

# Bindungsverhältnisse in Kristallen

## I.1 Überblick

- I.1.1 Schema der Bindungstypen
- I.1.2 Elektronenkonfiguration der Elemente
- I.1.3 Eigenschaften & Konsequenzen der Bindung

## I.2 Van der Waals Bindung, Edelgaskristalle

Gruppe VIII

- I.2.1 Van-der-Waals-Wechselwirkung
- I.2.2 Lennard-Jones-Potential
- I.2.3 3-dim. v.d.Waals-Kristall

## I.3 Ionenkristalle

Verbindungen I-VII

- I.3.1 Energiebilanz des Ionenpaares
- I.3.2 Bindungsenergie im Kristall

## I.4 Kovalente Bindung

besonders Gruppe IV  
und  
Verbindungen III-V, II-VI  
(auch teilw. I-VII)

- I.4.1 Elektronenpaarbindung
- I.4.2 Kovalente Bindung im Festkörper
- I.4.3 Teil-ionischer Charakter

## I.5 Metallische Bindung

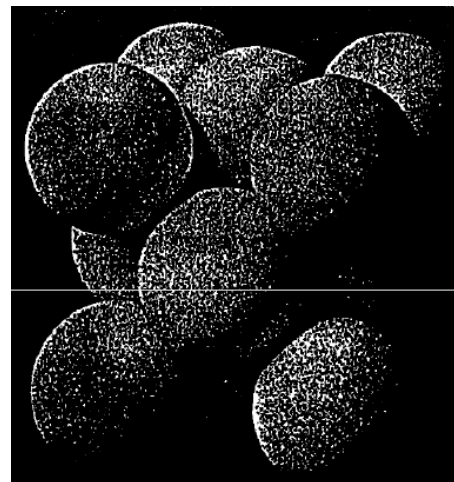
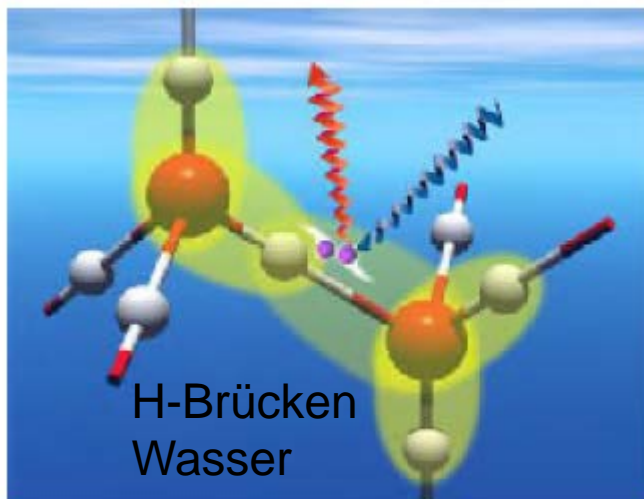
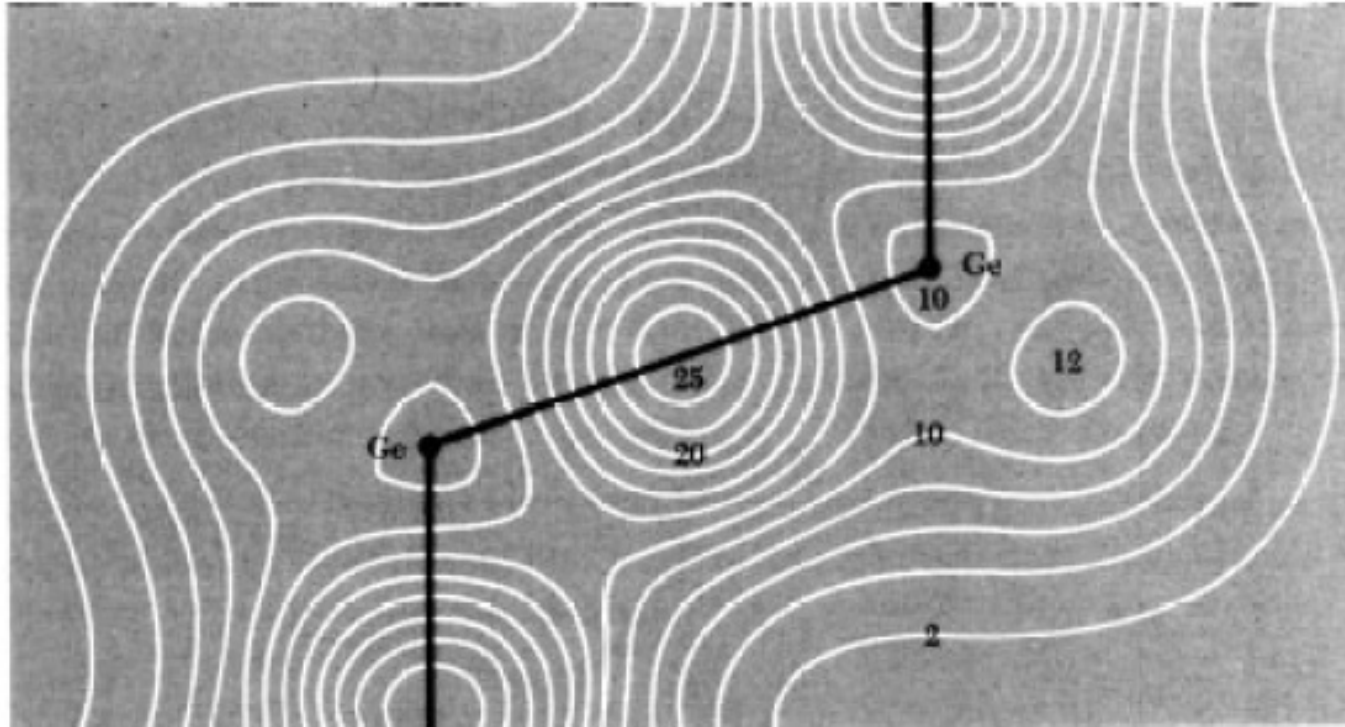
Gruppe I, II, III

- I.5.1 sp-Metalle
- I.5.2 Übergangsmetalle

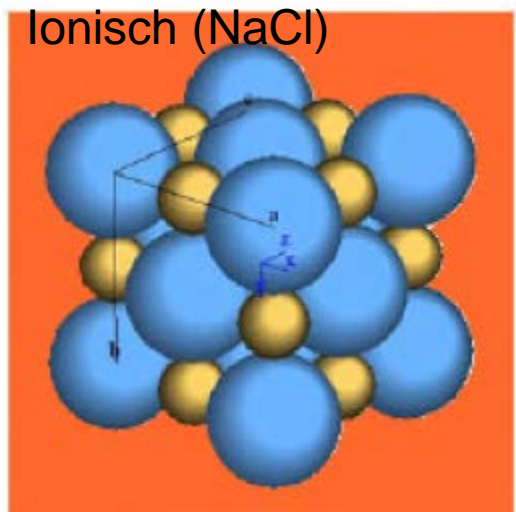
## I.6 Wasserstoffbrückenbindung

# Elektronische Bindungen im FK

Kovalent  
Germanium

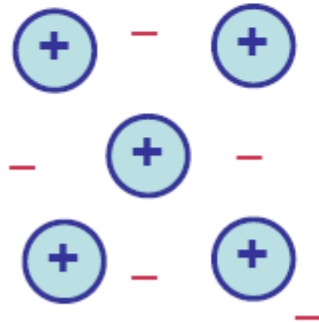
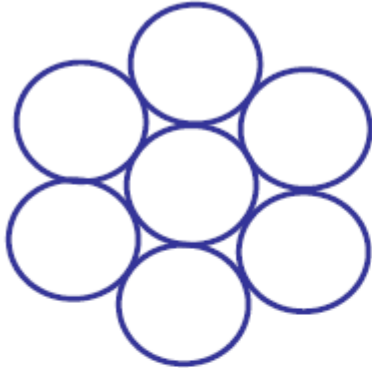


Van der Waals



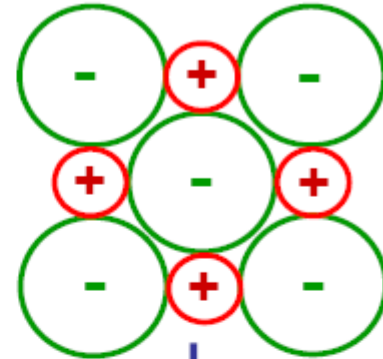
# Bindungstypen

Van der Waals-Bindung (Gr. VIII)  
*Dipol – Dipol* (und alle anderen auch)

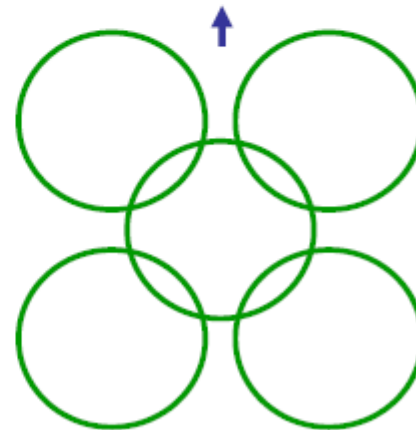


Metallbindung (Gr. I, II, III)

Ionenbindung (I-VII)



II-VI fließender Übergang  
III-V



kovalente Bindung (IV)

# Periodic table – electron configuration

1A																	8A
1 H 1s <sup>1</sup>	2A											3A	4A	5A	6A	7A	2 He 1s <sup>2</sup>
3 Li 2s <sup>1</sup>	4 Be 2s <sup>2</sup>											5 B 2s <sup>2</sup> 2p <sup>1</sup>	6 C 2s <sup>2</sup> 2p <sup>2</sup>	7 N 2s <sup>2</sup> 2p <sup>3</sup>	8 O 2s <sup>2</sup> 2p <sup>4</sup>	9 F 2s <sup>2</sup> 2p <sup>5</sup>	10 Ne 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup>
11 Na 3s <sup>1</sup>	12 Mg 3s <sup>2</sup>	3B	4B	5B	6B	7B	8B		1B	2B	13 Al 3s <sup>2</sup> 3p <sup>1</sup>	14 Si 3s <sup>2</sup> 3p <sup>2</sup>	15 P 3s <sup>2</sup> 3p <sup>3</sup>	16 S 3s <sup>2</sup> 3p <sup>4</sup>	17 Cl 3s <sup>2</sup> 3p <sup>5</sup>	18 Ar 3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup>	
19 K 4s <sup>1</sup>	20 Ca 4s <sup>2</sup>	21 Sc 3d <sup>1</sup> 4s <sup>2</sup>	22 Ti 3d <sup>2</sup> 4s <sup>2</sup>	23 V 3d <sup>3</sup> 4s <sup>2</sup>	24 Cr 3d <sup>5</sup> 4s <sup>1</sup>	25 Mn 3d <sup>5</sup> 4s <sup>2</sup>	26 Fe 3d <sup>6</sup> 4s <sup>2</sup>	27 Co 3d <sup>7</sup> 4s <sup>2</sup>	28 Ni 3d <sup>8</sup> 4s <sup>2</sup>	29 Cu 3d <sup>10</sup> 4s <sup>1</sup>	30 Zn 3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup>	31 Ga 4s <sup>2</sup> 4p <sup>1</sup>	32 Ge 4s <sup>2</sup> 4p <sup>2</sup>	33 As 4s <sup>2</sup> 4p <sup>3</sup>	34 Se 4s <sup>2</sup> 4p <sup>4</sup>	35 Br 4s <sup>2</sup> 4p <sup>5</sup>	36 Kr 4s <sup>2</sup> 4p <sup>6</sup>
37 Rb 5s <sup>1</sup>	38 Sr 5s <sup>2</sup>	39 Y 4d <sup>1</sup> 5s <sup>2</sup>	40 Zr 4d <sup>2</sup> 5s <sup>2</sup>	41 Nb 4d <sup>4</sup> 5s <sup>1</sup>	42 Mo 4d <sup>5</sup> 5s <sup>1</sup>	43 Tc 4d <sup>5</sup> 5s <sup>2</sup>	44 Ru 4d <sup>7</sup> 5s <sup>1</sup>	45 Rh 4d <sup>8</sup> 5s <sup>1</sup>	46 Pd 4d <sup>10</sup>	47 Ag 4d <sup>10</sup> 5s <sup>1</sup>	48 Cd 4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup>	49 In 5s <sup>2</sup> 5p <sup>1</sup>	50 Sn 5s <sup>2</sup> 5p <sup>2</sup>	51 Sb 5s <sup>2</sup> 5p <sup>3</sup>	52 Te 5s <sup>2</sup> 5p <sup>4</sup>	53 I 5s <sup>2</sup> 5p <sup>5</sup>	54 Xe 5s <sup>2</sup> 5p <sup>6</sup>
55 Cs 6s <sup>1</sup>	56 Ba 6s <sup>2</sup>	57 *La 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	72 Hf 5d <sup>2</sup> 6s <sup>2</sup>	73 Ta 5d <sup>3</sup> 6s <sup>2</sup>	74 W 5d <sup>4</sup> 6s <sup>2</sup>	75 Re 5d <sup>5</sup> 6s <sup>2</sup>	76 Os 5d <sup>6</sup> 6s <sup>2</sup>	77 Ir 5d <sup>7</sup> 6s <sup>2</sup>	78 Pt 5d <sup>9</sup> 6s <sup>1</sup>	79 Au 5d <sup>10</sup> 6s <sup>1</sup>	80 Hg 5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup>	81 Tl 6s <sup>2</sup> 6p <sup>1</sup>	82 Pb 6s <sup>2</sup> 6p <sup>2</sup>	83 Bi 6s <sup>2</sup> 6p <sup>3</sup>	84 Po 6s <sup>2</sup> 6p <sup>4</sup>	85 At 6s <sup>2</sup> 6p <sup>5</sup>	86 Rn 6s <sup>2</sup> 6p <sup>6</sup>
87 Fr 7s <sup>1</sup>	88 Ra 7s <sup>2</sup>	89 †Ac 6d <sup>1</sup> 7s <sup>2</sup>	104 Rf 6d <sup>2</sup> 7s <sup>2</sup>	105 Db 6d <sup>3</sup> 7s <sup>2</sup>	106 Sg 6d <sup>4</sup> 7s <sup>2</sup>	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110	111	112	Unknown	114	Unknown	††116	Unknown	††118

