

Kartenübersicht Molekülphysik

#	Karte	Notizen
1	Skizzieren Sie die symmetrische und antisymmetrische Wellenfunktion eines homonuklearen zweiatomigen Moleküls. (anti/bindende Wellenfkt.)	
2	Welche Überlegungen führen zur MO- und VB-Näherung?	
3	Vergleiche Molekülorbitale und Valenzbindungsmodelle (Heitler London Näherung).	
4	Erläutere die Verbesserung des MO-Ansatzes.	
5	Warum ist He_2^+ stabil aber He_2 nicht?	
6	Warum ist das H_2 Molekül, nicht aber das He_2 Molekül stabil?	
7	Diskutieren Sie die Bindung im Na_2 Molekül.	
8	Diskutieren Sie die Bindung im Li_2 und CH_4 Molekül.	
9	Diskutiere die chemische Bindung im B_2 Modell.	
10	Molekülbindungsarten? (kovalente, ionische, Valenzbindung)	
11	Beschreiben sie die Elemente der Born-Openheimer Näherung.	
12	Beschreibe die Rotation zweiatomiger Moleküle.	
13	Vorteile Morse-Potential gegenüber harmonischem Potential.	
14	Wovon hängt die Intensität einer Spektrallinie ab?	
15	Diskutiere das Schwingungs-Rotations-Spektrum bei zweiatomigen Molekülen.	
16	Wovon hängt die Intensität bei einem elektronischen Übergang ab?	
17	Franck-Condon-Prinzip und Intensität des Schwingungsüberganges.	
18	Diskutiere den Aufbau eines H_2O Molekül.	
19	Diskutiere den Aufbau eines CH_4 Moleküls im Rahmen der Molekularorbitalnäherung.	
20	Beschreibe das NH_3 Molekül.	
21	Erklären Sie die Hybridisierung anhand des Benzol-Moleküls.	
22	Was sind die Normalkoordinaten bei der Beschreibung der Schwingungen mehratomiger Moleküle?	

Festkörperphysik

#	Karte	Notizen
23	Festkörperbindungsarten? (Diskutiere die metallische Bindung.)	
24	Graphit versus Diamant: Wodurch unterscheidet sich die chemische Bindung in diesen beiden Festkörpern?	
25	Unterschied zwischen fcc und hcp?	
26	Vergleiche bcc- und fcc-Gitter.	
27	Unterschied starres / zeitlich veränderliches Gitter.	
28	Definition und Vorteile des reziproken Gitters. Erkäre die Laue-Bedingung mit	
29	a) Ewaldschen Konstruktion b) Bragg-Reflexion	
30	Skizziere die Brillouinschen-Zonen eines Parallelogrammgitters.	
31	Skizziere die Brillouinsche Zone eines 2D hexagonalen Gitters.	
32	Strukturfaktor / Atomfaktor.	
33	Unterschiede im Strukturfaktor im einfachen kubischen und im bcc-Gitter?	
34	Was führt zum Auslöschen bestimmter Reflexe in einem bcc?	
35	Dispersionsrelation einer zweiatomigen linearen Kette. (Phononendispersion)	
36	Unterschied akustische und optische Phononen.	
37	Wodurch unterscheiden sich die Dispersionsrelationen für Phononen im primitiv kubischen Gitter und der CsCl Struktur (bcc kubisch raumzentriert.)?	
38	Zustandsdichte vom freien Elektronengases?	
39	Fermi-Verteilung für $T = 0\text{K}$ und bei endlichen Temperaturen.	
40	Entstehung elektronischer Bänder im Festkörper.	
41	Bildung elektronischer Bänder mit der Methode des "stark gebundenen" Elektrons. ("tight binding" Näherung)	
42	Wovon hängt die Breite von elektronischen Bändern ab?	
43	Wann ist ein Festkörper Leiter bzw. Nichtleiter?	

Skizzieren Sie die symmetrische und antisymmetrische Wellenfunktion eines homonuklearen zweiatomigen Moleküls. (anti/bindende Wellenfkt.)

1

Antwort

$$\Psi_s = \frac{1}{\sqrt{2+2S_{AB}}} (\Phi_A + \Phi_B)$$

$$\Psi_a = \frac{1}{\sqrt{2+2S_{AB}}} (\Phi_A - \Phi_B)$$

Mit "Überlappungssintegral": $S_{AB} = \text{Re} \int \Phi_A \Phi_B$

Wellenfunktion Kern A: $\Phi_A = \frac{1}{\sqrt{a_0^3}} e^{-\frac{r_A}{a_0}}$

Bohrscher Atomradius: a_0

Ψ_s führt zu bindenden, Ψ_a zu antibindenden Zustand

Welche Überlegungen führen zur MO- und VB-Näherung?

2

Antwort

Da das H_2 Molekül 2 Elektronen besitzt und man diese Wechselwirkung zwischen den Elektronen natürlich berücksichtigen muss, führt dies zu einer nicht mehr analytisch lösbarer Schrödinger-Gleichung. (Separierung der SG wie beim He^+ Molekül nicht mehr möglich) Man muss also Näherungsmethoden finden.

- Molekül-Orbital Näherung

Die Überlegung ist, dass das Molekül für Atomabstand $R \rightarrow \infty$ in 2 H Atome im 1s Zustand zerfällt. Man kann nun also einen Ansatz mit H 1s Wellenfunktionen machen und für das ganze Molekül einen Produktansatz aus 2 dieser Funktionen (für Atom A und Atom B) bilden.

