

3 Bindungskräfte in Festkörpern

A3.1 Bindungstypen



Obwohl wir zwischen verschiedenen Bindungstypen unterscheiden, treten diese in Festkörpern üblicherweise nicht in reiner Form auf. Diskutieren Sie, welche Bindungstypen in folgenden Festkörpern relevant sind und welcher Bindungstyp dominiert: Krypton, Kochsalz (NaCl), Natrium, Graphit, Diamant, Argon, Galliumarsenid (GaAs), Zinkoxid (ZnO), Quarz (SiO₂), Ammoniak (NH₃), Tetrafluormethan (CF₄).

Lösung

Krypton und Argon liegen in einer Edelgaskonfiguration vor, für die die ionische, kovalente und metallische Bindung verschwindend klein ist. Eine schwache Bindung kommt nur durch die Van der Waals-Bindung (induzierte Dipol-Dipol-Wechselwirkung) zustande. Da die Bindungsenergie gering ist, ist die Schmelztemperatur (Krypton: 115.79 K, Argon: 83.80 K) von Edelgas-Kristallen sehr niedrig.

In Kochsalz (NaCl) und Zinkoxid (ZnO) dominiert die ionische Bindung, da die beiden Bindungspartner durch Abgabe bzw. Aufnahme von Elektronen leicht in ein Ion mit Edelgaskonfiguration übergehen können (Na⁺Cl⁻, Zn²⁺O²⁻). In diesem Fall müssen wir wenig Energie aufwenden, um Na bzw. Zn ein bzw. zwei Elektronen wegzunehmen (geringe Ionisationsenergie *I*). Die Elektronen gehen auf den Bindungspartner über, der eine große Elektronenaffinität *A* besitzt, da er durch die Aufnahme der vom Bindungspartner abgegebenen Elektronen gerade in eine Edelgaskonfiguration übergehen kann. Die ionische Bindung ist nicht gerichtet und bevorzugt eine Kristallstruktur, die die Stärke der Coulomb-Wechselwirkung maximiert (Madelung-Konstante). Es werden deshalb dicht gepackte Gitter wie das hcp- und fcc-Gitter bevorzugt. Die ionische Bindung ist stark und führt zu hohen Schmelztemperaturen (NaCl: 1073 K, ZnO: 2247 K). Die ionische Bindung ist aber meist nicht vollkommen ionisch, sondern besitzt immer einen endlichen kovalenten Anteil, der z. B. bei ZnO größer als bei NaCl ist.

In GaAs, Graphit, Diamant, Ammoniak (NH₃), Quarz (SiO₂) und Tetrafluormethan (CF₄) dominiert die kovalente Bindung. Die beteiligten Atome haben meist nicht vollständig gefüllte *p*-Schalen. Durch Hybridisierung mit den *s*-Elektronen bilden sich häufig *sp*, *sp*² oder *sp*³-Hybridorbitale aus, die zu stark gerichteten Bindungen führen und die ausgebildete Kristallstruktur bestimmen (z. B. führt das Vorliegen von *sp*³- oder *sp*²-Hybridorbitalen in Kohlenstoff zur Diamantstruktur oder Graphitstruktur). Die kovalente Bindung ist stark und führt zu hohen Schmelztemperaturen (Diamant: 3820 K, GaAs: 1511 K, SiO₂: 1985 K, Graphit sublimiert bei 4197 K). Sie enthält häufig auch einen endlichen ionischen Anteil. In Molekülen wie NH₃ oder CF₄ gehen die Hybridorbitale des N- oder C-Atoms starke ko-

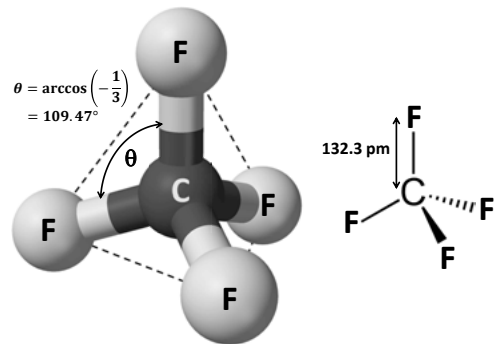


Abb. 3.1: Das CF₄-Molekül mit seiner charakteristischen Tetraederform.

valente Bindungen mit den H- oder F-Atomen ein. Die Form der Hybridorbitale bestimmt dabei die Form des Moleküls. Sehr bekannt ist die Tetraederform von CF₄-Molekülen (siehe Abb. 3.1), die durch die sp^3 -Hybridorbitale des Kohlenstoffs bedingt ist. Die Bindungen sind bei CF₄ allerdings nicht rein kovalent, sondern haben einen endlichen ionischen Anteil. So besitzt in CF₄ das Kohlenstoff eine positive Partialladung von $0.76 e$. Die Bindung zwischen den CF₄-Molekülen ist allerdings sehr schwach. So besitzt ein CF₄-Molekülkristall eine Schmelztemperatur von nur 90 K.

In Natrium dominiert die metallische Bindung. Da Natrium nur ein Valenzelektron in der äußersten, nicht vollständig gefüllten Schale besitzt, wird dieses gern ganz ans Gitter abgegeben. Durch die Delokalisierung des Valenzelektrons wird die kinetische Energie der Elektronen abgesenkt, was zu einer endlichen Bindungsenergie führt. Die metallische Bindung dominiert generell immer dann, wenn nur schwach gebundene Valenzelektronen vorliegen, die leicht vom Atom abgetrennt werden. Die metallische Bindung ist nicht gerichtet und bevorzugt meist dicht gepackte Kristallstrukturen (bcc-, fcc- oder hcp-Gitter). Natrium ist kubisch raumzentriert und besitzt eine Schmelztemperatur von 370.87 K. Es gibt aber auch Metalle mit wesentlich höheren Schmelztemperaturen (z. B. Wolfram: 3694 K). Generell bezeichnet man Metalle als hochschmelzend, deren Schmelzpunkt über 2000 K bzw. über dem Schmelzpunkt von Platin (2045 K) liegt. Dazu gehören die Edelmetalle Ruthenium, Rhodium, Osmium und Iridium und Metalle der Gruppen IVB (Zirkonium, Hafnium), VB (Vanadium, Niob, Tantal), VIB (Chrom, Molybdän, Wolfram) und VIIB (Technetium, Rhenium).