58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
$4f^2 6s^2$	$4f^3 6s^2$	$4f^4 6s^2$	$4f^5 6s^2$	$4f^6 6s^2$	$4f^7 6s^2$	$4f^7 5d^1 6s^2$	$4f^9 6s^2$	$4f^{10} 6s^2$	$4f^{11} 6s^2$	$4f^{12} 6s^2$	$4f^{13} 6s^2$	$4f^{14} 6s^2$	$4f^{14} 5d^1 6s^2$
90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
$6d^2 7s^2$	$5f^2 6d^1 7s^2$	$5f^3 6d^1 7s^2$	$5f^4 6d^1 7s^2$	$5f^6 7s^2$	$5f^7 7s^2$	$5f^7 6d^1 7s^2$	$5f^9 7s^2$	$5f^{10} 7s^2$	$5f^{11} 7s^2$	$5f^{12} 7s^2$	$5f^{13} 7s^2$	$5f^{14} 7s^2$	$5f^{14} 6d^1 7s^2$



# Elektronenkonfiguration der Elemente

<b>Gruppe 1</b> Alkali:	geben leicht $1e^-$ ab Na, K, Rb, Cs	→ (i) als Element: (ii) in Verbindungen I-VII:	Metalle Ionen (→ Isolatoren)
<b>Gruppe 2</b> Erdalkali	geben $2e^-$ (teilweise) ab Be, Mg, Ca, Sr, Ba	→ (i) als Element: (ii) in Verbindungen II-VI:	Metalle starker ionischer Anteil (→HL)
<b>Gruppe 3</b>	geben $1\cdots 3e^-$ (teilweise) ab Al, Ga, In	→ (i) als Element: (ii) in Verbindungen III-V:	Metalle ionischer Anteil (→HL)
<b>Gruppe 4</b>	„Mitte“ des Periodensystems (halbgefüllte Schale) C, Si, Ge	→ Element-Kristalle	kovalente Festkörper (→HL)
<b>Gruppe 5</b>	nehmen $1\cdots 3e^-$ (teilweise) auf N, P, As, Sb	→ (i) als Element: (ii) in Verbindungen III-V:	kovalent ionischer Anteil (→HL)
<b>Gruppe 6</b> Chalcogene	nehmen $2e^-$ (teilweise) auf O, S, Se, Te	→ (i) als Element: (ii) in Verbindungen II-VI:	kovalent starker ionischer Anteil (→HL)
<b>Gruppe 7</b> Halogene	nehmen $1e^-$ auf F, Cl, Br, I	→ (i) als Element: (ii) in Verbindungen I-VII:	kovalent Ionen (→ Isolatoren)
<b>Gruppe 8</b> Edelgase	abgeschlossene Schale He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn.	→ als Element: ansonsten chemisch inaktiv	nur van der Waals (!)

# Bindung bestimmt physikalische Eigenschaften

Bindungsenergie

Stabilität, Schmelztemperatur

Polarität, Ionizität

wg. (partieller) Ladungsverschiebung

steigende Polarität: IV  $\rightarrow$  III-V  $\rightarrow$  II-VI  $\rightarrow$  I-VII

elektronische Eigenschaften (Metall - Halbleiter - Isolator)  
I, II, III IV, III-V, II-VI I-VII, VIII

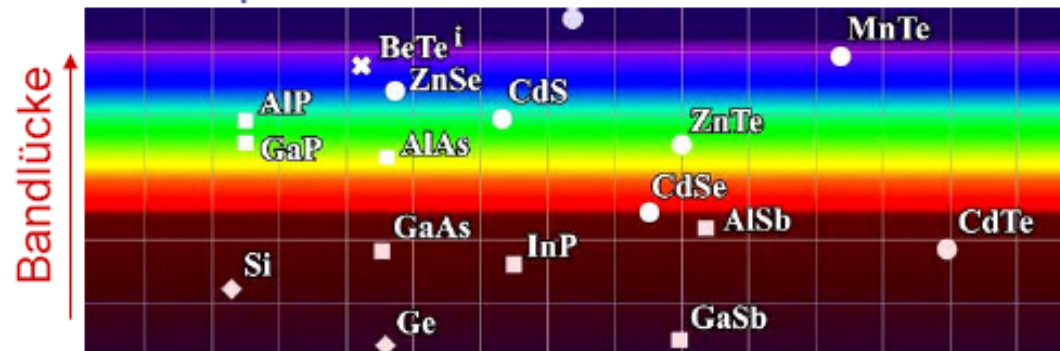
optische Eigenschaften - metallische Reflexion (IR, VIS, N-UV)  
durch freie Elektronen für Gr. I, II, III

Transparenz im UV

- Teil-Transparenz / Färbung im VIS  
für III-V, II-VI

- Transparenz im VIS für I-VII

elektronische  
Energienlücke  
(Bandlücke)



# Typische Bindungsenergien

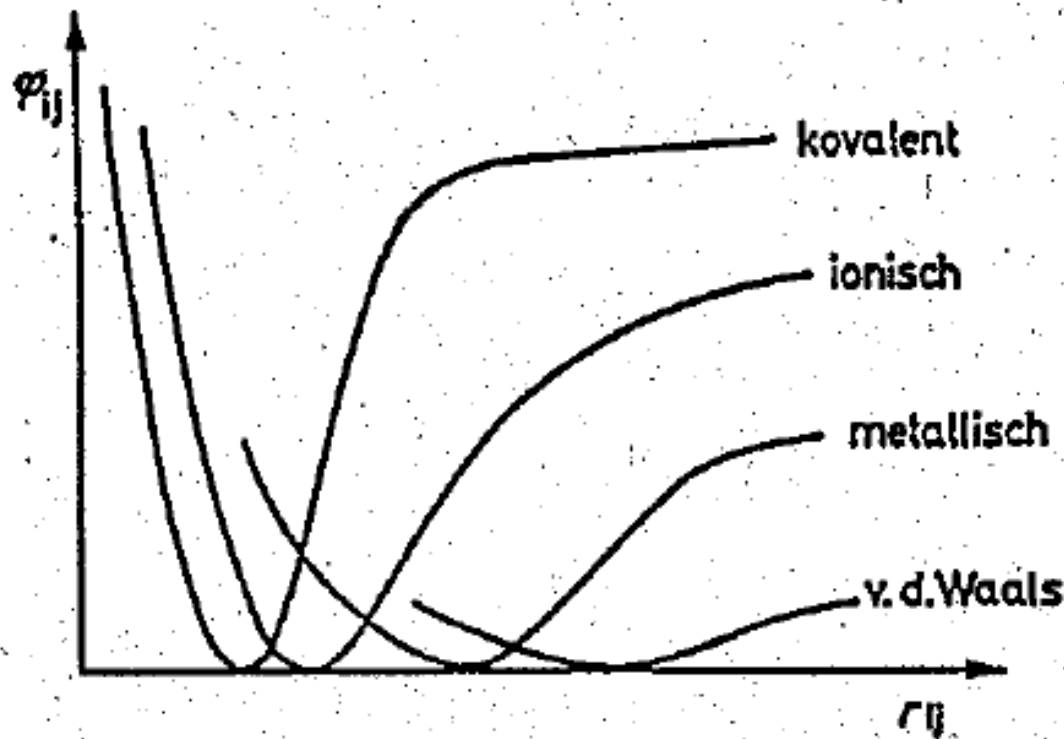
Tabelle 6.1. Kristalle mit typischer Bindung

Nr.	Bindungstyp	Beispiele	Bindungsenergie	Dissoziation in
1	Ionenbindung	NaCl (2,8 Å)	180 kcal/mol	$\text{Na}^+ - \text{Cl}^-$
		LiF (2,0 Å)	240	$\text{Li}^+ - \text{F}^-$
2	Kovalente Bindung	Diamant	170	$\text{C} - \text{C}$
		SiC	283	$\text{Si} - \text{C}$
3	Metallische Bindung*	Na (4,28 Å)	26	$\text{Na} - \text{Na}$
		Fe (2,86 Å)	96	$\text{Fe} - \text{Fe}$
		W (3,15 Å)	210	$\text{W} - \text{W}$
4	van der Waals-Bindung	Ar	1,8	$\text{Ar} - \text{Ar}$
		$\text{CH}_4$	2,4	$\text{CH}_4 - \text{CH}_4$
5	Wasserstoffbrückenbindung	$\text{H}_2\text{O}$	12 **	$\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$
		HF	7	$\text{HF} - \text{HF}$

\* Alle drei Metalle kristallisieren im gleichen Typ (A2, kubisch raumzentriert), so daß neben den Bindungsenergien auch die angegebenen Gitterkonstanten vergleichbar sind.

\*\* Der auf eine H-Brücke zurückzuführende Anteil ist etwa 5 kcal pro Mol H-Bindungen.

# Bindungspotentiale



**Abb. 6.4. Wechselwirkungspotential zweier Atome (Ionen) im Abstand  $r_{ij}$  bei verschiedenen Bindungstypen. Schematisch, Nullpunkt im Potentialminimum**



## I.1 Überblick

- I.1.1 Schema der Bindungstypen
- I.1.2 Elektronenkonfiguration der Elemente
- I.1.3 Eigenschaften & Konsequenzen der Bindung

## I.2 Van der Waals Bindung, Edelgaskristalle

Gruppe VIII

- I.2.1 Van-der-Waals-Wechselwirkung
- I.2.2 Lennard-Jones-Potential
- I.2.3 3-dim. v.d.Waals-Kristall

## I.3 Ionenkristalle

Verbindungen I-VII

- I.3.1 Energiebilanz des Ionenpaares
- I.3.2 Bindungsenergie im Kristall

## I.4 Kovalente Bindung

besonders Gruppe IV  
und  
Verbindungen III-V, II-VI  
(auch teilw. I-VII)

- I.4.1 Elektronenpaarbindung
- I.4.2 Kovalente Bindung im Festkörper
- I.4.3 Teil-ionischer Charakter

## I.5 Metallische Bindung

Gruppe I, II, III

- I.5.1 sp-Metalle
- I.5.2 Übergangsmetalle

## I.6 Wasserstoffbrückenbindung

# Edelgaskristalle, van der Waals Bindung

Van der Waals-Wechselwirkung ist in allen Kristallen vorhanden !!

im Edelgaskristall: ausschließlich van der Waals-Wechselwirkung

Elektronenkonfiguration der Atome: **abgeschlossene Schalen**

Bindung sehr schwach:  $E_B = 20 \cdots 200 \text{ meV / Atom}$

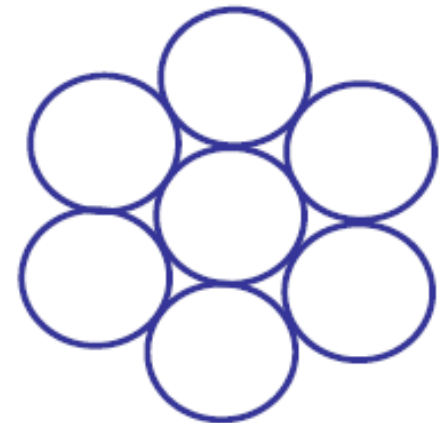
d.h. **nicht stabil bei Raumtemperatur**

$$(E_{\text{therm}} = k_B \cdot T = 25 \text{ meV bei } 300 \text{ K})$$

Sublimationstemperatur:  $5 \text{ K} \cdots 80 \text{ K}$ .

Kristallisation in fcc- (oder hcp-) Struktur

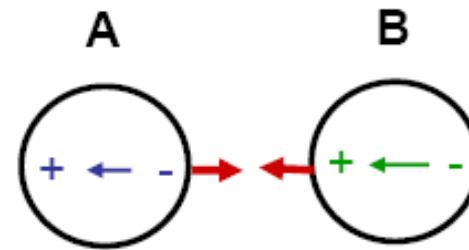
Ausnahme: He    keine Kristallisation  
beim Abkühlen.



