Output leistet die Schrödingergleichung \Rightarrow
- Das Betragsquadrat $\psi \cdot \psi^* \cdot dV$ gibt die **Wahrscheinlichkeit** an, das behandelte Teilchen im Volumenelement dV zu finden.

SiO₂-Bindung
 ionisch : kovalent \approx 50 : 50
gemeinsame Elektronen sind eher beim O
 \Rightarrow O ist neg. geladen

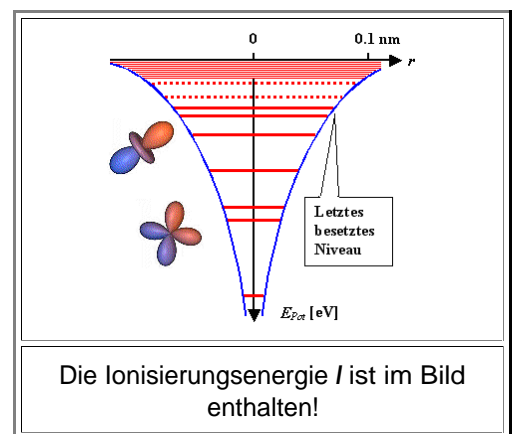
$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla \cdot \nabla \psi + (U - E) \psi = 0$$

➤ Im allgemeinen gibt es viele (meist ∞ viele Lösungen, die mit Quantenzahlen n, m, \dots durchnummeriert werden.

- Eine spez. Lösung = ein möglicher Zustand des Systems
- Zu jedem Zustand $\psi_{n, m, \dots}$ gehört eine Energie $E_{n, m, \dots}$
- Verschiedene Zustände können dieselbe Energie haben. Die Energie ist dann bezüglich der zustandsbeschreibenden Quantenzahlen **entartet**.

➤ Was man erhält, z. B. für ein Atom, kann wieder in einem Potentialtopfmodell visualisiert werden.

- Gezeigt sind zwei Wellenfunktionen = Zustände, und Energieniveaus aus den zugehörigen E -Werten.
- Welche Lösungen realisiert werden (= welche Zustände besetzt werden), entscheidet
 - die Natur der betrachteten Teilchen sowie
 - die "Temperatur" oder die Einbettung in die "Umwelt" (in der Regel das Prinzip der Minimierung der Energie).



➤ Es gibt zwei fundamentale Teilchensorten:

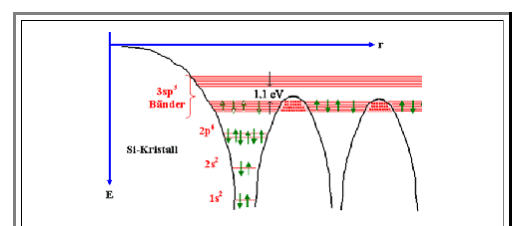
- **Bosonen** ; mit ganzzahligem Spin; z. B. Protonen, Neutronen, Photonen.
- **Fermionen** ; mit halbzahligem Spin; z. B. Elektronen.

- Für Fermionen gilt das unglaublich wichtige **Pauli-Prinzip**:

Elektronen in einem System können nie denselben Zustand einnehmen

➤ Wichtig ist, was passiert, wenn man aus einzelnen Potentialtöpfen für Elektronen einen Kristall macht – durch Überlappung der Einzelatome.

- Das Pauli-Prinzip erzwingt die Aufspaltung von überlappenden Einzelenergieniveaus in Bänder (bei gleichzeitiger Energieabsenkung; sonst keine Bindung!).
- Wie diese Bänder genau aussehen, d.h. wieviele Plätze (= Zustände) sie Elektronen bei der Energie E bieten, entscheidet über die wesentlichen elektronischen Eigenschaften des Materials (Leiter, Halbleiter, Isolator, ...).



Fragebogen

All "Multiple Choice"-Fragen zu
Kapitel 2