A3.2 Zweiatomige Moleküle

Wir betrachten ein zweiatomiges Argon-Molekül. Die Bindungsenergie als Funktion des Abstands R der Atome ist gegeben durch das Lennard-Jones-Potenzial

$$U(R) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{R} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{R} \right)^6 \right],$$

wobei $\epsilon = 1.67 \times 10^{-21}$ J und $\sigma = 0.34$ nm. Die Atommasse M von Ar beträgt 40 amu mit $1 \text{ amu} = 1.66 \times 10^{-27}$ kg.

- (a) Bestimmen Sie den Gleichgewichtsabstand R_0 in Abhängigkeit von den Parametern σ und ϵ .
- (b) Berechnen Sie die Schwingungsfrequenz des zweiatomigen Argon-Moleküls in harmonischer Näherung.
- (c) Diskutieren Sie die Kraft $F(R) = -\partial U/\partial R$. In welchem Abstand $R > R_0$ ist die Kraft maximal?

Lösung

Wir werden die Aufgabe lösen, indem wir den Ausdruck für das Paarwechselwirkungspotenzial $U(R)$ der Van der Waals Wechselwirkung zwischen den beiden Ar-Atomen um die Gleichgewichtslage R_0 in eine Taylor-Reihe entwickeln. Den erhaltenen Ausdruck vergleichen wir dann mit der Energie eines harmonischen Oszillators bzw. mit der einer ausgelenkten Feder nach dem Hooke'schen Gesetz. Brechen wir die Taylor-Entwicklung nach dem in der Auslenkung quadratischen Term ab, so erhalten wir die harmonische Näherung. Diese Näherung ist immer dann gut, wenn wir nur kleine Auslenkungen aus der Ruhelage betrachten. Für größere Auslenkungen müssen wir anharmonische Effekte berücksichtigen.

- (a) Die allgemeine Form des Wechselwirkungspotenzials lautet

$$U(R) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{R} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{R} \right)^6 \right]. \quad (\text{A3.2.1})$$

Zur Erinnerung wiederholen wir hier nochmals die Berechnung des Gleichgewichtsabstands R_0 . Aus der Bedingung

$$\left. \frac{\partial U(\partial R)}{R} \right|_{R=R_0} = 0 = 4\epsilon \left[-\frac{12}{R_0} \left(\frac{\sigma}{R_0} \right)^{12} + \frac{6}{R_0} \left(\frac{\sigma}{R_0} \right)^6 \right] \quad (\text{A3.2.2})$$

folgt

$$R_0 = 2^{1/6} \sigma \leftrightarrow \left(\frac{\sigma}{R_0} \right)^6 = \frac{1}{2} \leftrightarrow \left(\frac{\sigma}{R_0} \right)^{12} = \frac{1}{4} \quad (\text{A3.2.3})$$

- (b) Wir wollen nun Schwingungen der Ar-Atome des Ar-Moleküls um ihre Ruhelage betrachten. Hierzu setzen wir

$$R = R_0 + \delta R \quad (\text{A3.2.4})$$

und führen eine Taylor-Entwicklung von $U(R)$ um die Gleichgewichtslage $R = R_0$ durch:

$$\begin{aligned} U(R) &= \underbrace{U(R_0)}_{=U_0} + \underbrace{\frac{1}{1!} \left. \frac{\partial U(R)}{\partial R} \right|_{R=R_0}}_{=0} \delta R + \underbrace{\frac{1}{2!} \left. \frac{\partial^2 U(R)}{\partial R^2} \right|_{R=R_0}}_{\equiv k} (\delta R)^2 + \dots \\ &= U_0 + \frac{1}{2} k (\delta R)^2 + \dots \end{aligned} \quad (\text{A3.2.5})$$

Hier können wir die Größe $k = \mu\omega^2$ als Federkonstante der Molekülschwingung auffassen, wobei μ die reduzierte Masse

$$\mu = \frac{M_1 M_2}{(M_1 + M_2)} = \frac{1}{2} M \quad (\text{A3.2.6})$$

ist. Die Berechnung von k ist einfach:

$$\begin{aligned} \frac{\partial U(R)}{\partial R} &= 4\epsilon \left[-12 \frac{\sigma^{12}}{R^{13}} + 6 \frac{\sigma^6}{R^7} \right] \\ \frac{\partial^2 U(R)}{\partial R^2} &= 4\epsilon \left[12 \cdot 13 \frac{\sigma^{12}}{R^{14}} - 6 \cdot 7 \frac{\sigma^6}{R^8} \right] = \frac{4\epsilon}{R^2} \left[12 \cdot 13 \left(\frac{\sigma}{R} \right)^{12} - 6 \cdot 7 \left(\frac{\sigma}{R} \right)^6 \right] \\ k &= \left. \frac{\partial^2 U(R)}{\partial R^2} \right|_{R=R_0} = \frac{4\epsilon}{R_0^2} \left[\frac{12 \cdot 13}{4} - \frac{6 \cdot 7}{2} \right] = \frac{72\epsilon}{R_0^2} \\ &= \frac{72}{2^{1/3}} \frac{\epsilon}{\sigma^2} = 57.146 \dots \cdot \frac{\epsilon}{\sigma^2}. \end{aligned} \quad (\text{A3.2.7})$$

Mit $k = \mu\omega^2$ erhalten wir für die Schwingungsfrequenz ω :

$$\omega^2 = \frac{k}{\mu} = \frac{2k}{M} = \frac{2 \cdot 72\epsilon}{MR_0^2} = \frac{144}{2^{1/3}} \frac{\epsilon}{M\sigma^2} = 114.292 \dots \cdot \frac{\epsilon}{M\sigma^2}. \quad (\text{A3.2.8})$$

Setzen wir die angegebenen Zahlenwerte ein, so erhalten wir

$$\begin{aligned} \omega^2 &= 114.292 \frac{1.67 \times 10^{-21} \text{ J}}{6.64 \times 10^{-26} \text{ kg} \cdot (0.34)^2 \times 10^{-18} \text{ m}^2} \\ &\simeq 2.486 \times 10^{25} \frac{1}{\text{s}^2}. \end{aligned} \quad (\text{A3.2.9})$$

Für ω erhalten wir also $\omega \simeq 4.986 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$, d. h. eine Schwingungsfrequenz im THz-Bereich, und eine Schwingungsperiode $T = \frac{2\pi}{\omega} \simeq 1.26 \text{ ps}$.