Nur bei niedriger Temperatur und hohem Druck (z.B.  $4 \text{ K}$  und  $2000 \text{ bar}$ ):  
Kristallisation in hcp-Struktur

# Van der Waals Wechselwirkung

- neutrale Atome A und B
- kein Überlapp der elektronischen Wellenfunktionen
- ABER: **Ladungsfluktuation (Atom A)**  
=> momentanes Dipolmoment  $\mathbf{p}_A$



Folgt aus klassischer  
(z.B. Demtröder)  
und QM Rechnung

→ E-Feld eines el. Dipols

$$\mathbf{E}_A(r) \propto \mathbf{p}_A / r^3$$

→ induziertes Dipolmoment  $\mathbf{p}_B$   
(Atom B) wg. Polarisierbarkeit  $\alpha$

$$\mathbf{p}_B = \alpha \mathbf{E}_A \propto \alpha \mathbf{p}_A / r^3$$

→ anziehende  
Dipol-Dipol-Wechselwirkung

$$\begin{aligned} U_{AB}(r) &= - \mathbf{p}_B \cdot \mathbf{E}_A \propto \alpha \mathbf{p}_A \cdot \mathbf{p}_A / (r^3 \cdot r^3) \\ &\propto - \alpha \mathbf{p}_A^2 / r^6 \end{aligned}$$

- negatives Vorzeichen: anziehende WW
- Betrag des fluktuierenden Dipolmoments  $\mathbf{p}_A$  nicht bekannt: Bruchteil von  $e r_A$

**Van der Waals-Potential (London-WW):  $U(r) = - A / r^6$**

# Lennard-Jones Potential

mit abstoßender WW bei Überlapp der elektronischen Wellenfunktionen

Ursache: Pauli-Prinzip (Ausschließungsprinzip)

keine zwei Elektronen identisch wg. Spin =  $\frac{1}{2}$  (Fermionen)

Überlapp nur möglich, wenn eines der Elektronen in höherer Schale oder Ladungswolken stark verzerrt werden, d.h. Energie-Aufwand ( $\rightarrow$  Abstoßung)

mögl. empirisches Potential:  $U(r) \propto + B / r^{12}$

(manchmal auch:  $U(r) \propto \lambda \exp(-r/\rho)$  )

stärker  $r$ -abhängig als v.d.Waals-Pot.

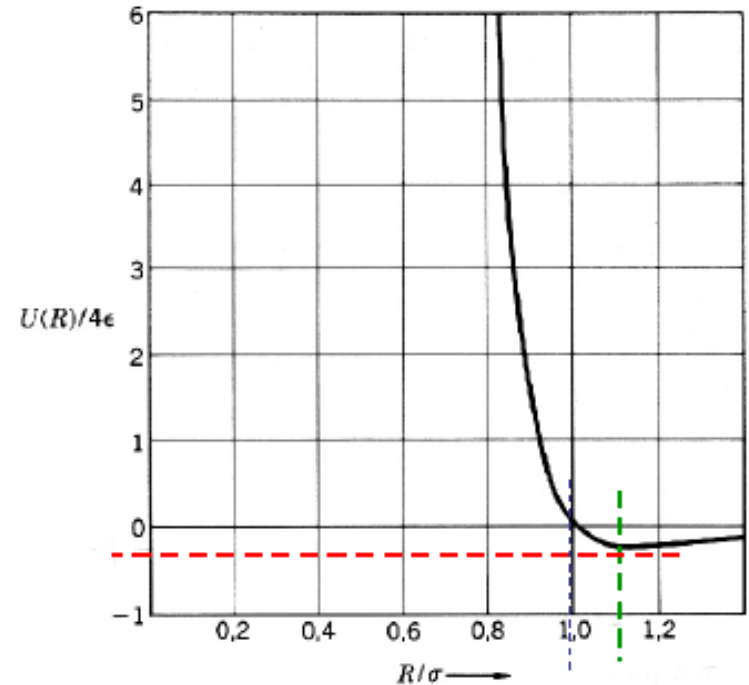
$\rightarrow$  für  $r < r_0$ : Netto-Abstoßung

für  $r > r_0$ : Netto-Anziehung (v.d.Waals)

$r_0$ : Gleichgewichtsabstand

Gesamtpotential:

$$U(r) = -A / r^6 + B / r^{12}$$



**Lennard-Jones-Potential (empirisch!)**

$$U(r) = 4 \varepsilon \left[ \left( \sigma / r \right)^{12} - \left( \sigma / r \right)^6 \right]$$

mit  $A = 4 \varepsilon \sigma^6$  und  $B = 4 \varepsilon \sigma^{12}$

- für  $r = \sigma$ :  $U = 0$

- Gleichgewichtsabstand:  $r_0 = 1,122 \sigma$

- Potentialtiefe:  $U(r_0) = -\varepsilon$

# 3D van der Waals Kristall

Gesamt-Bindungsenergie des Kristalls  $U_{\text{tot}}$ :

Summe aller  
Atompaare

$$U_{\text{tot}} = \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i} U(r_{ij}) = \frac{N}{2} 4\varepsilon \left[ \sum_j \left( \frac{\sigma}{p_{ij} R_{NN}} \right)^{12} - \sum_j \left( \frac{\sigma}{p_{ij} R_{NN}} \right)^6 \right]$$

$p_{ij} R_{NN}$  = Abstand  
zwischen Atom  $i$  und  $j$   
 $R_{NN}$  = Abstand zw.  
nächsten Nachbarn (NN)

z.B. fcc: NN:  $p = 1$   
üNN:  $p = \sqrt{2}$   
üüNN:  $p = \sqrt{3}$

betrachte fcc-Gitter

$$12\text{NN: } \sum_j \left( \frac{1}{p_{ij}} \right)^{12} = 12.131 \quad \sum_j \left( \frac{1}{p_{ij}} \right)^6 = 14.454$$

d.h. wesentliche Beiträge zur  
Abstoßung nur von NN !

Gleichgewichtsabstand  $R_0$ : aus  $dU_{\text{tot}}/dr = 0$

→  $R_0 = 1,09 \sigma$  für fcc – vdW – Kristalle

Bindungsenergie:  $U_{\text{tot}}(R_0) = -8,6 \cdot N \cdot \varepsilon$

vernachlässigt: kin. Energie der Atome  
(= quantenmechanische Korrektur)  
→ Verringerung der Bindungsenergie

exp. Werte	Ne	Ar	Kr	Xe
$R_0 / \sigma$ :	1,14	1,11	1,10	1,09
$E_{\text{Bindung}} \text{ (meV) / At.}$ :	20	80	116	
QM-Korr(%)	28	10	6	4
Schmelzpkt (K)	24	84	117	161

Maß für thermische Energie bei Temp.  $T$ :  $k_B \cdot T = 0,083 \text{ meV/K} \cdot T$  (300 K ~ 25 meV).



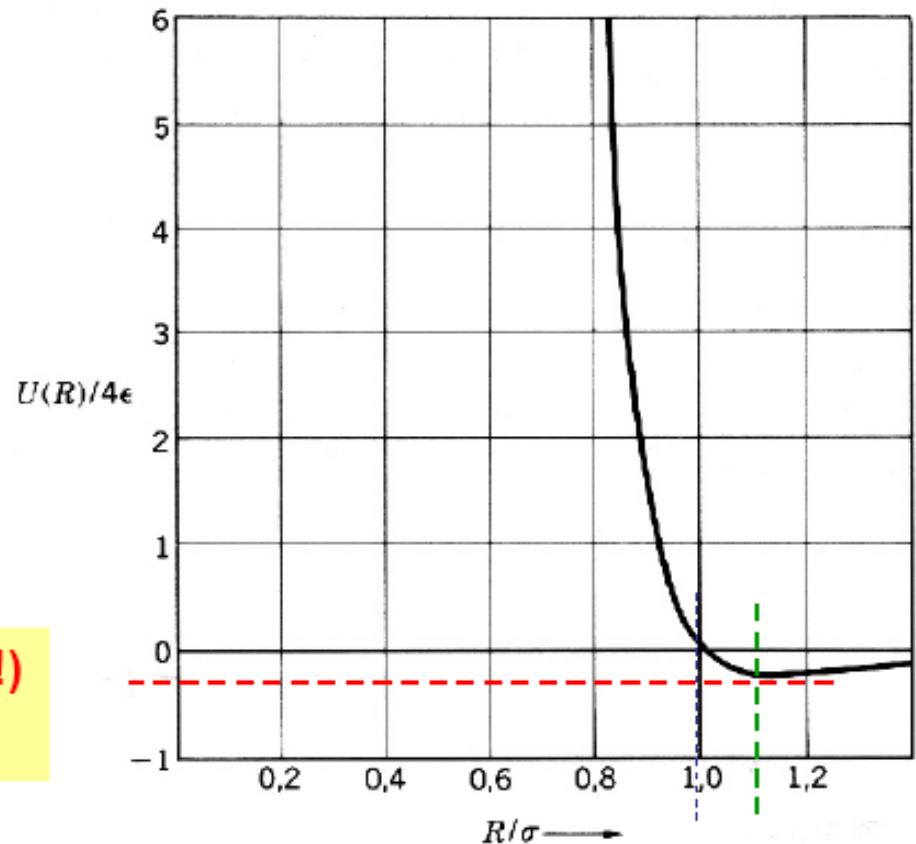
## I.2 Van der Waals-Bindung

- **Dipol-Dipol Wechselwirkung**
- Momentanes Dipolmoment aufgrund von Ladungsfluktuationen
- => **Attraktiver Teil des Potentials**
- kein Überlapp der elektronischen Wellenfunktionen (**Pauli-Abstoßung**)
- => **Repulsiver Teil des Potentials**

**Lennard-Jones-Potential (empirisch!)**

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

manchmal auch  $U(r) \sim \lambda \exp(-r/\rho)$   
für den repulsiven Teil



- für  $r = \sigma$ :  $U = 0$
- Gleichgewichtsabstand:  $r_0 = 1,122 \sigma$
- Potentialtiefe:  $U(r_0) = - \epsilon$ .

**Van der Waals WW ist in ALLEN Kristallen vorhanden, meist nicht dominant.**

Ausnahme: Edelgaskristalle (dort ist kein anderer Bindungstyp vorhanden).

Bindung sehr schwach:  $E_B = 20 \cdots 200 \text{ meV / Atom}$  (nicht stabil bei RT)

Kristallisation in dichtester Kugelpackung (fcc- oder hcp-Struktur)

## I.1 Überblick

- I.1.1 Schema der Bindungstypen
- I.1.2 Elektronenkonfiguration der Elemente
- I.1.3 Eigenschaften & Konsequenzen der Bindung

## IV.2 Van der Waals Bindung, Edelgaskristalle

Gruppe VIII

- I.2.1 Van-der-Waals-Wechselwirkung
- I.2.2 Lennard-Jones-Potential
- I.2.3 3-dim. v.d.Waals-Kristall

## I.3 Ionenkristalle

Verbindungen I-VII

- I.3.1 Energiebilanz des Ionenpaares
- I.3.2 Bindungsenergie im Kristall

## I.4 Kovalente Bindung

besonders Gruppe IV  
und  
Verbindungen III-V, II-VI  
(auch teilw. I-VII)

- I.4.1 Elektronenpaarbindung
- I.4.2 Kovalente Bindung im Festkörper
- I.4.3 Teil-ionischer Charakter

## I.5 Metallische Bindung

Gruppe I, II, III

- I.5.1 sp-Metalle
- I.5.2 Übergangsmetalle

## I.6 Wasserstoffbrückenbindung

# I.3 Ionenkristalle

Gruppe VII +  $e^- \rightarrow$  Edelgaskonfiguration  
Gruppe I -  $e^- \rightarrow$  „  
}  $I^+ \cdot VII^-$  Kristall

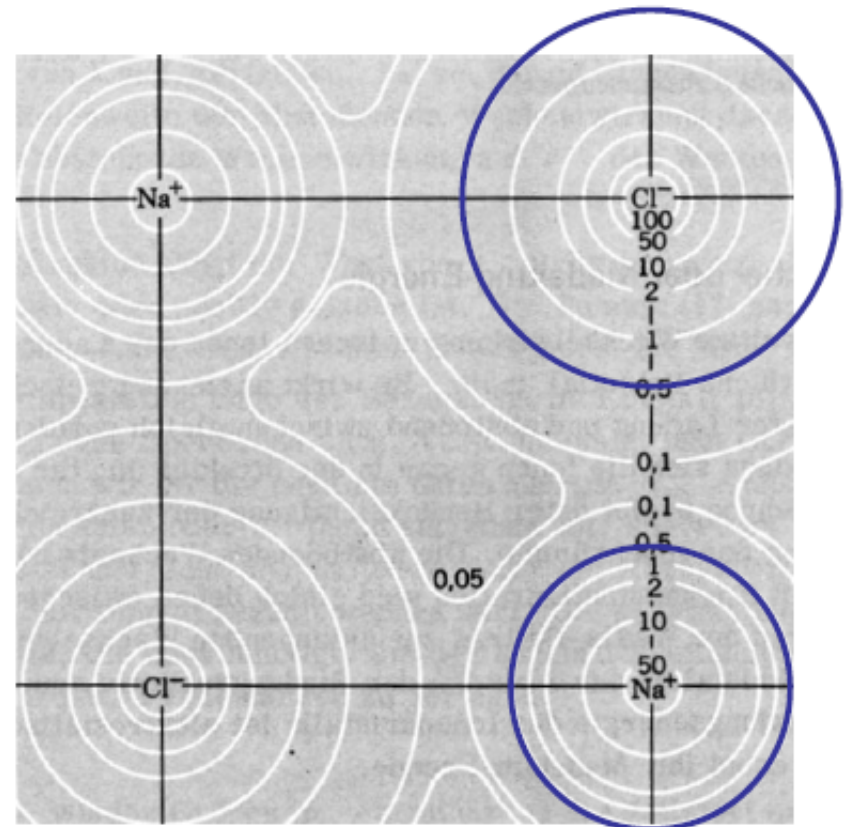
## Kristallstrukturen:

NaCl oder CsCl

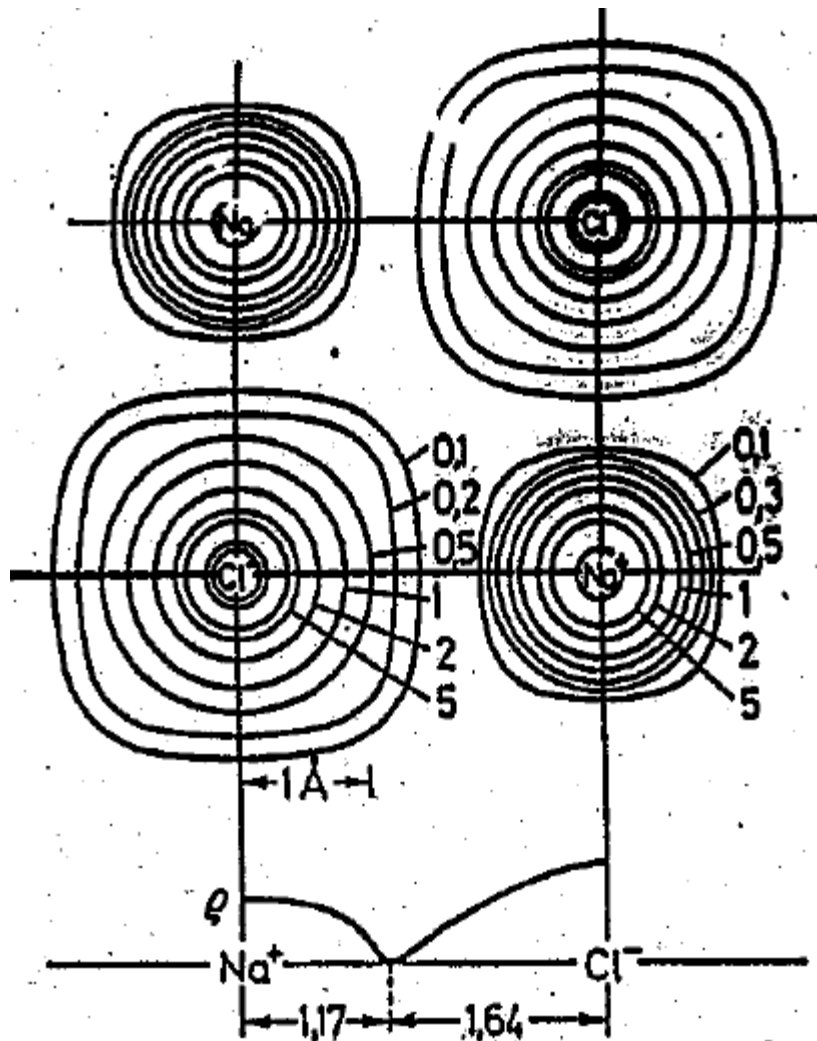
↓                      ↓  
abhängig von  
Radienverhältnis

## Modellannahmen:

- **vollständige Ionisation**
- **rein elektrostatische WW**  
d.h. insbes. keine kovalente WW  
( gute Näherung, in Realität aber immer  
auch kovalenter Bindungsanteil !! )
- **Kugelsymmetrische  
Ladungsverteilungen**  
( Exp: Röntgen-Beugung )



# Elektronendichte in NaCl(100)



Elektronendichte-Verteilung nicht mehr kugelförmig, sondern deformiert

# Energiebilanz eines Ionenpaares

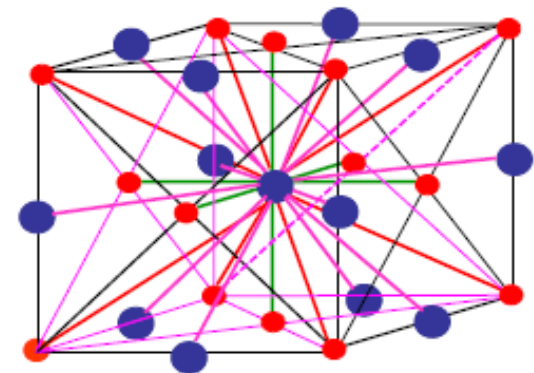
Energiebilanz einer NaCl-Bildung:		quantitativ:	E-Freisetz.
(i) <b>Ionisation Na</b>	E-Aufwand	$\text{Na} + 5,14 \text{ eV} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{e}^-$	- 5,14 eV
(ii) <b>Ionisation Cl</b>	E-Freisetzung	$\text{Cl} + \text{e}^- \rightarrow \text{Cl}^- + 3,71 \text{ eV}$	+ 3,71 eV
(iii) Bindung $\text{Na}^+$ an $\text{Cl}^-$	E-Freisetzung	$\text{Na}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{NaCl} + 7,9 \text{ eV}$	+ 7,9 eV
Bilanz: $\text{Na} + \text{Cl} \rightarrow \text{NaCl}$			<u>+ 6,47 eV</u>

Fazit: **hohe Bindungsstabilität** vgl. thermische Energie  $k_B T = 25 \text{ meV}$  bei 300 K  
 Photonen-Energie  $h\nu = 1,5 \cdot 3 \text{ eV}$  in VIS

## Energie im Ionenkristall:

- Anziehung der NN: 6 x (Abstand =  $a/2$ )
- Abstoßung der übernächsten Nachbarn 12 x, aber schwächer (Abstand =  $2^{1/2} a/2$ )
- Anziehung der über-über-nächsten Nachbarn 8 x, aber noch schwächer (Abstand =  $3^{1/2} a/2$ )

etc.



NaCl



# Bindungsenergie im Ionenkristall

Atompaare  $i,j$ :

**Elektrostatische Anziehung (& Abstoßung)**

van der Waals vernachlässigt, Beitrag nur etwa 1%

+ **Abstoßung der „harten Kugeln“  $i,j$**

potenzielle Energie:

$$U_{ij} = \pm q^2 / r_{ij}$$

( $4\pi\epsilon_0$  vernachlässigt  
d.h. CGS-Einheiten)

$$U_{ij} = \lambda \exp(-r_{ij}/\rho)$$

gesamte pot. Energie des Atoms  $i$ :

$$U_i = \sum_{j \neq i} U_{ij} = \sum_{j \neq i} \left( \lambda \exp(-r_{ij}/\rho) \pm \frac{q^2}{r_{ij}} \right)$$

totale Bindungsenergie des Kristalls:  
( $N$  = Anzahl der Atompaare)

$$U_{tot} = N \cdot U_i = N \cdot \sum_{j \neq i} \left( \lambda \exp(-r_{ij}/\rho) \pm \frac{q^2}{r_{ij}} \right)$$

( vgl. Lennart-Jones:  $U_{tot} = \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i} U(r_{ij}) = \frac{N}{2} \sum_{j \neq i} U(r_{ij})$   $N$  = Anz. Atome )

berücksichtige **Abstoßung** nur bei NN  
und definiere  $p_{ij}$  so, dass  $r_{ij} = p_{ij} R_{NN}$   
( siehe Lennard-Jones Potential )

$$U_i = z \cdot \lambda \exp\left(-\frac{R_{NN}}{\rho}\right) - \frac{q^2}{R_{NN}} \sum_j \frac{\pm 1}{p_{ij}}$$

↑  
 $z$ : Anzahl NN  
= 6 für NaCl

↑  
**Summation:**  
alternierend +, -

**$\equiv$  Madelung-Konstante  $\alpha$**

Gesamt-Energie:

$$U_{tot} = N \cdot U_i = N \left[ z \cdot \lambda \exp\left(-\frac{R_{NN}}{\rho}\right) - \frac{q^2}{R_{NN}} \cdot \alpha \right]$$

Struktur	$\alpha$
CsCl	1,762675
NaCl	1,747565
Zinkblende	1,6381

**Madelung-Konstante  $\alpha$**

1-dim: siehe z.B. Kittel, 3-dim: numerische Berechnung

**Gleichgewichtsabstand  $R_0$ :**

Bedingung  $dU_{tot}/dR_{NN} = 0$

$$\left. \frac{dU_{tot}}{dR_{NN}} \right|_{R_0} = -\frac{Nz\lambda}{\rho} \exp\left(-\frac{R_0}{\rho}\right) + \frac{N\alpha q^2}{R_0^2} = 0$$

$$z\lambda \exp\left(-\frac{R_0}{\rho}\right) = \frac{\alpha q^2 \rho}{R_0^2}$$



**Gesamt-Energie**

**beim Gleichgewichts-  
Abstand:**

$$U_{tot} = -\frac{N\alpha q^2}{R_0} \left(1 - \frac{\rho}{R_0}\right)$$

**Madelung-  
Energie**

typisch:  $\rho / R_0 \approx 0,1$

**Bindungsenergie  
pro Atompaar: 5 ... 8 eV**

meiste (I-VII)-Verbindungen haben NaCl-Struktur, obwohl  $\alpha_{CsCl} > \alpha_{NaCl}$

Ursache: in der CsCl-Struktur berühren sich die Anionen für  $r_{Kation} / r_{Anion} < 0,73$

d.h. dann keine weitere  $R_0$ -Reduzierung möglich. Beweis: evtl. Übungen

## I.1 Überblick

- I.1.1 Schema der Bindungstypen
- I.1.2 Elektronenkonfiguration der Elemente
- I.1.3 Eigenschaften & Konsequenzen der Bindung

## I.2 Van der Waals Bindung, Edelgaskristalle

Gruppe VIII

- I.2.1 Van-der-Waals-Wechselwirkung
- I.2.2 Lennard-Jones-Potential
- I.2.3 3-dim. v.d.Waals-Kristall

## I.3 Ionenkristalle

Verbindungen I-VII

- I.3.1 Energiebilanz des Ionenpaares
- I.3.2 Bindungsenergie im Kristall

## I.4 Kovalente Bindung

besonders Gruppe IV  
und  
Verbindungen III-V, II-VI  
(auch teilw. I-VII)

- I.4.1 Elektronenpaarbindung
- I.4.2 Kovalente Bindung im Festkörper
- I.4.3 Teil-ionischer Charakter

## I.5 Metallische Bindung

Gruppe I, II, III

- I.5.1 sp-Metalle
- I.5.2 Übergangsmetalle

## I.6 Wasserstoffbrückenbindung

## I.4 Kovalente Bindung

### I.4.1 Elektronenpaarbindung

- homöopolare Bindung der org. Chemie (C-C, O, N, H ...)
- **hohe Bindungsenergie:** mehrere eV ( $\approx$  ionische Bindung).

**Einfachster Fall:**  $\text{H}_2$ -Molekül: H – H

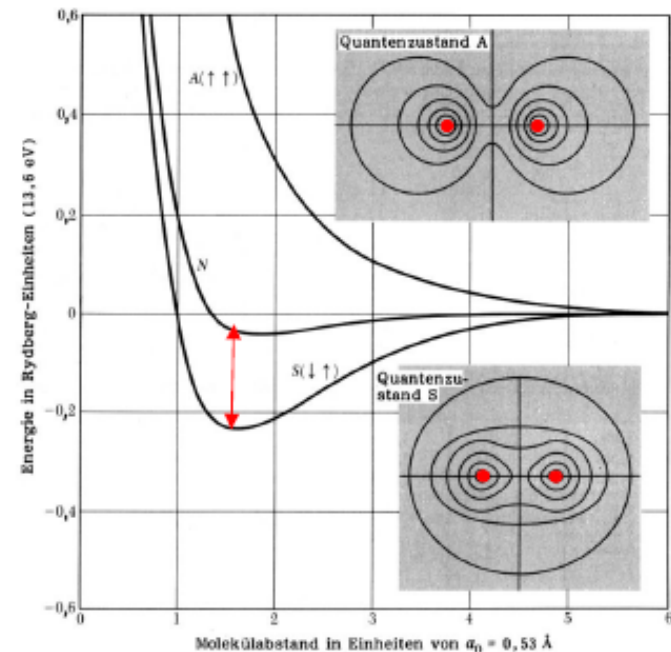
siehe: Vorlesung Moderne Physik I

- bei Annäherung der Atome:  
**Überlapp** der Elektronen



„**Chemisches Bild**“:

- nach dem **Pauli-Prinzip**:  
Überlapp ungünstig  
bei parallelen Spins  $\uparrow\uparrow$
- **bei antiparallelen Spins  $\uparrow\downarrow$** :  
Überlapp erlaubt  
**energetisch günstig**  
weil gemeinsames e-Paar  
= „**gefüllte Schale**“



„**Physikalisches Bild**“:

Moleküllwellenfunktionen werden aus den atomaren Wellenfunktionen gebildet:

**Molekülorbitale**

**LCAO** = linear combination of atomic orbitals

$$\psi_{\text{Mol.}} = \sum_i c_i \varphi_{\text{Atom}}$$

$$\text{Bsp.: } \psi_{\text{H}_2} \propto \varphi_{1s,A1} \pm \varphi_{1s,A2}$$

„+“: symmetrische (Orts-)Wellenfunktion

=> **bindender Zustand**

„-“: anti-symmetrische (Orts-)Wellenfunktion

=> **antibindender Zustand**

# Radiale Wellenfunktion der 4s und 3d Valenzelektronen in Nickel

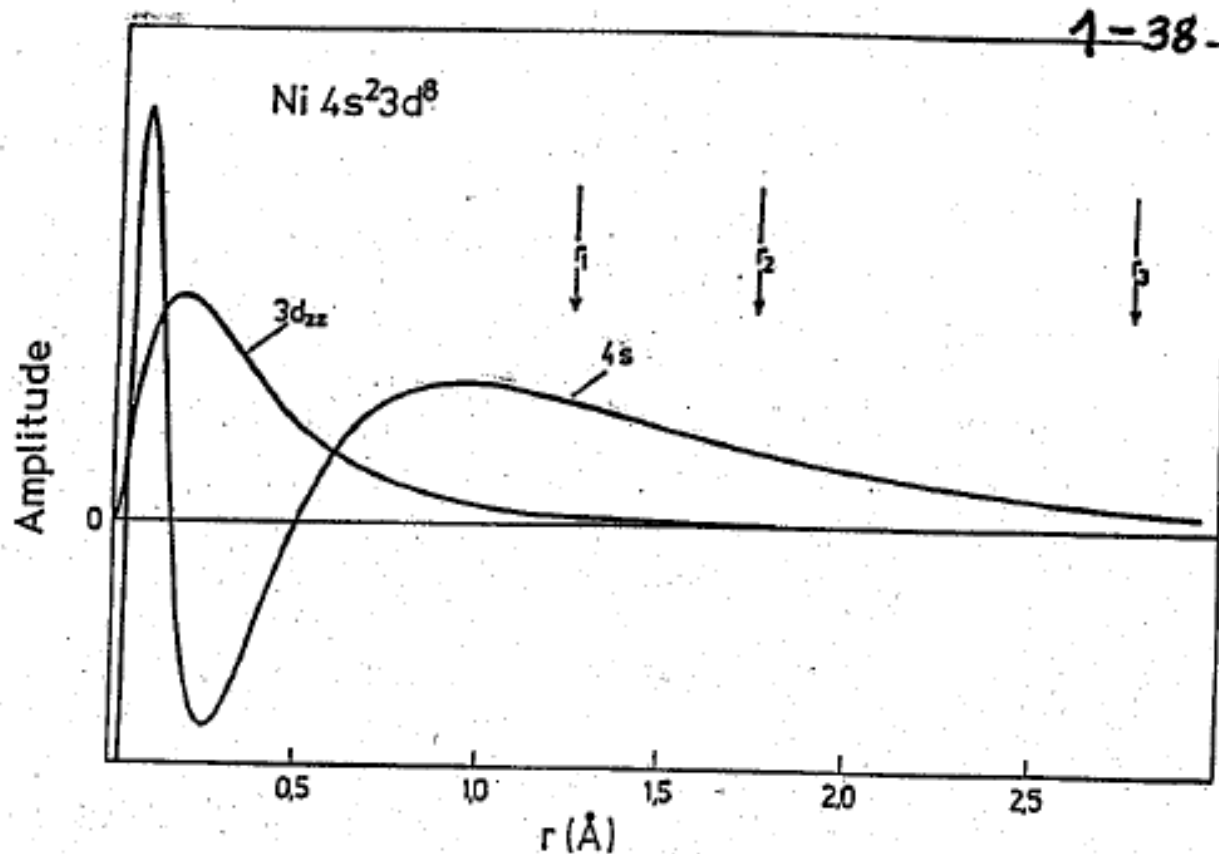


Abb. 1.8. Die Amplitude der 3d<sub>z<sup>2</sup></sub>-Wellenfunktion und der 4s-Wellenfunktion von Ni nach Walch u. Goddard [1.4]. Die Radien (halbe Distanzen) zu den nächsten, übernächsten und drittnächsten Nachbarn ( $r_1$ ,  $r_2$  und  $r_3$ ) sind zum Vergleich mit eingetragen



## I.4.2 Kovalente Bindung im Festkörper

kovalent gebundene FK  
Gruppe IV: Diamant, Si, Ge

Gruppe-IV-Elemente: 4 fehlende Elektronen zur vollen Schale

Realisierung voller Schale durch Elektronenpaarbindungen mit 4 Nachbarn  
=> 4 kovalente Bindungen

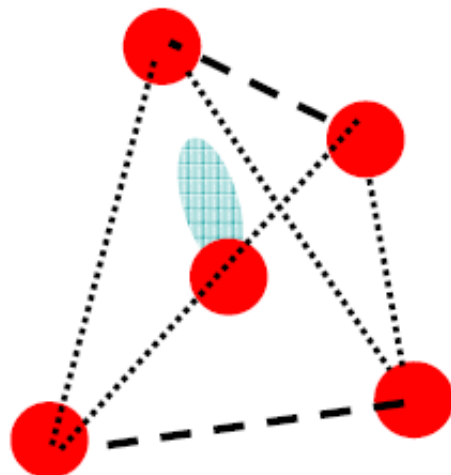
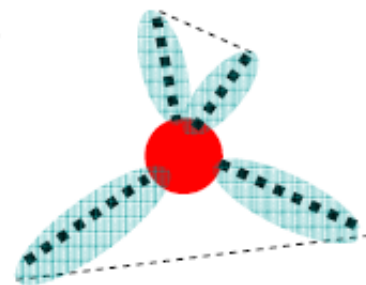
d.h. äquivalente Funktionen  
der 4 Valenzelektronen (VE)

ABER: im Atom sind die 4 VE  
nicht äquivalent:  $s^2p^2$

notwendig:  
„Umsortierung“ der VE  
=  $sp^3$ -Hybridisierung

↓  
tetraedisch  
angeordnete  
Orbitale

(Hybridisierung „kostet“ 4 eV)



### kovalente FK-Bindung:

Überlapp der Orbitale benachbarter Atome,  
**sehr stark gerichtete tetraedrische Bindung**

Raumfüllung gering: Diamant: 34%  
vgl. Kugelpackung (fcc, hcp): 74%.

## I.4.2 Kovalente Bindung im Festkörper

kovalent gebundene FK  
Gruppe IV: Diamant, Si, Ge

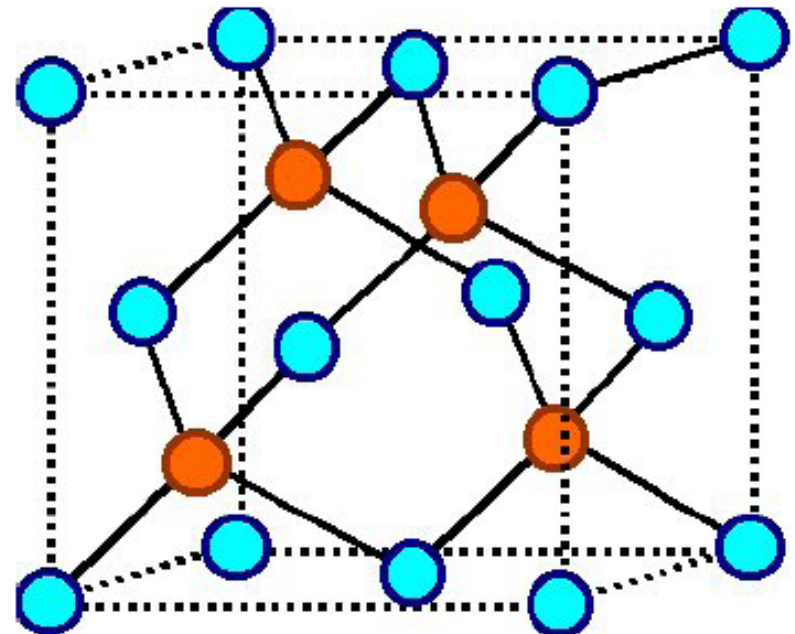
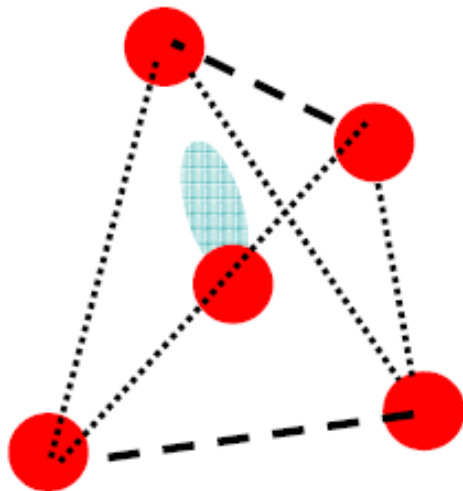
Gruppe-IV-Elemente: 4 fehlende Elektronen zur vollen Schale

Realisierung voller Schale durch Elektronenpaarbindungen mit 4 Nachbarn

=> 4 kovalente Bindungen

$sp^3$ -Hybridisierung

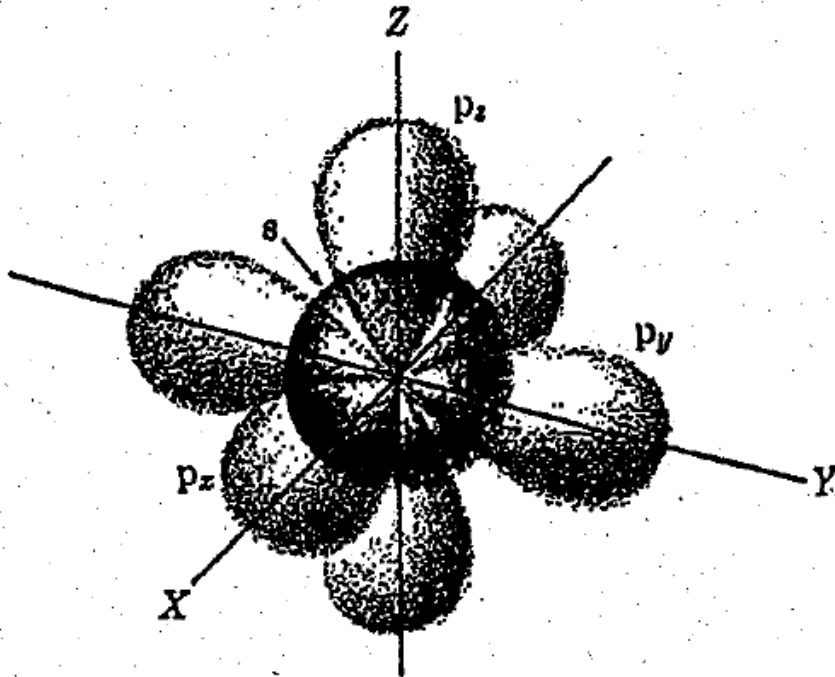
=> tetraedisch angeordnete Orbitale



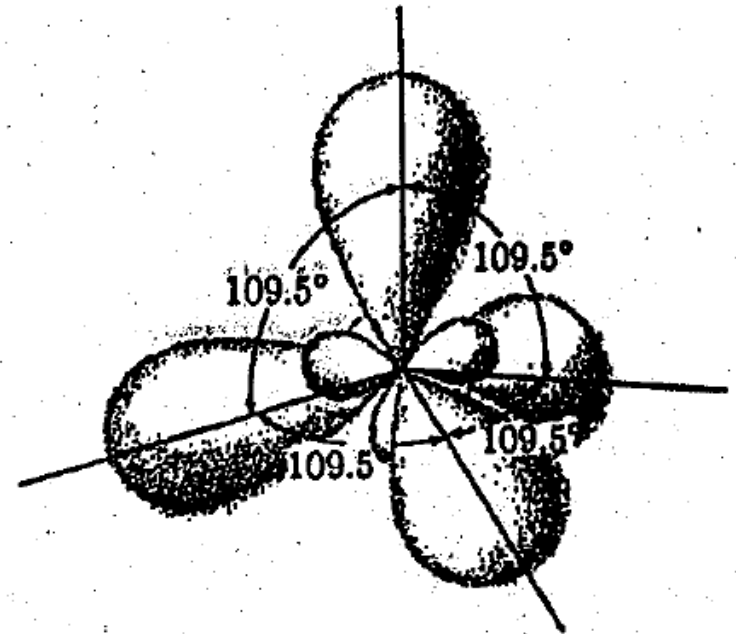
**kovalente FK-Bindung:**

Überlapp der Orbitale benachbarter Atome,  
**sehr stark gerichtete tetraedrische Bindung**