$\Psi_{\vec{r}_1, \vec{r}_2} = \Psi_s(\vec{r}_1)\Psi_s(\vec{r}_2)$ symmetrisch bezüglich Vertauschung der Elektronen, aber aus dem Pauli Prinzip folgt, dass die Gesamtwellenfunktion antisymmetrisch sein muss, also muss es einen antisymmetrischen Spinanteil in der Gesamtwellenfunktion geben:

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{s}_1, \vec{s}_2) = \Psi_s(\vec{r}_1)\Psi_s(\vec{r}_2)(\chi^+(1)\chi^-(2) - \chi^+(2)\chi^-(1))$$

Wobei man schreiben kann: $\chi^+ = \alpha$, $\chi^- = \beta$ (wobei $\alpha(1)$: $m_s(1) = +\frac{1}{2}$, $\beta(1)$: $m_s(2) = -\frac{1}{2}$)

Wenn man nun die symmetrische Wellenfunktion $\Psi = \frac{1}{\sqrt{2+2S_{AB}}}(\Phi_A + \Phi_B)$ für die $\Psi_S(\vec{r}_1)\Psi_S(\vec{r}_2)$ einsetzt und die Abkürzungen $\Phi_A = a$ und $\Phi_B = b$ einführt bekommt man für den räumlichen Anteil: $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{2+2S_{AB}} [a(1) + b(1)] [a(2) + b(2)]$

- Valenzbindungs Näherung

Die VB-Näherung geht auch vom Molekülorbitalmodell aus. Im untersten Orbital können sich dabei 2 Elektronen mit entgegengesetzten Spin aufhalten. Der Ansatz ist:

$\Psi_1 = c_1\phi_A(1)\phi_B(2)$ was bedeutet, dass sich Elektron 1 an Kern A und Elektron 2 an Kern B befindet, aber wegen der Ununterscheidbarkeit kann auch $\Psi_2 = c_1\phi_A(2)\phi_B(1)$ eine Lösung sein (Elektron 2 an Kern A und umgekehrt), also bildet man eine Linearkombination: $\Psi_{S,A} = c[\phi_A(1)\phi_B(2) \pm \phi_A(2)\phi_B(1)]$

Vergleiche Molekülorbitale und Valenzbindungsmodelle (Heitler London Näherung).

3

Antwort

- Molekül-Orbital Näherung

Die Überlegung ist, dass das Molekül für Atomabstand $R \rightarrow \infty$ in 2 H Atome im 1s Zustand zerfällt. Man muss nun also einen Ansatz mit H 1s Wellenfunktionen machen und für das ganze Molekül einen Produktansatz aus 2 dieser Funktionen (für Atom A und Atom B) bilden.

Mit Beachtung des Pauli-Prinzips folgt dann: $\Psi_{\vec{r}_1, \vec{r}_2} = \frac{1}{2+2S_{AB}}[a(1) + b(1)][a(2) + b(2)]$

- Valenzbindungs Näherung

Bei der VB geht man von Molekülorbitalen aus, also setzt man direkt eine Wellenfunktion für 2 Elektronen an. Durch die Forderung, dass die Wellenfunktion entweder symmetrisch oder antisymmetrisch ist, folgt der Ansatz einer Linearkombination beider möglichen Lösungen. $\Psi_1 = c_1 \phi_A(1)\phi_B(2)$ und $\Psi_2 = c_1 \phi_A(2)\phi_B(1)$ zu

$$\Psi_{S,A} = c [\phi_A(1)\phi_B(2) \pm \phi_A(2)\phi_B(1)]$$

Wenn man die Klammern in der MO Gleichung ausmultipliziert, sieht man, dass im VB Ansatz die Terme, die beschreiben, dass sich beide Elektronen entweder an Kern A oder Kern B befinden, fehlen. Jetzt ist dieser Zusand zwar unwahrscheinlicher als die anderen Zustände, wird aber in der MO mit gleicher Stärke berücksichtigt. Die VB berücksichtigt dafür diese Terme gar nicht. Ansonsten sind die Näherungen gleich.

Erläutere die Verbesserung des MO-Ansatzes.

4

Antwort

Der ionische Zustand der Wellenfunktion $((a(1)a(2) + b(1)b(2))$, der in VB gar nicht und in MO mit gleicher Stärke wie die anderen Terme vorkommt, wird über einen Parameter $0 < \lambda < 1$ in die Wellenfunktion eingebaut.

$$\Psi = c[a(1)b(2) + a(2)b(1) + \lambda[a(1)a(2) + b(1)b(2)]]$$

Wenn man nun λ so variiert, dass man für jeden Kernabstand R eine minimale Gesamtenergie $E(R)$ erhält, bekommt man eine Bindungsenergie $\Delta E(R_e) = -4.02\text{eV}$, was schon sehr viel besser dem realen Wert entspricht. Man kann nun aber noch beachten, dass sich die Atomorbitale bei der Annäherung der [H] Atome verformen. Deshalb setzt man statt

$$\Psi_S = \frac{1}{\sqrt{2 + 2S_{AB}}}(\phi_A + \phi_B)$$

eine Linearkombination aus N atomaren Orbitalen ein:

$$\Psi = \sum_{i=1}^N c_i \phi_i$$

Als Molekülorbital kann man dann entweder einen MO Ansatz

$$\Psi = \Psi_1 \Psi_2$$

oder einen VB Ansatz wählen

$$\Psi = \sum_{i,k} c_i \phi_i(1) c_k \phi_k(2)$$

In beiden Fällen versucht man dann durch variieren der Koeffizienten die Gesamtenergie für jeden Kernabstand zu minimieren. Mit diesem Ansatz kommt man experimentellen Wert dann bereits sehr nahe.

Warum ist He_2^+ stabil aber He_2 nicht?