- (c) Um den Abstand R zu bestimmen, bei dem die Kraft $F(R) = -\partial U/\partial R$ maximal wird, setzen wir $\partial^2 U(R)/\partial R^2 = 0$. Wir erhalten

$$\frac{\partial^2 U(R)}{\partial R^2} = 0 = \frac{4\epsilon}{R^2} \left[12 \cdot 13 \left(\frac{\sigma}{R} \right)^{12} - 6 \cdot 7 \left(\frac{\sigma}{R} \right)^6 \right]. \quad (\text{A3.2.10})$$

Auflösen nach R ergibt

$$R_{\max} = \left(\frac{26}{7} \right)^{1/6} \cdot \sigma = 1.2444 \dots \cdot \sigma \simeq 0.42 \text{ nm}. \quad (\text{A3.2.11})$$

Die Rückstellkraft verschwindet im Potenzialminimum bei $R_0 = 1.1224 \sigma$ und steigt dann mit zunehmendem R an, bis sie bei $R_{\max} = 1.2444 \sigma$ den maximalen Wert erreicht. Danach nimmt die Steigung von $U(R)$ und damit die Rückstellkraft $F(R) = -\partial U/\partial R$ wieder ab, da der Potenzialverlauf abflacht.



A3.3 Bindungsenergien eines Neonkristalls mit bcc-, hcp- und fcc-Struktur

Berechnen Sie das Verhältnis der Bindungsenergien von Neonkristallen mit einer bcc-, hcp- und fcc-Struktur mit Hilfe des Lennard-Jones-Potenzials. Die Gittersummen sind mit $\alpha_{ij} = r_{ij}/R$ für das bcc-Gitter durch

$$A_{12} = \sum_{j,j \neq i} \alpha_{ij}^{-12} = 9.114; \quad A_6 = \sum_{j,j \neq i} \alpha_{ij}^{-6} = 12.253,$$

für das hcp-Gitter durch

$$A_{12} = \sum_{j,j \neq i} \alpha_{ij}^{-12} = 12.1323; \quad A_6 = \sum_{j,j \neq i} \alpha_{ij}^{-6} = 14.4549,$$

und für das fcc-Gitter durch

$$A_{12} = \sum_{j,j \neq i} \alpha_{ij}^{-12} = 12.1319; \quad A_6 = \sum_{j,j \neq i} \alpha_{ij}^{-6} = 14.4539$$

gegeben. Welche Struktur erwartet man theoretisch für den Neonkristall? Experimentell stellt man fest, dass Neon in der fcc-Struktur kristallisiert. Vergleichen Sie dieses Ergebnis mit der theoretischen Vorhersage und diskutieren Sie eventuelle Abweichungen zwischen Theorie und Experiment. (Angaben zu Neon: $\sigma = 2.74 \text{ \AA}$, $B(R_0) = 18.1 \times 10^8 \text{ N/m}^2$, $M = 3.35 \times 10^{-26} \text{ kg}$)

Lösung

Zur Bestimmung der Bindungsenergie gehen wir von der empirischen Form des Lennard-Jones-Potenzials für die Paarwechselwirkung zweier Atome aus

$$U(R) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{R} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{R} \right)^6 \right]. \quad (\text{A3.3.1})$$

Um die Bindungsenergie für den Kristall zu erhalten, müssen wir (unter Vernachlässigung der kinetischen Energie) über alle Atompaare im Kristall aufsummieren. Für N Atome ($N/2$ Paare) ergibt sich

$$U_{\text{tot}}(R) = \frac{N}{2} 4\epsilon \left[A_{12} \left(\frac{\sigma}{R} \right)^{12} - A_6 \left(\frac{\sigma}{R} \right)^6 \right], \quad (\text{A3.3.2})$$

wobei

$$A_k = \sum_{j,j \neq i} \frac{1}{\alpha_{ij}^k} \quad (\text{A3.3.3})$$

mit $k = 6, 12$ die angegebenen Gittersummen sind.

Im Gleichgewichtszustand muss natürlich gelten, dass $\frac{\partial U_{\text{tot}}}{\partial R} = 0$, also

$$\left. \frac{\partial U_{\text{tot}}}{\partial R} \right|_{R=R_0} = 0 = -2N\epsilon \left[12 \cdot A_{12} \left(\frac{\sigma^{12}}{R_0^{13}} \right) - 6 \cdot A_6 \left(\frac{\sigma^6}{R_0^7} \right) \right]. \quad (\text{A3.3.4})$$

Hieraus folgt der Gleichgewichtsatomabstand

$$R_0 = \left(2 \frac{A_{12}}{A_6} \right)^{1/6} \cdot \sigma \quad (\text{A3.3.5})$$

und die Bindungsenergie

$$U_{\text{tot}}(R_0) = -\frac{1}{2} N \epsilon \frac{A_6^2}{A_{12}}. \quad (\text{A3.3.6})$$

Setzen wir die Werte für die Gittersummen ein, so erhalten wir die Gleichgewichtsabstände

$$R_0 = \sigma \cdot \begin{cases} 1.06843826 & \text{bcc-Struktur} \\ 1.09017352 & \text{fcc-Struktur} \\ 1.09016694 & \text{hcp-Struktur} \end{cases} \quad (\text{A3.3.7})$$

und die Energien

$$U_{\text{tot}}(R_0) = -N \epsilon \begin{cases} 8.23656 & \text{bcc-Struktur} \\ 8.61016 & \text{fcc-Struktur} \\ 8.61107 & \text{hcp-Struktur} \end{cases}. \quad (\text{A3.3.8})$$

Betrachten wir die Verhältnisse der drei Energien, so erhalten wir $\text{hcp} : \text{fcc} : \text{bcc} = 1 : 0.99989 : 0.95660$. Theoretisch sollte also die hcp-Struktur am stabilsten sein, wobei die Unterschiede zwischen hcp und fcc sehr klein sind. Die bcc-Struktur hat die kleinste Bindungsenergie, weshalb Edeltgaskristalle nicht in dieser Struktur vorkommen sollten.