# $sp^3$ Hybridisierung

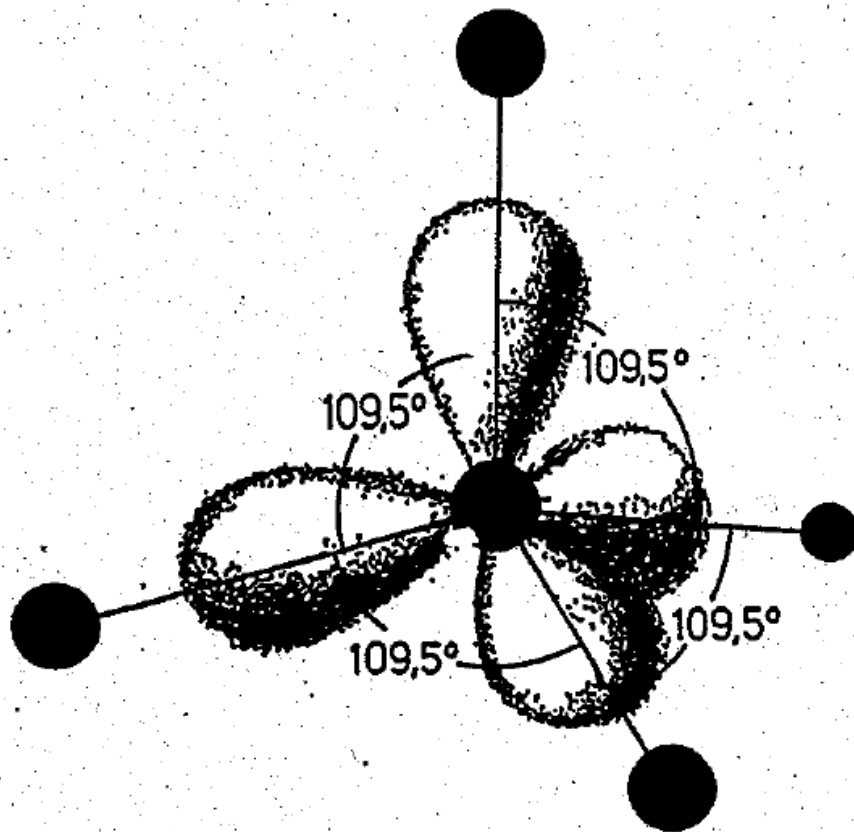


(a)  $s$ ,  $p_x$ ,  $p_y$ , and  $p_z$  wave functions



(b)  $sp^3$  hybridized wave functions

# $sp^3$ Hybridisierung



$$\psi_1 = \frac{1}{2}(s + p_x + p_y + p_z),$$

$$\psi_2 = \frac{1}{2}(s + p_x - p_y - p_z),$$

$$\psi_3 = \frac{1}{2}(s - p_x + p_y - p_z),$$

$$\psi_4 = \frac{1}{2}(s - p_x - p_y + p_z).$$

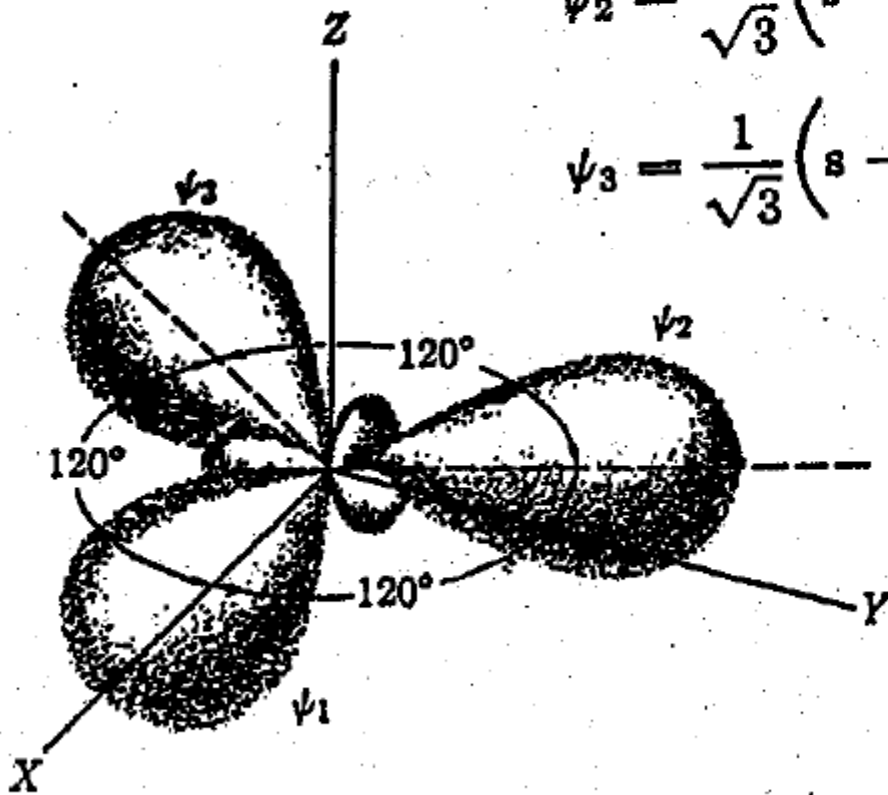
Abb. 1.4. Die tetraedrische Konfiguration nächster Nachbarn in den Gittern von C, Si, Ge und  $\alpha$ -Sn. Sie ist eine Folge der dadurch ermöglichten periodischen Anordnung im dreidimensionalen Raum und der Ausbildung von  $sp^3$ -Hybrid Orbitalen aus den Wellenfunktionen  $s$ ,  $p_x$ ,  $p_y$  und  $p_z$ .

# $sp^2$ Hybridisierung

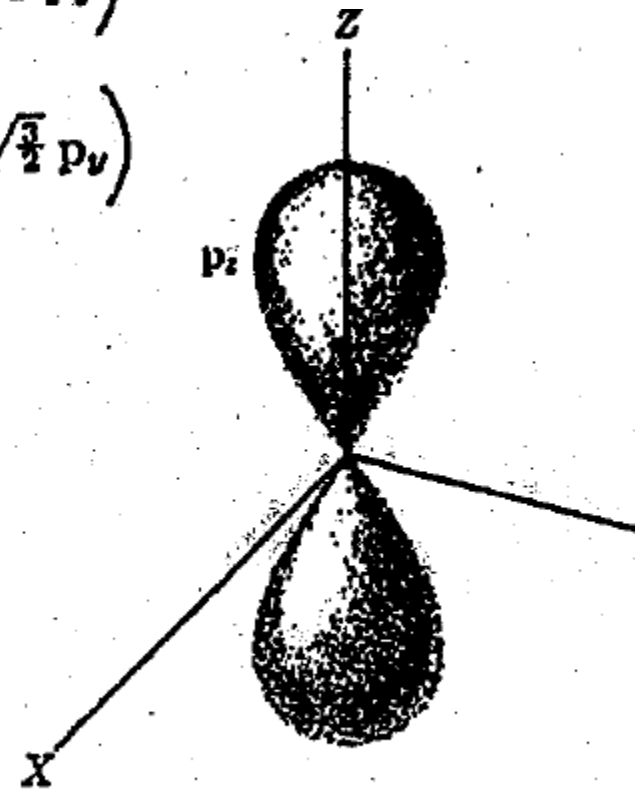
$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{3}} (s + \sqrt{2} p_z),$$

$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{3}} \left( s - \frac{1}{\sqrt{2}} p_x + \sqrt{\frac{3}{2}} p_y \right),$$

$$\psi_3 = \frac{1}{\sqrt{3}} \left( s - \frac{1}{\sqrt{2}} p_x - \sqrt{\frac{3}{2}} p_y \right)$$



(a)  $sp^2$  hybridized wave functions



(b)  $p_z$  wave function



# Beispiel für $sp^2$ Hybridisierung : Benzol

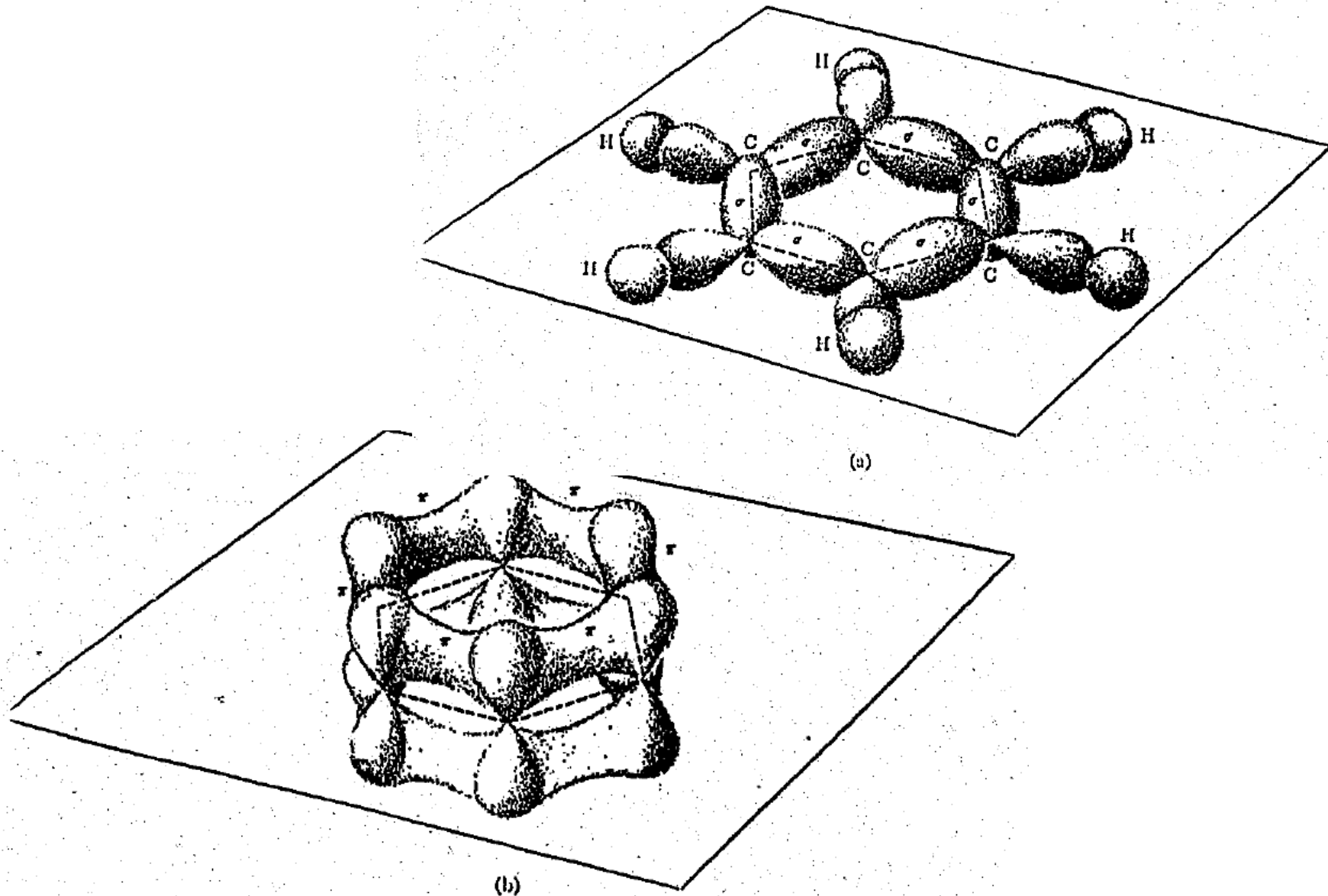


Fig. 5-28. Benzene molecular orbitals. (a) Localized  $\sigma$ -bonds; (b) unlocalized  $\pi$ -bonds.

## IV.4.3 Teil-ionischer Charakter

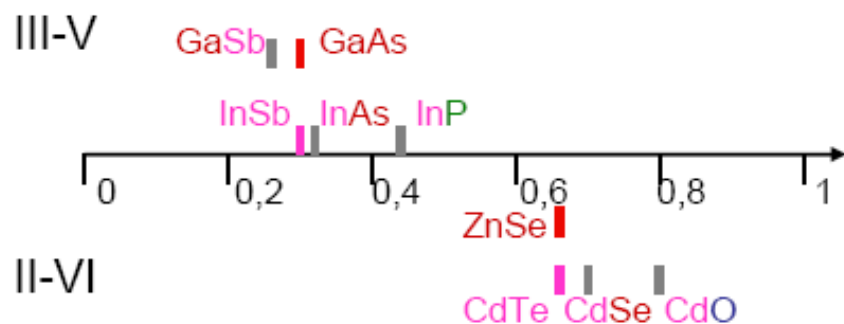
gradueller Übergang von kovalenter zu ionischer Bindung

	<b>B</b>	<b>C</b>	<b>N</b>	<b>O</b>	
2	2,0	2,5	3,0	3,5	
	<b>Al</b>	<b>Si</b>	<b>P</b>	<b>S</b>	
3	1,2	1,4	1,6	1,9	
	<b>Zn</b>	<b>Ga</b>	<b>Ge</b>	<b>As</b>	<b>Se</b>
4	0,9	1,1	1,3	1,5	1,8
	<b>Cd</b>	<b>In</b>	<b>Sn</b>	<b>Sb</b>	<b>Te</b>
5	0,8	1,0	1,1	1,3	1,5

Elektronegativität (nach Phillips)

= Trend zu e<sup>-</sup>-Einfang

Variation des ionischen Anteils  
bei III-V und II-VI:



Trend *innerhalb* III-V und II-VI:

ionischer Anteil um so höher,  
je größer das „Kation“ (Gr.III bzw. II),  
und je kleiner das „Anion“ (Gr.V bzw VI).

gemeinsames Elektronenpaar  
zunehmend in „Anion“-Nähe

# Grad des ionischen Charakters

**Tabelle 3.8:** Grad des ionischen Charakters der Bindung in binären Kristallen.

Nach J.C. Philips, *Bonds and Bands in Semiconductors*, Academic Press, 1973, Kap. 2

Kristall	Grad des ionischen Charakters	Kristall	Grad des ionischen Charakters
Si	0,00		
SiC	0,18	GaAs	0,31
Ge	0,00	GaSb	0,26
ZnO	0,62	AgCl	0,86
ZnS	0,62	AgBr	0,85
ZnSe	0,63	AgI	0,77
ZnTe	0,61		
		MgO	0,84
CdO	0,79	MgS	0,79
CdS	0,69	MgSe	0,79
CdSe	0,70		
CdTe	0,67	LiF	0,92
		NaCl	0,94
InP	0,42	RbF	0,96
InAs	0,36		
InSb	0,32		

**Tabelle 6:** Grad des ionischen Charakters einer Bindung in zweiwertigen Kristallen. Nach J. C. Phillips, Phys. Rev. Letters 22, 705 (1969); Physics Today 23, Febr. 1970, S. 23

Kristall	Grad des ionischen Charakters	Kristall	Grad des ionischen Charakters
Si	0,00		
SiC	0,18	CuCl	0,75
Ge	0,00	CuBr	0,74
ZnO	0,62	AgCl	0,86
ZnS	0,62	AgBr	0,85
ZnSe	0,63	AgI	0,77
ZnTe	0,61	MgO	0,84
CdO	0,79	MgS	0,79
CdS	0,69	MgSe	0,79
CdSe	0,70	LiF	0,92
CdTe	0,67	NaCl	0,94
InP	0,44	RbF	0,96
InAs	0,35		
InSb	0,32		
GaAs	0,32		
GaSb	0,26		

Man sieht NaCl als typischen Ionenkristall an, während SiC und GaAs<sup>21)</sup> als weitgehend kovalent gelten. Atome mit fast aufgefüllten Schalen (Na, Cl) gehen im allgemeinen ionische Bindungen ein, die Atome in den Spalten III, IV und V des Periodensystems tendieren zur kovalenten Bindung (In, C, Ge, Si, As). Die Stärke der kovalenten Bindung wird in Tabelle 7 angegeben.