5*Antwort*

Beim He_2 werden die $2e$ im $1s\sigma_g$ Orbital (bindend) praktisch komplett durch die zwei e^- im antibindenden $1s\sigma_u$ Orbital kompensiert. Es gibt aber He_2^* bei dem ein e^- im $1s\sigma_u$ angeregt wird. Dieses ist wieder stabil.

Beim He_2^+ fehlt ein e^- und es kann deshalb zu keiner totalen Kompensation der Bindung kommen und damit ist es auch stabil.

Warum ist das H_2 Molekül, nicht aber das He_2 Molekül stabil?

6

Antwort

Das He Molekül besitzt $2e$ im $1s\sigma_g$ Orbit.
Beim He_2 hat man aber $2e$ im $1s\sigma_g$ und $2e$ im $1s\sigma_u$.
Diese kompensieren sich und das Molekül ist, im Gegensatz zu H_2 , nicht stabil.

Diskutieren Sie die Bindung im Na_2 Molekül.

7

Antwort

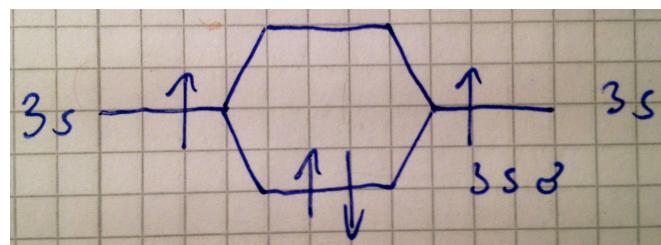


Abbildung 1: $\text{Na}_2 : [K][K](2s\sigma_g)^2(2s\sigma_u)^2(2\sigma\pi_u)^6(2\sigma\pi_g)^6(3s\sigma_g)^2$

Diskutieren Sie die Bindung im Li_2 und CH_4 Molekül.

8

Antwort

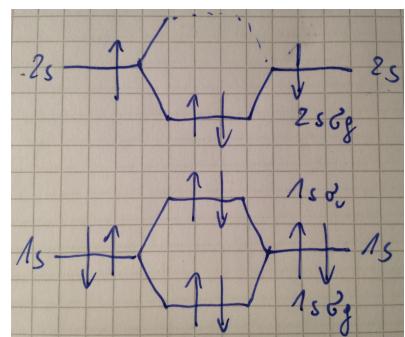


Abbildung 2: $\text{Li}_2 : [K][K](1s\sigma_g)^2(1s\sigma_u)^2(2s\sigma_g)^2$

Diskutiere die chemische Bindung im B_2 Modell.

9

Antwort

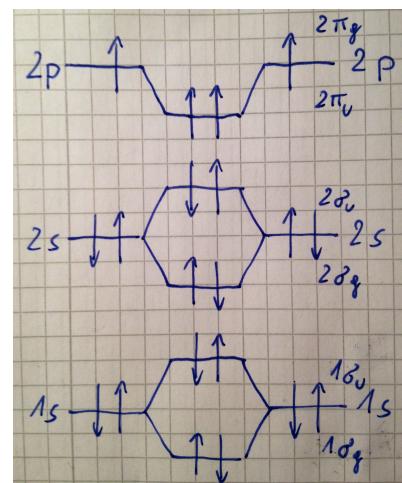


Abbildung 3: $B_2 : [K][K](2s\sigma_g)^2(2s\sigma_u)^2(2p\pi_u)^2$

Molekülbindungsarten? (kovalente, ionische, Valenzbindung)

10

Antwort

- Kovalente Bindung

Erfolgt durch den Austausch gemeinsamer Elektronen zwischen den 2 Atomen und führt zu einer Umordnung der Elektronendichteverteilung.

Coulomb Wechselwirkung,

Austausch Wechselwirkung,

nur bei Kernabständen $R < r_1 + r_2$

- Ionenbindung

Bindung zwischen negativen und positiven Ionen. Sie tritt auf, wenn es durch Elektronenaustausch zu einer erhöhten Elektronendichte in Atom A und einer geringeren an Atom B kommt.

Fällt mit $\frac{1}{R}$ ab, also langreichweitig.

- Wasserstoff-Brücken Bindung

Anziehung zwischen 2 Atomen durch ein H^+ Ion.

Das Proton polarisiert die beiden Atome und dies führt zu einer anziehenden Kraft.

- Van der Waals Bindung

Zwischen 2 neutralen polarisierbaren Atomen.

Es bildet sich ein Dipol und dies führt zu einer schwachen und kurzreichweiten Bindung.

$$\frac{1}{R^6}$$

Beschreiben sie die Elemente der Born-Openheimer Näherung.

11

Antwort

Näherung zur Berücksichtigung nicht starrer Moleküle.

Wegen der viel größeren Masse der Kerne läuft deren Bewegung viel langsamer als die der Elektronen ab. Die Elektronen können sich praktisch instantan auf den Kernanstand einstellen.

Weiters hängt die Elektronenenergie zwar von R ab, wird aber durch die Bewegung des Kerns kaum beeinflusst.

Die Wellenfunktion lässt sich dadurch als Produkt aus Kern- und Elektronenwellenfunktion schreiben.

Beim Einsetzen in die SG erhält man dann die Gleichung für die elektronische Wellenfunktion des starren Moleküls und eine Gleichung für die Bewegung des Kerns in einem Potential.

Diese Näherung ist nur für schwere Moleküle im Grundzustand geeignet.

Beschreibe die Rotation zweiatomiger Moleküle.