Im Experiment beobachtet man für die Edelgase fcc-Strukturen, obwohl die hcp-Struktur etwas stabiler sein sollte. Ferner beobachtet man einen größeren Gleichgewichtsabstand ($R_0 = 1.14\sigma$ für Neon), als den theoretisch erwarteten Wert von $R_0 = 1.09\sigma$. Die Ursache dafür sind Nullpunktsschwingungen der Atome. Nähern wir das Lennard-Jones-Potenzial in der Nähe von $R = R_0$ durch ein harmonisches Potenzial an, so ist die quantenmechanische Grundzustandsenergie für dieses Potenzial

$$E_0 = \frac{1}{2} \hbar \omega. \quad (\text{A3.3.9})$$

Klassisch gilt für den harmonischen Oszillator

$$E_{\text{tot}} = E_{\text{kin}} + E_{\text{pot}}. \quad (\text{A3.3.10})$$

Für die maximale Auslenkung ist $E_{\text{kin}} = 0$ und $E_{\text{pot}}(x_{\text{max}}) = \frac{1}{2} k x_{\text{max}}^2$. Hierbei ist k die Kraftkonstante, die über $k = M \omega^2$ mit der Atommasse M und der Schwingungsfrequenz ω zusammenhängt. Setzen wir $\frac{1}{2} k x_{\text{max}}^2$ gleich der Grundzustandsenergie des harmonischen Oszillators, so erhalten wir

$$x_{\text{max}}^2 = \frac{\hbar}{M \omega} = \frac{\hbar}{\sqrt{M k}}. \quad (\text{A3.3.11})$$

Nähern wir das Paarwechselwirkungspotenzial durch ein harmonisches Potenzial an, so ist

$$k = \frac{1}{N} \left. \frac{\partial^2 U(R)}{\partial R^2} \right|_{R=R_0} = \left. \frac{\partial^2 u(R)}{\partial R^2} \right|_{R=R_0}. \quad (\text{A3.3.12})$$

Das Kompressionsmodul für das fcc-Gitter hat die Form (vgl. R. Gross und A. Marx, *Festkörperphysik*, Abschnitt 3.2.4.1)

$$B = \frac{\sqrt{2}}{9} \frac{1}{R} \left. \frac{\partial^2 u(R)}{\partial R^2} \right|_{R=R_0}. \quad (\text{A3.3.13})$$

Mit $R_0 = 1.09\sigma$ können wir für Neon mit $\sigma = 2.74 \text{ \AA}$ und $B(R_0) = 18.1 \times 10^8 \text{ N/m}^2$ die Kraftkonstante für Neon zu

$$k = \frac{9 \cdot 1.09\sigma}{\sqrt{2}} B(R_0) = 3.44 \text{ N/m} \quad (\text{A3.3.14})$$

abschätzen. Mit der Atommasse $M = 3.35 \times 10^{-26} \text{ kg}$ von Neon erhalten wir damit

$$x_{\max}^2 = \frac{\hbar}{\sqrt{Mk}} = \frac{1.05459 \times 10^{-34} \text{ kg m}^2/\text{s}}{\sqrt{3.35 \times 10^{-26} \text{ kg} \cdot 3.44 \frac{\text{kg m}}{\text{s}^2} \frac{1}{\text{m}}}} = 3.1065 \dots 10^{-22} \text{ m}^2 \quad (\text{A3.3.15})$$

und somit $x_{\max} = 0.176 \text{ \AA}$. Nehmen wir an, dass der Abstand zweier Neonatome etwa dem zweifachen Atomradius von Neon (0.71 \AA) entspricht, so sehen wir, dass x_{\max} mehr als 10% des Atomabstandes entspricht und damit einen beträchtlichen Einfluss hat.

Die Nullpunktsschwingungen erklären zwar, dass der Gleichgewichtsabstand größer als erwartet ist, die mit den Nullpunktsschwingungen verbundene Energie ist allerdings für eine fcc- und hcp-Struktur nahezu identisch. Das heißt, die Nullpunktsschwingungen können nicht als Erklärung für die Tatsache, dass Edelgaskristalle in einer fcc-Struktur kristallisieren, verwendet werden. Dies ist ein bis weit in die 1960er Jahre zurückreichendes Kristallstruktur-Paradoxon. Tatsächlich wurde erst kürzlich durch quantenmechanische Berechnungen von Edelgas-Trimeren unter Berücksichtigung von Dreikörper-Kräften gezeigt, dass damit die fcc-Struktur um 0.01% energetisch stabiler ist als die hcp-Struktur.

A3.4 Ionenkristall aus identischen Atomen



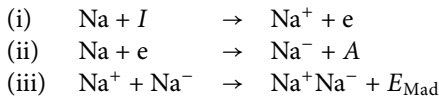
Stellen Sie sich einen Kristall vor, der für seine Bindung die Coulomb-Anziehung zwischen dem negativen und positiven Ion des gleichen Atoms oder Moleküls R ausnutzt. Bei einigen organischen Molekülen tritt dies in der Tat auf, man findet aber keine Ionenkristalle R^+R^- , wenn R ein einzelnes Atom ist.

- Berechnen Sie die Bindungsenergie eines fiktiven Na^+Na^- -Ionenkristalls, indem Sie annehmen, dass der Atomabstand in diesem Kristall demjenigen in metallischem Na ($R = 3.72 \text{ \AA}$) entspricht. Vergleichen Sie die erhaltene Bindungsenergie mit derjenigen von metallischem Natrium ($E_B = -1.13 \text{ eV}$ pro Atom).
- Vergleichen Sie die Stabilität des Na^+Na^- -Ionenkristalls mit derjenigen eines Na^+Cl^- -Ionenkristall, wobei beide Kristalle in der fcc-Struktur vorliegen sollen.