# Bindungsenergien einiger monoatomarer kovalenter Festkörperkristalle

Tabelle 7: Bindungsenergien für eine einzelne kovalente Bindung zwischen gleichen Atomen. (Nach Pauling.)

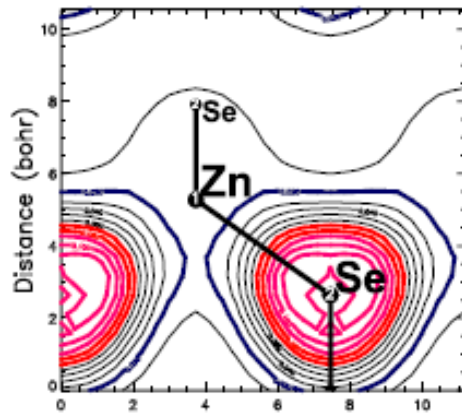
Bindungsenergie			Bindungsenergie		
Bindung	eV	kcal/Mol	Bindung	eV	kcal/Mol
H - H	4,5	104	P - P	2,2	51
C - C	3,6	83	O - O	1,4	33
Si - Si	1,8	42	Te - Te	1,4	33
Ge - Ge	1,6	38	Cl - Cl	2,5	58

# Elektronendichteverteilung

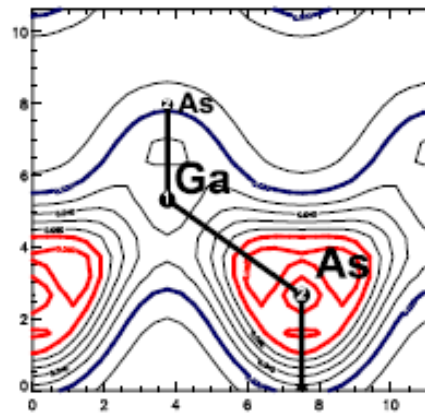
berechnete lokale Dichte  
der Bindungselektronen

Verschiebung des Dichtemaximums  
zum Anion hin  
ist Maß für Bindungspolarität

	B	C	N	O	
2	2,0	2,5	3,0	3,5	
3	Al	Si	P	S	
	1,2	1,4	1,6	1,9	
4	Zn	Ga	Ge	As	Se
	0,9	1,1	1,3	1,5	1,8
5	Cd	In	Sn	Sb	Te
	0,8	1,0	1,1	1,3	1,5

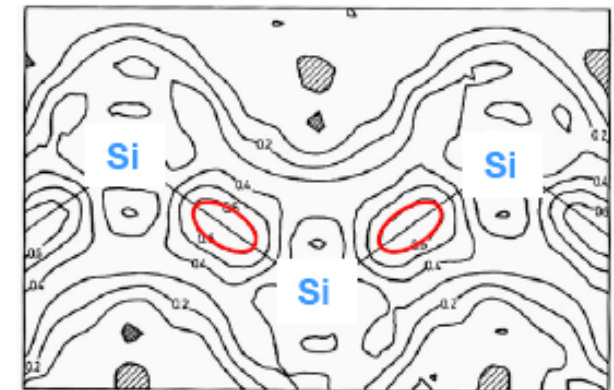


ZnSe



GaAs

ZnSe → GaAs  
abnehmende Bindungspolarität.



Si

kovalent  
symmetrische e-Dichte



## I.1 Überblick

- I.1.1 Schema der Bindungstypen
- I.1.2 Elektronenkonfiguration der Elemente
- I.1.3 Eigenschaften & Konsequenzen der Bindung

## I.2 Van der Waals Bindung, Edelgaskristalle

Gruppe VIII

- I.2.1 Van-der-Waals-Wechselwirkung
- I.2.2 Lennard-Jones-Potential
- I.2.3 3-dim. v.d.Waals-Kristall

## I.3 Ionenkristalle

Verbindungen I-VII

- I.3.1 Energiebilanz des Ionenpaares
- I.3.2 Bindungsenergie im Kristall

## I.4 Kovalente Bindung

besonders Gruppe IV  
und  
Verbindungen III-V, II-VI  
(auch teilw. I-VII)

- I.4.1 Elektronenpaarbindung
- I.4.2 Kovalente Bindung im Festkörper
- I.4.3 Teil-ionischer Charakter

## I.5 Metallische Bindung

Gruppe I, II, III

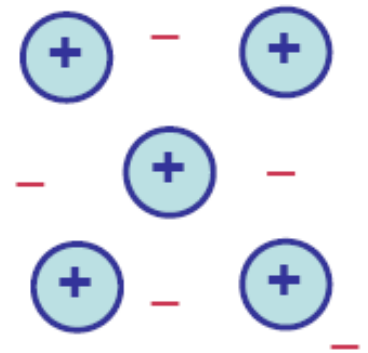
- I.5.1 sp-Metalle
- I.5.2 Übergangsmetalle

## I.6 Wasserstoffbrückenbindung

## I.5 Metallische Bindung

### I.5.1 sp-Metalle

Gruppe 1: Alkali	Li, Na, K, ...
Gruppe 2: Erdalkali	Be, Mg, Ca, .. Zn, Cd, Hg
Gruppe 3:	Al, Ga, In, ..



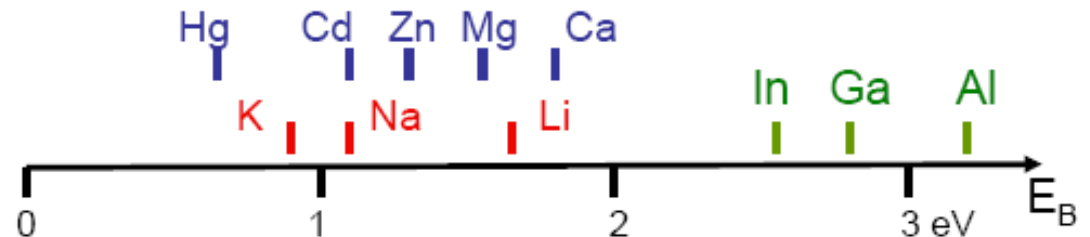
- „freie“  $e^-$  (1 bzw. 2 pro Atom), bilden „Elektronengas“  
=> Ionenrümpfe in  $e^-$ -See eingebettet

→ elektrische Leitfähigkeit, optisch: metallische Reflexion

- Energetisch eigentlich nicht stabil, wenn kin. E. der  $e^-$  berücksichtigt (klassisch)
- QM:  $e^-$  im Metall bilden ein Energieband (FK 1b)  
=> Absenkung der Energie

=> **Stabilität**

- relativ geringe  
Bindungsenergie:  $\approx$  eV



- große Atomabstände im Gitter  
(zur Reduzierung der kin. Energie der  $e^-$  und der Abstoßung zwischen Kernen)
- Gitter: bcc, fcc, hcp.
- Schmelzpkt.:  $< 300\text{K}$  bis  $> 1000\text{K}$

## I.5.2 Übergangsmetalle

Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni,  
Cu, Ag, Au, Pd, Pt, ....

- ebenfalls s- und p- Bindung = *Elektronensee*
- zusätzlich starke **kovalente Bindung**  
insbesondere **durch d-Elektronen** („d-Metalle“) = „Gerüst“
- **höhere Bindungsenergien als s,p-Metalle:**  $E_B \geq 3 \text{ eV}$
- sehr starke Bindung z.B. für Wolfram  $E_B = 8,6 \text{ eV}$   
Schmelzpunkt: 3695K
- d-Elektronen sehr wichtig für physikalische Eigenschaften

Magnetismus **wegen teilweise gefüllter d-Schale: Netto-magnetisches Moment**

Bsp. Ferromagnete	Fe	$T_{\text{Curie}} = 1043 \text{ K}$
	Co	$T_{\text{Curie}} = 1388 \text{ K}$
	Ni	$T_{\text{Curie}} = 627 \text{ K}$

Optik: **Farbeindruck z.B. Cu, Au**

Ursache: Absorption in Teilbereich des VIS  
durch Anregung von d-Elektronen  
d.h. unvollständige Reflexion

## I.1 Überblick

- I.1.1 Schema der Bindungstypen
- I.1.2 Elektronenkonfiguration der Elemente
- I.1.3 Eigenschaften & Konsequenzen der Bindung

## I.2 Van der Waals Bindung, Edelgaskristalle

Gruppe VIII

- I.2.1 Van-der-Waals-Wechselwirkung
- I.2.2 Lennard-Jones-Potential
- I.2.3 3-dim. v.d.Waals-Kristall

## I.3 Ionenkristalle

Verbindungen I-VII

- I.3.1 Energiebilanz des Ionenpaares
- I.3.2 Bindungsenergie im Kristall

## I.4 Kovalente Bindung

besonders Gruppe IV  
und  
Verbindungen III-V, II-VI  
(auch teilw. I-VII)

- I.4.1 Elektronenpaarbindung
- I.4.2 Kovalente Bindung im Festkörper
- I.4.3 Teil-ionischer Charakter

## I.5 Metallische Bindung

Gruppe I, II, III

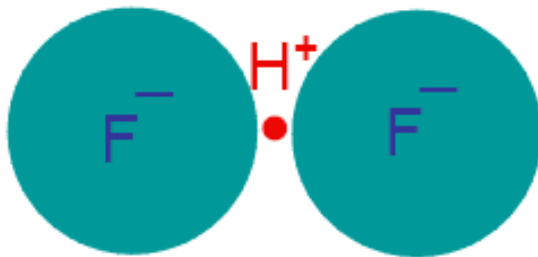
- I.5.1 sp-Metalle
- I.5.2 Übergangsmetalle

## I.6 Wasserstoffbrückenbindung

## IV.6 Wasserstoffbrückenbindung $\text{F} - \text{H} - \text{F}$ , $\text{O} - \text{H} - \text{O}$ , $\text{O} - \text{H} - \text{N}$ etc.

Bindung zwischen 2 stark elektronegativen Atomen

↓  
starke Tendenz zum  $e^-$ -Einfang    N,   O,   F  
Elektroneg.-Wert:    3,0   3,5   4,0



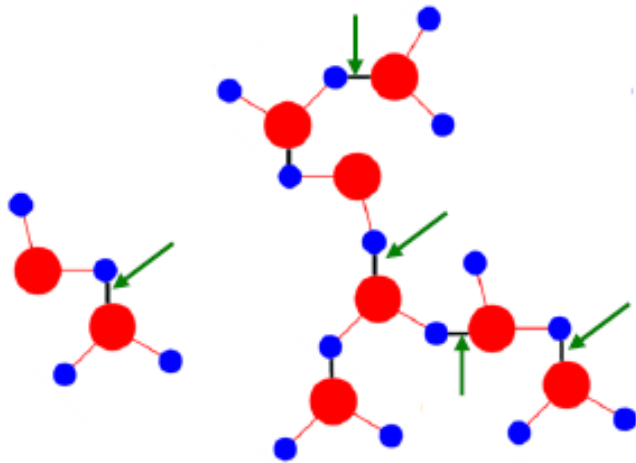
- H-Atom kann 2 Bindungspartner haben, obwohl selbst nur einwertig
- Bindungsenergie gering:  $\approx 0,1 \text{ eV}$  / H-Atom
- Bindung hat ionischen Charakter  
→ „nacktes“ Proton

extrem wichtig in *Biologie*: z.B. Doppelhelix in DNA

und mitverantwortlich für spezielle Eigenschaften des *Wassers*

(neben Dipolmoment): in Eis H-Brücken zwischen O-Atomen → Tetraeder

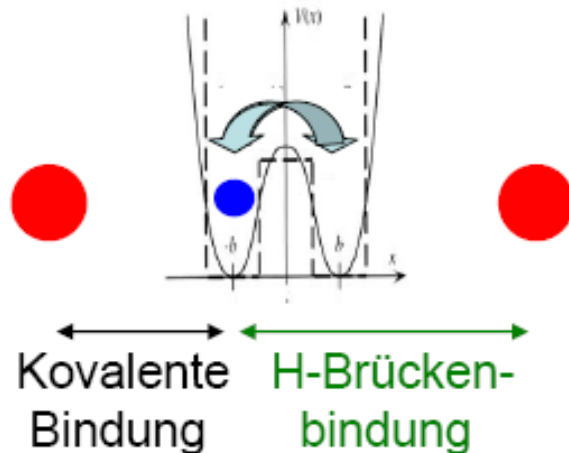
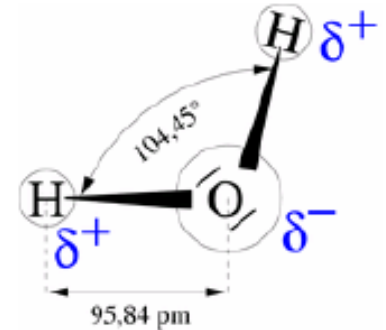
# Wasserstoffbrückenbindung in Wasser