12

Antwort

Quasiklassischer Ansatz: Rotation um Achse durch den Schwerpunkt.
 Bei Massen M_1, M_2 und Winkelgeschwindigkeit ω ist die Rotationsenergie

$$E_{rot} = \frac{1}{2} I \omega^2 = \frac{\vec{J}^2}{2I}$$

mit
 $|\vec{J}| = I\omega$
 $I = M_1 R_1^2 + M_2 R_2^2 = MR^2$
 wobei
 $M = \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2}$ „reduzierte Masse“
 und
 $|\vec{J}^2| = J(J+1)\hbar^2$ aus QM,
 erhält man beim Gleichgewichtsabstand $R = R_e$

$$E_{rot} = \frac{J(J+1)\hbar^2}{2MR_e^2}$$

Es kann damit nur diskrete Abstände der Rotationsenergieniveaus geben:

$$\Delta E_{rot} = E_{rot}(J+1) - E_{rot}(J) = \frac{(J+1)\hbar^2}{I}$$

Vorteile Morse-Potential gegenüber harmonischem Potential.

13

Antwort

- harmonisches Potential

Das harmonische Potential beschreibt mit seiner Parabelform zwar gut das Potential eines rotierenden Moleküls in der Nähe des Gleichgewichtabstandes $R = R_e$, aber für höhere Energien ist die Näherung nicht besonders gut, da das harmonische Potential für $R \rightarrow \infty$ gegen $E \rightarrow \infty$ strebt, obwohl es eigentlich gegen die Dissoziationsenergie E_D konvergieren sollte.

- Morse-Potential

Das Morse-Potential ist besser, da es näher am wirklichen Potential liegt und darüber hinaus, noch immer analytisch lösbar ist. Es konvergiert auch wirklich gegen E_D und besitzt ein Minimum bei $R = R_e$

$$E_{pot}(R) = E_D[1 - e^{-a(R-R_e)}]^2$$

Wovon hängt die Intensität einer Spektrallinie ab?

14*Antwort*

Die Intensität hängt von der Übergangswahrscheinlichkeit ab.

Je höher die Wahrscheinlichkeit, desto intensiver die Linien.

Intensität \propto Übergangswahrscheinlichkeit $\propto |M_{ij}|^2$ „Übergangsmatrixelement“

Diskutiere das Schwingungs-Rotations-Spektrum bei zweiatomigen Molekülen.

15

Antwort

Übergänge zwischen Schwingungs-Rotations Niveaus (v_i, \vec{J}_i) und (v_j, \vec{J}_j) innerhalb des selben elektronischen Zustandes bilden für $v_i \neq v_j$ das Schwingungs-Rotations Spektrum, das im infraroten Spektralbereich liegt (bei $v_i = v_j$ nur Rotationsspektrum im Mikrowellenbereich)

Wovon hängt die Intensität bei einem elektronischen Übergang ab?

16

Antwort

Da die Übergangswahrscheinlichkeit $\propto |\vec{M}_{ik}|^2$ ist, ist die Intensität $I \propto |\vec{M}_{ik}^{el}|^2 FC(v_i, v_k) HL(J_i, J_k)$. Wobei die einzelnen Faktoren folgendes sind:

- Der elektronische Anteil $|\vec{M}_{ik}|^2$ der die Wahrscheinlichkeit für einen Elektronenübergang von $|i\rangle$ nach $|k\rangle$ angibt. Dieser Teil hängt vom Überlapp der elektronischen Wellenfunktion ab.

- Der Frank-Condon-Faktor

$$FC(v_i, v_j) = \left| \int \psi_{vib}(v_i) \psi_{vib}(v_k) dR \right|^2$$

der gleich dem Absolutquadrat des Überlapps der Schwingungswellenfunktionen im oberen und unteren Zustand ist.

- Der Hönl-London-Faktor

$$HL(J_i, J_k) = \left| \int Y_{J_i}^{M_i} Y_{J_k}^{M_k} \vec{p} \sin(\theta) d\theta d\phi \right|^2$$

der gleich dem Absolutquadrat des Überlapps der Rotationswellenfunktionen im oberen und unteren Zustand ist.

Bem.: Nur wenn keiner der Faktoren 0 ist kann ein elektronischer Überlapp stattfinden.

Franck-Condon-Prinzip und Intensität des Schwingungsüberganges.

17

Antwort

Die Absorption/Emission eines Photons und damit ein Übergang zwischen Zuständen passiert in einer Zeit, die klein ist gegenüber der Schwingungsdauer der Kerne. Dadurch erfolgt der Übergang im Energie/Kernabstand Diagramm senkrecht. Nun ist die Wahrscheinlichkeit für einen Übergang abhängig vom Franck-Condon-Faktor:

$$FC(v_i, v_j) = \left| \int \Psi_{vib}(v_i) \Psi_{vib}(v_j) dR \right|^2$$

Wenn jetzt die Potentialkurven im oberen und unteren Zustand ähnlich sind und die Minima bei gleichen Kernabstand liegen, sind Übergänge $\Delta v = v' - v'' = 0$ am wahrscheinlichsten. Sind aber die Potentialkurven zu einander verschoben sind Übergänge $\Delta v \neq 0$ am wahrscheinlichsten und haben damit die größte Intensität. Je größer die Verschiebung zwischen den Potentialkurven desto größer werden die wahrscheinlichsten Δv .

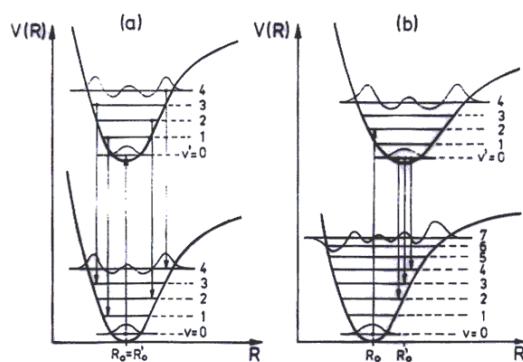


Abbildung 4: Franck-Condon-Prinzip

Diskutiere den Aufbau eines H_2O Molekül.