Zahlenwerte: Die Ionisationsenergie von Na beträgt $I = +5.14 \text{ eV}$, die Elektronenaffinität etwa $A = -0.78 \text{ eV}$ für Na und -3.61 eV für Cl und die Madelung-Konstante der fcc-Struktur ist $\alpha = 1.747$. NaCl hat eine fcc-Struktur mit einer Gitterkonstanten von $a = 5.6402 \text{ \AA}$.

Lösung

- (a) Bei der Bildung des Na^+Na^- -Ionenkristalls müssen wir folgende chemischen Reaktionen betrachten:



Hierbei ist I die Ionisationsenergie und A die Elektronenaffinität von Natrium. Wir müssen jetzt noch die Madelung-Energie E_{mad} abschätzen. Sie ist pro Ionenpaar gegeben durch

$$\tilde{U} = \frac{2}{N} U = -\alpha \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 R} + Z_{\text{NN}} \lambda e^{-R/\rho} \quad (\text{A3.4.1})$$

gegeben. Vernachlässigen wir den abstoßenden Beitrag $Z_{\text{NN}} \lambda e^{-R/\rho}$ und setzen für R den Atomabstand in metallischem Na ($R = 3.72 \text{ \AA}$) ein, so erhalten wir mit $\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12} \text{ As/Vm}$, $\alpha = 1.747$ und $q = 1.6 \times 10^{-19} \text{ As}$

$$\tilde{U} = -1.08 \times 10^{-18} \text{ J} = -6.75 \text{ eV} . \quad (\text{A3.4.2})$$

Die Bindungsenergie folgt aus der Energiebilanz

$$E_{\text{B}} = E_{\text{Mad}} + A + I = (-6.75 - 0.78 + 5.14) \text{ eV} = -2.39 \text{ eV} . \quad (\text{A3.4.3})$$

Diese Bindungsenergie bezieht sich auf ein Ionenpaar. Die Bindungsenergie pro Na-Atom beträgt nur die Hälfte, also etwa -1.2 eV . Das in der Wirklichkeit realisierte Na-Metall hat eine Bindungsenergie von -1.13 eV pro Na-Atom, also etwas weniger. Allerdings haben wir ja den abstoßenden Beitrag ($Z_{\text{NN}} \lambda e^{-R/\rho}$) in der potentiellen Energie des Ionenkristalls vernachlässigt, der durchaus etwa 10% des attraktiven Beitrags ausmachen kann. Deshalb ist insgesamt die Bindungsenergie des fiktiven Ionenkristalls kleiner als diejenige des Na-Metalls.

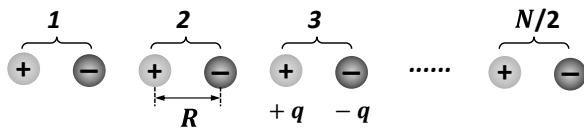
- (b) Vergleichen wir die Bindungsenergie des Na^+Na^- -Ionenkristalls mit derjenigen eines Na^+Cl^- -Ionenkristalls, so erhalten wir für Letzteren (bei gleicher Madelung-Energie) eine wesentlich höhere Bindungsenergie aufgrund der hohen Elektronenaffinität von Cl ($A = -3.61 \text{ eV}$ für Cl im Vergleich zu $A = -0.78 \text{ eV}$ für Na). Deshalb dominiert in NaCl die ionische Bindung und nicht die metallische wie in elementarem Natrium.



A3.5 Eindimensionaler Ionenkristall

Betrachten Sie eine Kette aus N Ionen ($N/2$ Ionenpaaren) mit der abwechselnden Ladung $\pm q$ und dem abstoßenden Potential A/R^n zwischen nächsten Nachbarn.

- (a) Berechnen Sie zunächst die Madelung-Konstante für den unendlich ausgedehnten, eindimensionalen Ionenkristall.

Abb. 3.2: Eindimensionaler Ionenkristall aus $N/2$ Ionenpaaren.

- (b) Zeigen Sie, dass für den Gleichgewichtsabstand des unendlich ausgedehnten Kristalls folgendes gilt

$$U(R_0) = -\ln 2 \frac{Nq^2}{4\pi\epsilon_0 R_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right). \quad (\text{A3.5.1})$$

- (c) Betrachten Sie nun einen endlichen Kristall. Der Kristall soll zusammengedrückt werden, so dass $R_0 \rightarrow R_0 - \delta R$. Zeigen Sie, dass die Kompressionsarbeit pro Längeneinheit in erster Näherung durch den Term $2Nk(\delta R)^2/2$ bestimmt ist, wobei für die Kraftkonstante $k = (n-1)\alpha q^2/8\pi\epsilon_0 R_0^3$ gilt. Benutzen Sie hierzu den vollständigen Ausdruck für $U(R)$.

Lösung

- (a) Der Coulomb-Anteil des Wechselwirkungs-Potenzials in der linearen Kette lautet für $N/2$ Ionenpaare (N Ionen)

$$U^C(R) = -\frac{N}{2} \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 R} \underbrace{\sum_{i,j \neq i} \frac{\pm 1}{\alpha_{ij}}}_{=\alpha} = -\frac{N}{2} \frac{\alpha q^2}{4\pi\epsilon_0 R}. \quad (\text{A3.5.2})$$

Hierbei ist $\alpha_{ij} = r_{ij}/R$ mit dem Abstand r_{ij} der Ionen und dem nächsten Nachbarabstand R . Im Falle einer unendlich ausgedehnten Kette ist die Madelung-Konstante gegeben durch

$$\begin{aligned} \alpha &= \sum_{i,j \neq i} \frac{\pm 1}{\alpha_{ij}} = \sum_{i,j \neq i} \frac{\pm R}{r_{ij}} \\ &= 2 \left[\frac{R}{R} - \frac{R}{2R} + \frac{R}{3R} - \frac{R}{4R} + \frac{R}{5R} - \frac{R}{6R} + \dots \right] \\ &= 2 \left[\frac{1}{1} - \frac{1}{2} + \frac{1}{3} - \frac{1}{4} + \frac{1}{5} - \frac{1}{6} + \dots \right]. \end{aligned} \quad (\text{A3.5.3})$$

Der Faktor 2 zwei resultiert dabei aus der Tatsache, dass jeweils 2 Ionen (links und rechts) im gleichen Abstand vorhanden sind. Um die Summe auszuwerten benutzen wir die Reihenentwicklung

$$\begin{aligned} \ln(1+x) &= x - \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{3} - \frac{x^4}{4} + \frac{x^5}{5} - \frac{x^6}{6} + \dots \\ \ln 2 &= 1 - \frac{1}{2} + \frac{1}{3} - \frac{1}{4} + \frac{1}{5} - \frac{1}{6} + \dots \end{aligned} \quad (\text{A3.5.4})$$

Wir sehen, dass die Madelung-Konstante der eindimensionalen, unendlich langen Kette gerade $\alpha = 2 \ln 2 = 1.386$ ist.