„Vernetzung“ der Wassermoleküle durch Wasserstoffbrückenbindungen:

Hohe Polarität des Wassers führt zur Ausbildung der Wasserstoffbrücken

H-Atom ist an ein O-Atom kovalent gebunden, zu dem anderen durch die Wasserstoffbrücke

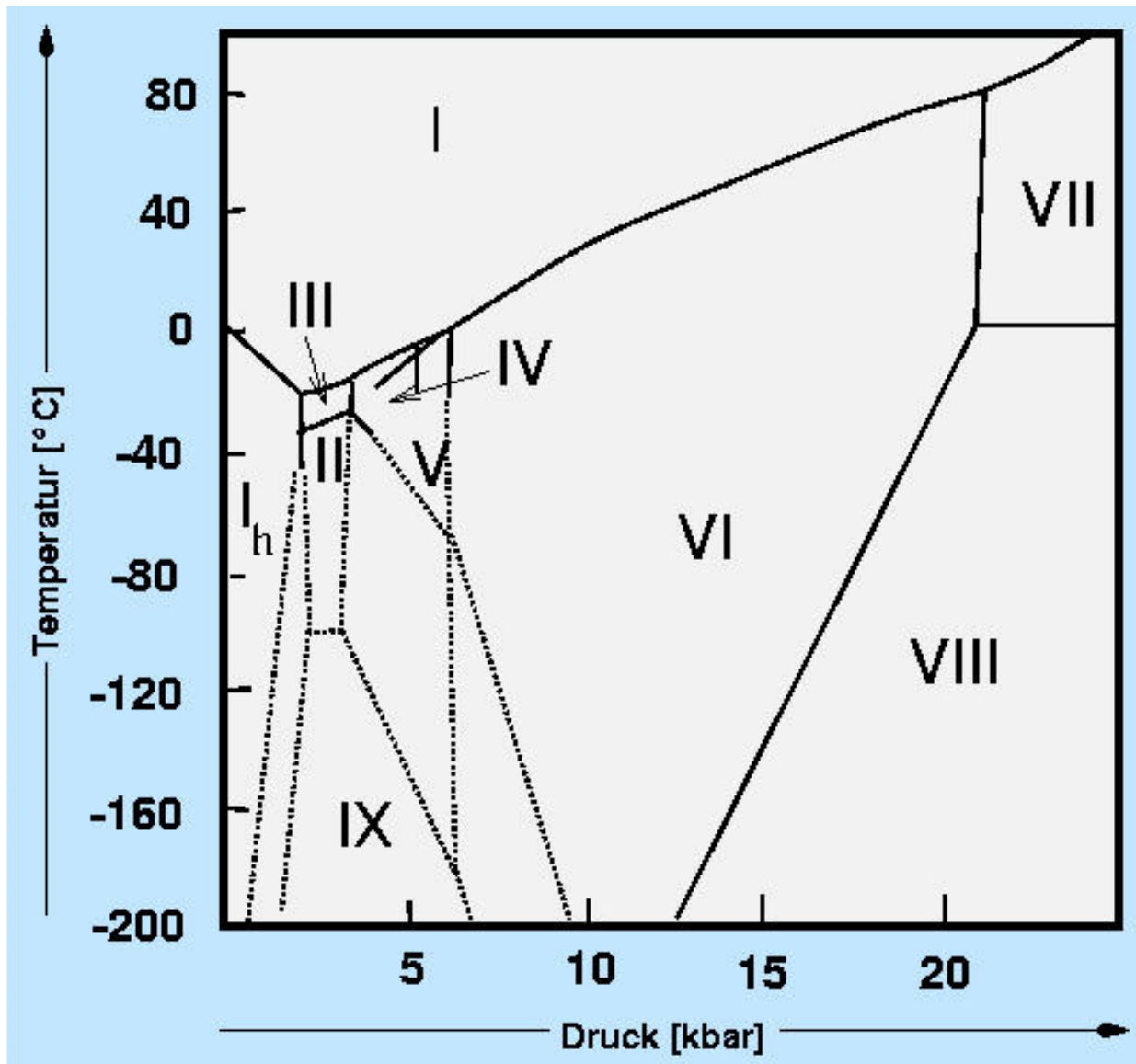


=> Äquivalente Bindungspartner, Potentialverlauf mit „Doppelmulde“, H-Atom (und damit der Bindungstyp) wechselt ständig zwischen den beiden O-Atomen

**Doppelmuldenpotential ist charakteristisch für die Wasserstoffbrückenbindung.**  
Die Eigenschaften des Wassers sind bei Weitem noch nicht endgültig erforscht.

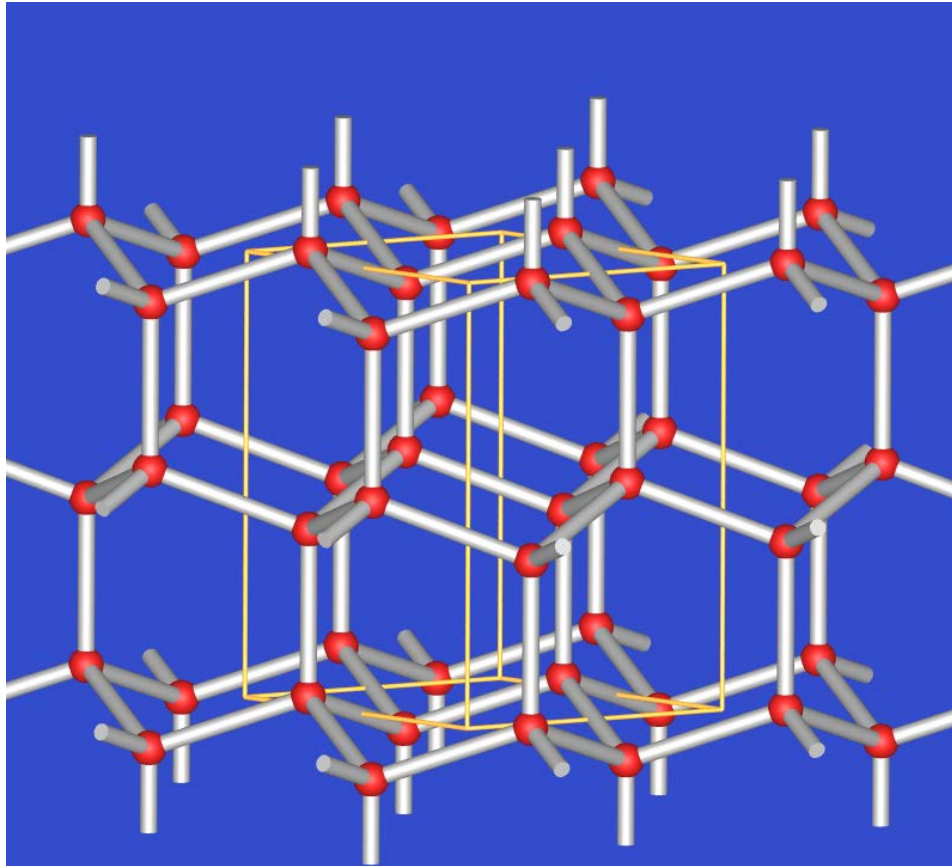


# Phasendiagramm von Eis

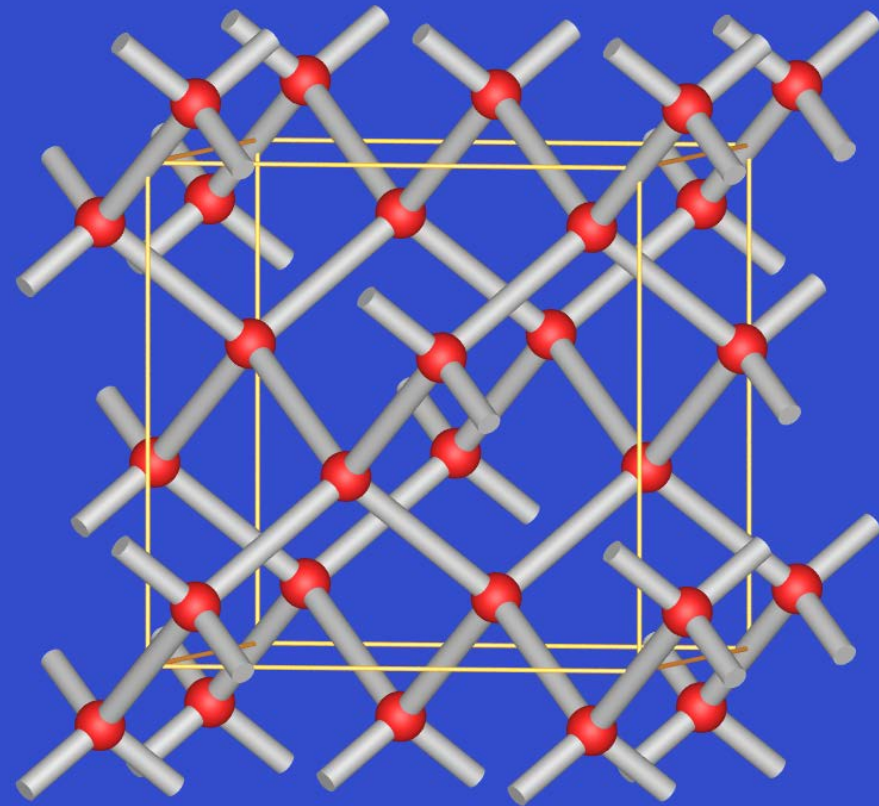


# Hexagonales und kubisches Eis

Hexagonal („normale“ Phase)

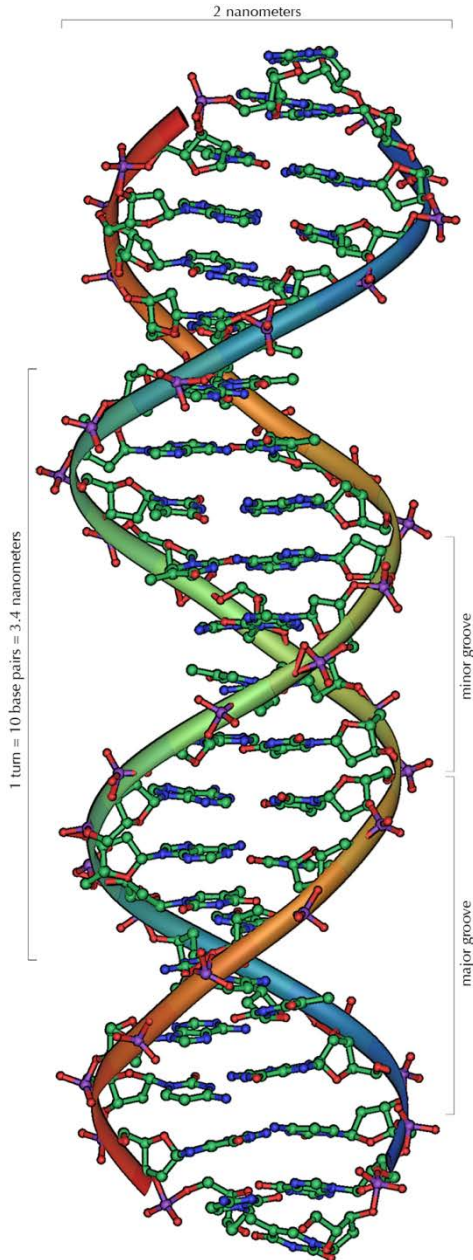


Kubisch (metastabil bei  $T > 153\text{ K}$ )



# DNA Röntgenstrukturanalyse

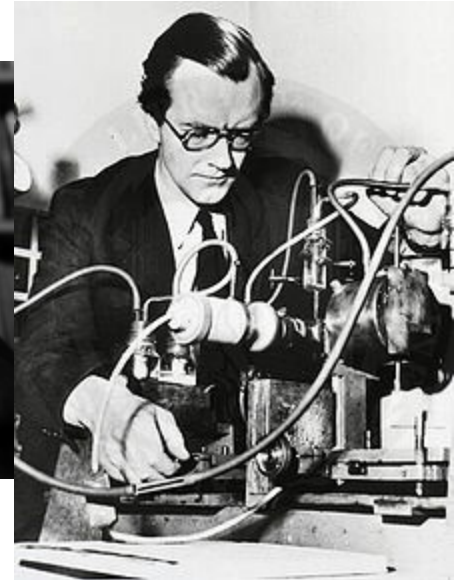
Nobelpreis für Medizin 1962



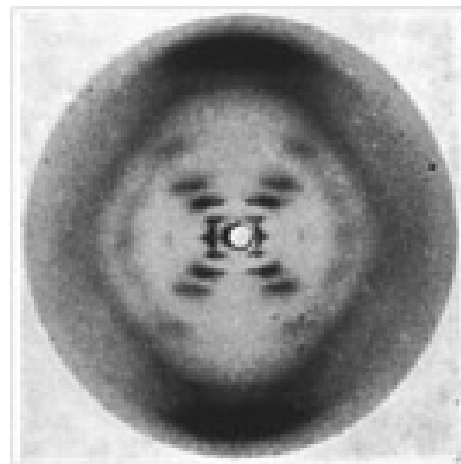
James Watson



Francis Crick



Maurice Wilkins



Röntgenbeugungsbild  
DNA Natriumsalz

Rosalind  
Franklin  
(1953)