18

Antwort

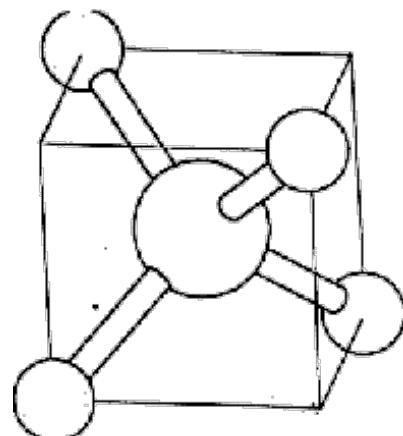
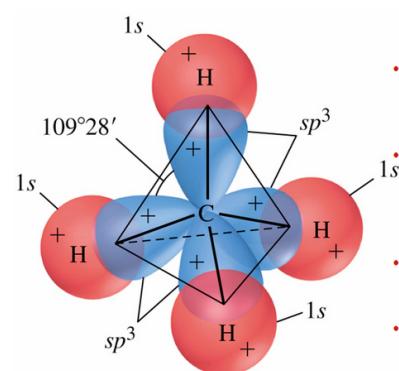
Beim Wassermolekül stehen folgende Orbitale für Bindungen zur Verfügung:
 $2 \times \text{H} = 1s$
 $1 \times \text{O} = [K]2s^22p_x^12p_y^12p_z^2$
Wenn man nun den Ansatz mit Spin macht, dass bei 2 der O -Orbitale (z.B.: p_x, p_y) sich ein H Atom bindet, kommt man auf einen Bindungswinkel von 90° . Experimente zeigen aber einen Bindungswinkel von 105° . Also kann dieses einfache Modell nicht ganz korrekt sein.

Die Erklärung ist, dass sich die Elektronenhüllen der Atome bei der Bindung verformen und es dadurch zu einer veränderten Ladungsverteilung und einem größeren Überlapp der Wellenfunktionen kommt. Es bilden sich sogenannte Hybridorbitale für die die Bindungsenergie zwischen H und O maximal und die Gesamtenergie minimal wird. Dieser Ansatz erklärt auch den Bindungswinkel von 105° .

Diskutiere den Aufbau eines CH_4 Moleküls im Rahmen der Molekularorbitalnäherung.

19

Antwort

Abbildung 5: CH_4 Abbildung 6: CH_4

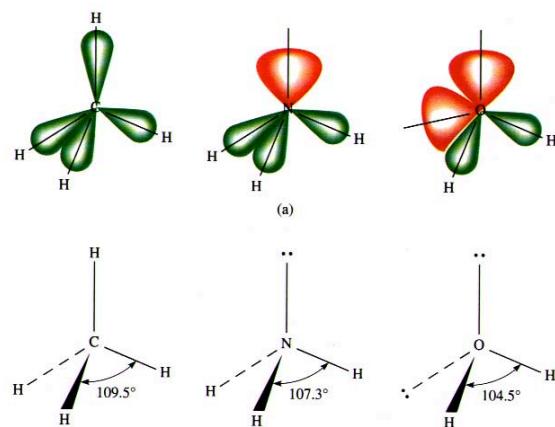
Beschreibe das NH_3 Molekül.

20

Antwort

Das N Atom hat 3 ungepaarte $2p$ Elektronen in den $3 p$ Orbitalen (p_x, p_y, p_z). Also sollte sich eigentlich mit den $1s$ Orbitalen der H Atome ein Bindungswinkel von 90° ergeben. Wie auch bei H_2O wird aber der Winkel durch Hybritisierung vergrößert. (107.8°). Die Struktur des Moleküls entspricht einer dreiseitigen Pyramide.

Die potentielle Energie als Funktion der Höhe h hat ein Maximum bei $h = 0$ und jeweils ein Minimum bei $h = \pm h_0$. Damit kann sich das N Atom entweder oberhalb oder unterhalb der Ebene befinden. Da diese Konfigurationen aber äquivalent sind, sind sie ununterscheidbar.

Abbildung 7: NH_3

Erklären Sie die Hybridisierung anhand des Benzol-Molekül.

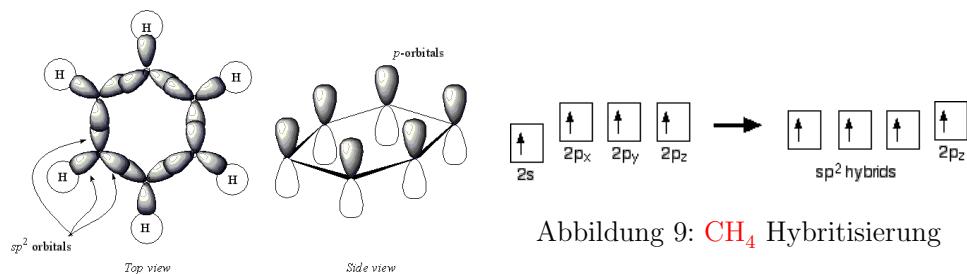
21

Antwort

Aus Experimenten kennt man den Aufbau des Benzol C_6H_6 Moleküls. Es bildet ein planares Molekül wobei die C Atome ein Sechseck bilden, an je ein H Atom gebunden ist.

Der Winkel zwischen den C Atomen ist 120° , dies weist auf eine sp^2 Hybridisierung der Elektronen der C Atome hin.