- (b) Laut Voraussetzung ist der abstoßende Teil des Wechselwirkungspotenzials für $N/2$ Ionenpaare (N Ionen) von der Form:

$$U^{\text{abst}}(R) = N \frac{A}{R^n} \quad (\text{A3.5.5})$$

mit ganzzahligem n . Dies führt zum Gesamtpotenzial

$$U(R) = \frac{N}{2} \left[\frac{2A}{R^n} - \frac{\alpha q^2}{4\pi\epsilon_0 R} \right]. \quad (\text{A3.5.6})$$

Der Gleichgewichts-Atomabstand R_0 lässt sich aus der Bedingung

$$\left. \frac{\partial U(R)}{\partial R} \right|_{R=R_0} = \frac{N}{2} \left[-\frac{2nA}{R_0^{n+1}} + \frac{\alpha q^2}{4\pi\epsilon_0 R_0^2} \right] = 0, \quad (\text{A3.5.7})$$

berechnen. Es ergibt sich

$$R_0^n = \frac{8\pi\epsilon_0 nA}{\alpha q^2} R_0. \quad (\text{A3.5.8})$$

Setzen wir dies in den Ausdruck für U ein, so erhalten wir

$$U(R_0) = -\frac{N}{2} \frac{\alpha q^2}{4\pi\epsilon_0 R_0} \left(1 - \frac{1}{n} \right) = -\ln 2 \frac{Nq^2}{4\pi\epsilon_0 R_0} \left(1 - \frac{1}{n} \right). \quad (\text{A3.5.9})$$

- (c) Im Folgenden gehen wir davon aus, dass die endliche lineare Kette aus N entgegengesetzt geladenen Atompaaren leicht komprimiert wird, sodass der Atomabstand sich auf

$$R = R_0 - \delta R \quad (\text{A3.5.10})$$

verringert. Um die bei diesem Kompressionsvorgang auftretende Arbeit zu berechnen, führen wir eine Taylor-Entwicklung des allgemeinen Ausdrucks für $U(R) = 2Nu(R)$ (hierbei ist $u(R)$ die auf ein Ion bezogene Gesamtenergie) um die Gleichgewichtslage $R = R_0$ durch:

$$\begin{aligned} u(R) &= u(R_0) - \underbrace{\frac{1}{1!} \left. \frac{\partial u(R)}{\partial R} \right|_{R=R_0}}_{=0} \delta R \\ &\quad + \underbrace{\frac{1}{2!} \left. \frac{\partial^2 u(R)}{\partial R^2} \right|_{R=R_0}}_{\equiv k} (\delta R)^2 - \dots \end{aligned} \quad (\text{A3.5.11})$$

Im Gleichgewichtszustand gilt natürlich $\left. \frac{\partial U}{\partial R} \right|_{R=R_0} = 0$, so dass das entsprechende Glied der Taylor-Reihe entfällt. Wir erhalten

$$\begin{aligned} \frac{\partial u(R)}{\partial R} &= \frac{1}{2} \left[-\frac{nA}{R^{n+1}} + \frac{\alpha q^2}{4\pi\epsilon_0 R^2} \right] \\ \frac{\partial^2 u(R)}{\partial R^2} &= \frac{1}{2} \left[\frac{n(n+1)A}{R^{n+2}} - \frac{2\alpha q^2}{4\pi\epsilon_0 R^3} \right] \\ &= \frac{1}{2R^2} \left[\frac{n(n+1)A}{R^n} - \frac{2\alpha q^2}{4\pi\epsilon_0 R} \right]. \end{aligned} \quad (\text{A3.5.12})$$

Benutzen wir den Ausdruck (A3.5.8) für R_0'' , so erhalten wir

$$k = \left. \frac{\partial^2 u(R)}{\partial R^2} \right|_{R=R_0} = \frac{1}{2R_0^2} \frac{\alpha q^2}{4\pi\epsilon_0 R_0} (n-1) = \frac{(n-1)\alpha q^2}{8\pi\epsilon_0 R_0^3}. \quad (\text{A3.5.13})$$

Unter Vernachlässigung der höheren Terme in der Taylorentwicklung von $U(R)$ bestimmt dieser Term dann die Energie, die notwendig ist, um die Kette soweit zusammenzudrücken, dass der Gitterabstand auf $R = R_0 - \delta R$ verkürzt wird.

A3.6 sp^2 -Hybridisierung



Graphit besteht aus Kohlenstoffschichten, wobei die Bindungen innerhalb der Schichten wesentlich stärker sind als die Bindungen zwischen den Schichten. Die Kohlenstoffatome jeder Schicht (xy -Ebene) besetzen die Ecken regelmäßiger Sechsecke. Jedes Kohlenstoffatom besitzt also eine dreizählige Symmetrie bezüglich der z -Achse.

Durch Linearkombination der drei konventionellen Orbitale

$$|\phi_{2s}\rangle = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(2 - \frac{r}{a_B} \right) e^{-\frac{r}{2a_B}}$$

und

$$|\phi_{2p_x}\rangle = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \frac{r}{a_B} e^{-\frac{r}{2a_B}} \sin \vartheta \cos \varphi$$

$$|\phi_{2p_y}\rangle = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \frac{r}{a_B} e^{-\frac{r}{2a_B}} \sin \vartheta \sin \varphi$$

lassen sich symmetrieadaptierte Bindungorbitale bilden. Dies bezeichnet man als sp^2 -Hybridisierung (r , ϑ und φ sind Kugelkoordinaten, wobei $\vartheta = 0$ die z -Achse ist). Die Bindungorbitale müssen normiert und zueinander orthogonal sein. Symmetrieadaption bedeutet dann, dass die Konfiguration eine dreizählige Symmetrie besitzt, also eine Drehung um 120° nichts verändert.

Diskutieren Sie die folgenden Fragen: Sind die angegebenen Orbitale schon normiert und orthogonal? Wählen Sie ein Hybrid-Bindungorbital (Φ_1) so, dass es spiegelsymmetrisch zur xz -Ebene ist und geben sie die explizite Form der drei sp^2 -Hybrid-Orbitale $|\Phi_i\rangle$, $i = 1, 2, 3$ an. Skizzieren Sie den Querschnitt der Orbitale $|\Phi_i\rangle$ in der xy -Ebene.

Lösung

Die angegebenen Orbitale sind zwar orthogonal aber noch nicht normiert. Es fehlt ein Faktor $1/a_B^{3/2}$. Außerdem handelt es sich um die Orbitale für $Z = 1$. Die richtigen Orbitale lauten:

$$|\phi_{2s}\rangle = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_B}\right)^{3/2} \left(2 - \frac{Zr}{a_B}\right) e^{-Zr/2a_B} \quad (\text{A3.6.1})$$

$$|\phi_{2p_x}\rangle = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_B}\right)^{3/2} \frac{Zr}{a_B} e^{-Zr/2a_B} \sin \vartheta \cos \varphi \quad (\text{A3.6.2})$$

$$|\phi_{2p_y}\rangle = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_B}\right)^{3/2} \frac{Zr}{a_B} e^{-Zr/2a_B} \sin \vartheta \sin \varphi. \quad (\text{A3.6.3})$$

Das erste sp^2 -Hybrid-Orbital $|\Phi_1\rangle$ lässt sich wie folgt als Linearkombination aus den Atomorbitalen darstellen:

$$|\Phi_1\rangle = a_1|\phi_{2s}\rangle + a_2|\phi_{2p_x}\rangle + a_3|\phi_{2p_y}\rangle. \quad (\text{A3.6.4})$$

Da die beiden weiteren sp^2 -Hybrid-Orbitale relativ zum ersten um die Winkel $\alpha = 2\pi/3$ und $\alpha = -2\pi/3$ gedreht sind, untersuchen wir zunächst eine allgemeine Drehung der $2p$ -Orbitale um die z -Achse, die durch die Drehmatrix $\mathbf{R}(\alpha)$ vermittelt wird:

$$\mathbf{R}(\alpha) = \begin{pmatrix} \cos \alpha & -\sin \alpha & 0 \\ \sin \alpha & \cos \alpha & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (\text{A3.6.5})$$

Man beachte, dass $\mathbf{R}(\alpha)$ für $\alpha > 0$ eine Drehung gegen den Uhrzeigersinn vermittelt. Wir benötigen für unsere Zwecke die Spezialfälle

$$\mathbf{R}\left(\frac{2\pi}{3}\right) = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{R}\left(-\frac{2\pi}{3}\right) = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (\text{A3.6.6})$$

Nun sei $|\Phi_{2p}\rangle$ der aus den drei $2p$ -Zuständen gebildete Vektor

$$|\Phi_{2p}\rangle = \begin{pmatrix} |\phi_{2p_x}\rangle \\ |\phi_{2p_y}\rangle \\ |\phi_{2p_z}\rangle \end{pmatrix} \quad (\text{A3.6.7})$$

mit der Eigenschaft

$$\begin{aligned} \mathbf{R}\left(\frac{2\pi}{3}\right) \cdot |\Phi_{2p}\rangle &= \begin{pmatrix} -\frac{1}{2}|\phi_{2p_x}\rangle - \frac{\sqrt{3}}{2}|\phi_{2p_y}\rangle \\ \frac{\sqrt{3}}{2}|\phi_{2p_x}\rangle - \frac{1}{2}|\phi_{2p_y}\rangle \\ |\phi_{2p_z}\rangle \end{pmatrix} \\ \mathbf{R}\left(-\frac{2\pi}{3}\right) \cdot |\Phi_{2p}\rangle &= \begin{pmatrix} -\frac{1}{2}|\phi_{2p_x}\rangle + \frac{\sqrt{3}}{2}|\phi_{2p_y}\rangle \\ -\frac{\sqrt{3}}{2}|\phi_{2p_x}\rangle - \frac{1}{2}|\phi_{2p_y}\rangle \\ |\phi_{2p_z}\rangle \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (\text{A3.6.8})$$

Dann lassen sich die beiden weiteren sp^2 -Hybridzustände $|\Phi_2\rangle$ und $|\Phi_3\rangle$ in der Form

$$\begin{aligned} |\Phi_2\rangle &= a_1|\Phi_{2s}\rangle + a_2 \left\{ \mathbf{R} \left(\frac{2\pi}{3} \right) \cdot |\Phi_{2p}\rangle \right\}_x + a_3 \left\{ \mathbf{R} \left(\frac{2\pi}{3} \right) \cdot |\Phi_{2p}\rangle \right\}_y \\ |\Phi_3\rangle &= a_1|\Phi_{2s}\rangle + a_2 \left\{ \mathbf{R} \left(-\frac{2\pi}{3} \right) \cdot |\Phi_{2p}\rangle \right\}_x + a_3 \left\{ \mathbf{R} \left(-\frac{2\pi}{3} \right) \cdot |\Phi_{2p}\rangle \right\}_y \end{aligned} \quad (\text{A3.6.9})$$

ansetzen. Die Koeffizienten a_i ($i = 1, 2, 3$) der Linearkombinationen lassen sich nun aus den Orthonormalitätsrelationen für die Zustände $|\Phi_1\rangle$, $|\Phi_2\rangle$ und $|\Phi_3\rangle$ bestimmen. Im Einzelnen ergibt sich:

$$\begin{aligned} \langle \Phi_i | \Phi_i \rangle &= 1 \rightarrow a_1^2 + a_2^2 + a_3^2 = 1, \quad i = 1, 2, 3 \\ \langle \Phi_i | \Phi_j \rangle &= 0 \rightarrow a_1^2 - \frac{a_2^2}{2} - \frac{a_3^2}{2} = 0, \quad i \neq j. \end{aligned} \quad (\text{A3.6.10})$$