Man hat dabei also sp^2 Bindungen zwischen C–C und C–H aber auch delokalisierte π -Orbitale, die sich über den ganzen C Ring erstrecken.

Abbildung 9: CH_4 HybritisierungAbbildung 8: CH_4

Was sind die Normalkoordinaten bei der Beschreibung der Schwingungen mehratomiger Moleküle?

22

Antwort

Koordinaten Q , die Schwingungen in einem mehratomigen Molekül beschreiben ohne den Schwerpunkt zu verändern.

Sie beschreiben den Abstand vom Gleichgewichtsabstand.

Definition über potentielle Energie:

$$U = \frac{1}{2} \sum_i \lambda_i Q_i$$

Festkörperbindungsarten? (Diskutiere die metallische Bindung.)

23

Antwort

Bei der metallischen Bindung sind die Wellenfunktionen im Vergleich zum Atomabstand sehr ausgedehnt ($\Psi > R$). Es bilden sich Valenzbänder die nicht vollständig besetzt sind und es bilden sich quasi frei bewegliche Elektronen im Gitter. Diese führen zur guten Leitfähigkeit von Metallen. Dieses partiell gefüllte Valenzband kann auf verschiedene Arten entstehen:

- kovalente Bindung
- metallische Bindung
- Alkalimetalle: s-Band nur 1/2 gefüllt. z.B.: Li, Na, K, Rb, ...
- Erdalkalimetalle: s-Band gefüllt. Es bildet sich wegen der Überlappung der s-Bänder mit den p-Bändern praktisch nur ein sp-Band
- Übergangsmetalle: sp Zustände bilden wieder ein gemeinsames Band (breit \Rightarrow Leitfähigkeit) weiters noch d-Band (schmal, kovalente Anteile an der Bindung)
- Ionenbindung
- Wasserstoffbrückenbindung
- Van der Waals Bindung

Graphit versus Diamant: Wodurch unterscheidet sich die chemische Bindung in diesen beiden Festkörpern?

24

Antwort

Beide bestehen aus reinem Kohlenstoff(sofern man mögliche Verunreinigungen vernachlässigt).

- Die Struktur des Diamanten besteht aus 2 sich durchdringende kubisch flächenzentrierte (fcc) Gitter, wobei jedes C Atom mit 4 Nachbarn kovalent gebunden ist. Es ist damit das härteste Mineral.
- Beim Graphit besteht die Kristallstruktur aus hexagonalen Gittern (hexagonal dichteste Kugelpackung, hcp). Die Atome sind in den Ebenen kovalent gebunden, wobei sich eine sp^2 Hybritisierung ergibt. Diese Bindung ist, im Gegensatz zur Bindung zwischen den Ebenen sehr stark. Damit ergibt sich eine große Richtungsabhängigkeit der Härte des Graphits.

Unterschied zwischen fcc und hcp?

25

Antwort

Fcc und hcp haben beide einen Verpackungsfaktor von 0,74, bestehen aus dicht gepackten Ebenen von Atomen und haben eine Koordinationszahl von 12. Der Unterschied zwischen der fcc und hcp ist die Stapelfolge.

Ausgehend von einer Kugel in einer dichtest gepackten Schicht A (diese eine Kugel berührt jeweils sechs andere Kugeln in der Ebene), kann diese Schicht entweder die Grundfläche einer hcp-Struktur sein, oder die diagonale Ebene der fcc-Struktur. In folgender Grafik ist veranschaulicht, warum dass fcc- und hcp-Gitter aufgrund ihrer Stapelfolgen (A, B und C sind jeweils dichtest gepackte Schichten) herausstechen

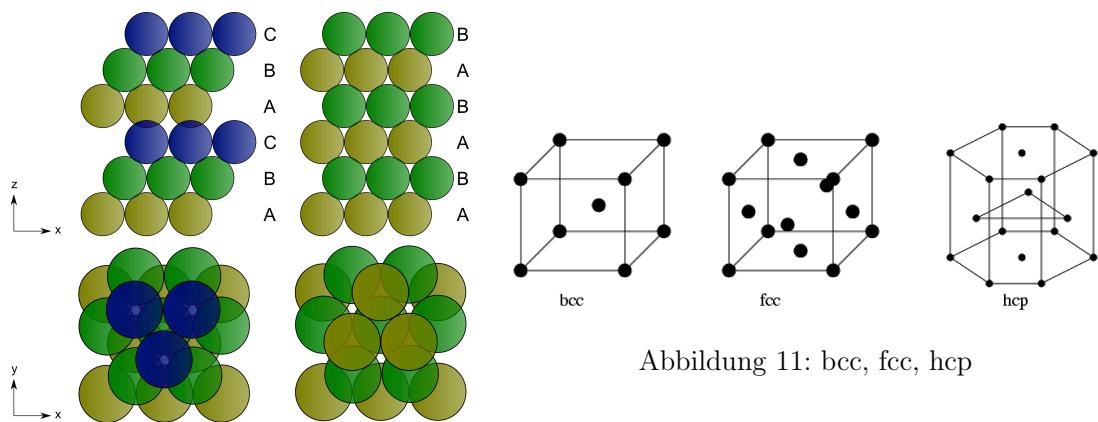


Abbildung 10: fcc vs. hcp

Vergleiche bcc- und fcc-Gitter.

26*Antwort*

- bcc: body centered cubic

Anordnung in einem Kubus mit Atomen in den Ecken und einem Atom im Zentrum des Würfels.
Koordinatenzahl ist 8.

Grundsätzlich wäre eine Bindung in dieser Struktur weniger wahrscheinlich, kommt aber dennoch (z.B.: alle Alkaline Metalle) oft vor.

Grund: die 6 übernächsten Nachbarn sind nur wenig weiter entfernt als die nächsten Nachbarn

- fcc: face centered cubic

einfachste Kristallstruktur

Koordinationszahl ist 12.

dichtest mögliche Packung

Unterschied starres / zeitlich veränderliches Gitter.

27

Antwort

- starre Gitter
Streudichte $\rho(\vec{r})$ zeitunabhängig
Zeitabhängigkeit in der Streuamplitude enthält nur die Frequenz ω_0
erspricht im quantenmechanischem Bild die Energieerhaltung
nur elastische Streuung, für die Strukturanalyse wichtig
- zeitlich veränderliches Gitter
Streudichte $\rho(\vec{r}, t)$ zeitabhängig
ergeben sich auch Streuwellen mit $\omega \neq \omega_0$
inelastische Streuung

Definition und Vorteile des reziproken Gitters.

28*Antwort*

- Definition

Ein 3-dimensionales Punktgitter wird durch drei Basisvektoren \vec{a}_1 , \vec{a}_2 und \vec{a}_3 beschrieben. Dieses Gitter wird auch reales oder direktes Gitter genannt. Die Basisvektoren des zu diesem Gitter reziproken Gitters \vec{b}_1 , \vec{b}_2 und \vec{b}_3 ergeben sich aus den Gleichungen:

$$b_1 = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)} \quad b_2 = 2\pi \frac{\vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)} \quad b_3 = 2\pi \frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)}$$

- Vorteile

- Streubedingung bei periodischen Strukturen
- wichtig für Beschreibung von Beugungsexperimenten

Erkäre die Laue-Bedingung mit

- a) Ewaldschen Konstruktion
- b) Bragg-Reflexion

29

Antwort

Lauer Bedingung: $\vec{K} = \vec{k} - \vec{k}_0 = \vec{G}$
 Man erhält genau dann konstruktive Interferenz, wenn die Änderung des Wellenvektors beim Streuprozess einem reziproken Gittervektor entspricht.

- a) Ewaldschen Konstruktion

- zeichne das reziproke Gitter
- zeichne den Wellenvektor der einfallenden Strahlung \vec{k} , so dass die Spitze von k auf einen Gitterpunkt endet
- zeichne eine Kugel mit Radius k
- die Laue-Bedingung ist nur für die Gitterpunkte erfüllt, die an der Kugeloberfläche liegen

- b) Bragg-Reflexion

- Laue: $n\lambda = d \sin(\alpha)$
- Bragg: $n\lambda = 2d \sin(\theta)$

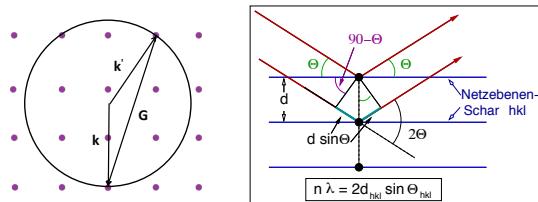


Abbildung 12: Ewald
 Abbildung 13: Bragg

Skizziere die Brillouinschen-Zonen eines Parallelogrammgitters.

30

Antwort

beschreiben symmetrische Polyeder im reziproken Gitter.

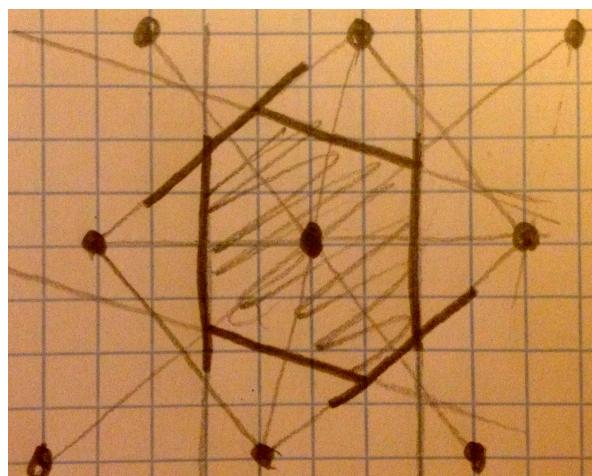


Abbildung 14: Brillouin Zonen eines Parallelogrammgitters

Skizziere die Brillouinsche Zone eines 2D hexagonalen Gitters.

31

Antwort

beschreiben symmetrische Polyeder im reziproken Gitter.

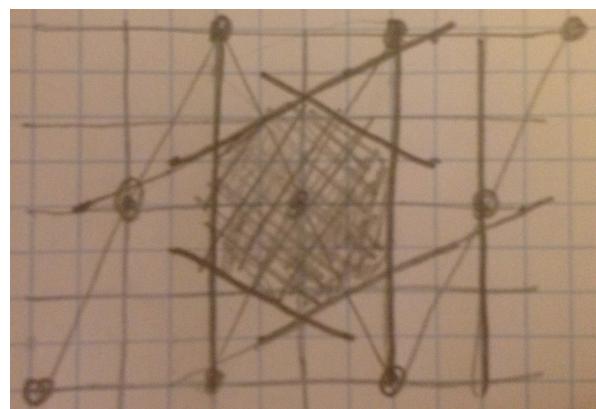


Abbildung 15: Brillouin Zonen eines 2D hexagonalen Gitters

Strukturfaktor / Atomfaktor.

32

Antwort

Der Atomfaktor f_α beschreibt die Stärke der Streuung an einem Atom.

Der Strukturfaktor beschreibt die Interferenz zwischen Streuwellen von verschiedenen Atomen der Elementarzelle.

Unterschiede im Strukturfaktor im einfachen kubischen und im bcc-Gitter?