Es folgt sofort

$$a_3 = 0$$

$$a_1^2 + a_2^2 = 1 \quad \text{und} \quad a_1^2 - \frac{a_2^2}{2} = 0 \rightarrow a_1 = \frac{1}{\sqrt{3}}, \quad a_2 = \sqrt{\frac{2}{3}}. \quad (\text{A3.6.11})$$

Die Tatsache, dass der Koeffizient $a_3 = 0$ verschwindet, folgt auch aus der Beobachtung, dass ein Hybrid-Bindungsortal spiegelsymmetrisch zur xz -Ebene sein muss. Dies ist gerade für das Orbital $|\Phi_1\rangle$ der Fall. Wenn wir dieses Orbital als Linearkombination $|\Phi_1\rangle = a_1|\phi_{2s}\rangle + a_2|\phi_{2p_x}\rangle + a_3|\phi_{2p_y}\rangle$ darstellen, dann muss a_3 gleich Null sein, da $|\phi_{2p_y}\rangle$ bei einer Spiegelung an der xz -Ebene das Vorzeichen wechselt. Beim Ausrechnen ist zu beachten, dass die Ausgangsbasis (Kugelflächenfunktionen) schon orthogonal und normalisiert ist, also z. B. $\langle \phi_{2s} | \phi_{2s} \rangle = 1$ und $\langle \phi_{2s} | \phi_{2p_x} \rangle = 0$.

Nun können wir die drei sp^2 -Hybridorbitale als Linearkombination der Ausgangsbasis vollständig wie folgt beschreiben:

$$|\Phi_1\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}} \left(|\phi_{2s}\rangle + \sqrt{2}|\phi_{2p_x}\rangle \right) \quad (\text{A3.6.12})$$

$$|\Phi_2\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}} \left(|\phi_{2s}\rangle - \frac{1}{\sqrt{2}}|\phi_{2p_x}\rangle - \sqrt{\frac{3}{2}}|\phi_{2p_y}\rangle \right) \quad (\text{A3.6.13})$$

$$|\Phi_3\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}} \left(|\phi_{2s}\rangle - \frac{1}{\sqrt{2}}|\phi_{2p_x}\rangle + \sqrt{\frac{3}{2}}|\phi_{2p_y}\rangle \right). \quad (\text{A3.6.14})$$

Die geometrische Vorstellung für die Orbitale kann Abb. 3.3, in der $|\Phi|^2$ in einer Polardarstellung gezeigt ist ($\varphi = 0$ entspricht der x -Achse), entnommen werden. Es ist intuitiv klar, dass die drei Hybridorbitale zu einer zweidimensionalen Bindungsstruktur führen, wie sie z. B. bei Graphit vorliegt. Das Φ_{2p_z} -Orbital wird bei der sp^2 -Hybridisierung nicht gebraucht. Dies ist bei Verbindungen wie z. B. CH_4 anders. Hier geht das Kohlenstoffatom anstelle von drei jetzt vier Bindungen ein. Die hierfür geeignete Hybridisierung ist die sp^3 -Hybridisierung (vgl. Abb. 3.1).

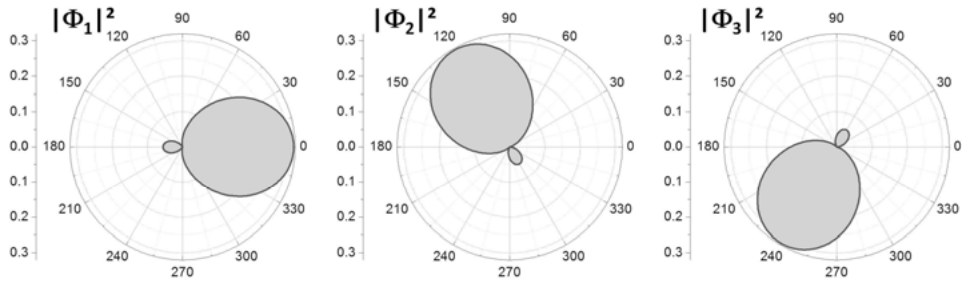


Abb. 3.3: Polardarstellung der Orbitale der sp^2 -Hybridisierung. Der Winkel φ wird gegen die x -Achse gemessen.

Allgemeine Bemerkung: Die Funktionen ϕ bilden eine Basis für alle möglichen Zustände. Zur Beschreibung der Hybridisierung benutzt man eine geeignete neue Basis, in der die alten Basiszustände gemischt werden. Das Absolutquadrat der Wellenfunktion, $|\phi|^2$, können wir als Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen interpretieren. Der Zustand ϕ_{2s} hat z. B. im Unterschied zum Zustand ϕ_{1s} zwei Maxima und eine echte Nullstelle beim radialen Abstand des doppelten Bohrschen Radius a_B . In Abb. 3.4 ist die radiale Aufenthaltswahrscheinlichkeit pro Kugeloberfläche, also $4\pi r^2 |\phi|^2$, für das $2s$ - und das $2p$ -Orbital gezeigt. Diese gibt an, mit welcher Wahrscheinlichkeit wir ein Elektron in einer Kugelschale zwischen r und $r + dr$ finden.

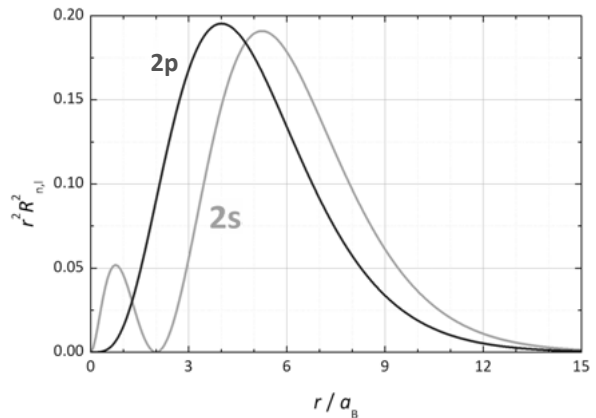


Abb. 3.4: Radiale Aufenthaltswahrscheinlichkeit pro Kugeloberfläche für das $2s$ - und das $2p$ -Orbital.