33

Antwort

- einfach kubisch

$$F_{hkl} = \begin{cases} f_1 + f_2 & \text{für } h + k + l \text{ gerade} \\ f_1 - f_2 & \text{für } h + k + l \text{ ungerade} \end{cases}$$

- body-centered cubic (bcc)

$$F_{hkl} = \begin{cases} 2f & \text{für } h + k + l \text{ gerade} \\ 0 & \text{für } h + k + l \text{ ungerade} \end{cases}$$

es kommt zur (totalen) Auslöschung bestimmter Reflexe im bcc Gitter!

Was führt zum Auslöschen bestimmter Reflexe in einem bcc?

34

Antwort

Die Auslöschungsregel des bcc Gitters ist geometrisch leicht zu verstehen.

Die roten Atome kommen dazu - wir haben einfach doppelt so viele, aus Sicht des Kristalls identische Ebenen, wie im simplen kubischen Gitter.

Die an den roten Atomen der zusätzlichen Ebenen reflektierte Welle ist genau in Antiphase zur Welle eins drüber und wird also immer für Auslöschung sorgen.

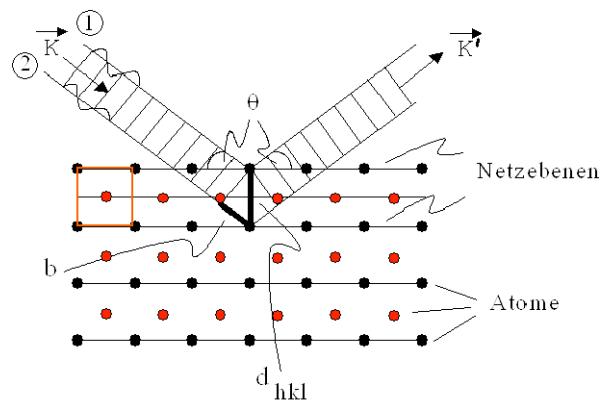


Abbildung 16: Auslöschung bei bcc Gitter

Dispersionsrelation einer zweiatomigen linearen Kette.
(Phononendispersion)

35

Antwort

AAAAAARGH!!!

Unterschied akustische und optische Phononen.

36

Antwort

Phononen: Quasiteilchen, delokalisiert, existieren im ganzen Gitter

- akustische Phononen
 - entsprechen Schallwellen, die sich im Kristallgitter fortplanzen
 - alle Atome einer Basis schwingen in Phase
- optische Phononen
 - gegenphasige Bewegung
 - Schwingung im Infrarotbereich
 - Festkörper nicht zwingend optisch aktiv
 - Beispiel: Ionengitter (**NaCl** Kristall)

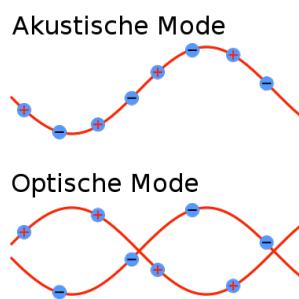


Abbildung 17: Unterschied akustische und optische Phononen

Wodurch unterscheiden sich die Dispersionsrelationen für Phononen im primitiv kubischen Gitter und der **CsCl** Struktur (bcc kubisch raumzentriert.)?

37

Antwort

- jeder Kristall hat 3 akustische Zweige
- für jedes zusätzliche Atom in Einheitszelle kommen 3 optische Zweige dazu
- primitiv kubisch (sc)
 - 1 Atom/EZ \Rightarrow 3 akustische Zweige
- kubisch raumzentriert (bcc)
 - 2 Atom/EZ \Rightarrow 3 akustische Zweige + 3 optische Zweige

Zustandsdichte vom freien Elektronengases?

38

Antwort

Die Zustandsdichte $D(E)$ gibt die Zahl der möglichen Energiezustände pro Energieeinheit an.

- 1D: $D(E) = \frac{L}{2\pi} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \frac{1}{\sqrt{E}}$
- 3D: $D(E) = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \sqrt{E}$

Fermi-Verteilung für $T = 0K$ und bei endlichen Temperaturen.

39

Antwort

Die Fermi-Verteilung gibt an, mit welcher Wahrscheinlichkeit ein Fermion (z.B. ein Elektron) bei einer gegebenen Temperatur T einen Zustand mit der Energie E besetzen kann.

- $T = 0K$

Das Pauli-Prinzip besagt, dass Fermionen nicht in allen Quantenzahlen übereinstimmen dürfen. Dies hat zur Folge, dass auch am absoluten Temperaturnullpunkt Fermionen in angeregten Energiezuständen sitzen müssen.

Die Fermi-Verteilung hat bei $T = 0K$ also eine scharfe Kante bei einer Energie, deren Höhe von der Anzahl der Fermionen in dem betrachteten System abhängt und als Fermi-Kante oder Fermi-Energie E_f bezeichnet wird. Ganz wichtig ist hierbei, dass die Fermi-Verteilung nur eine Wahrscheinlichkeit angibt, mit der ein Zustand besetzt wird. Ob der Zustand auch besetzt wird, hängt davon ab, ob ein entsprechender Zustand existiert

$$f(E, T = 0K) = \begin{cases} 1 & \text{Alle Zustände unter der Fermi-Energie sind mit Fermionen besetzt} \\ 0 & \text{Zustände oberhalb der Fermi-Energie sind nicht von Fermionen besetzt} \end{cases}$$

- $T > 0K$

$$f(E, T) = \frac{1}{\exp\left(\frac{E-\mu}{k_B T}\right) + 1}$$

Entstehung elektronischer Bänder im Festkörper.

40*Antwort*

Im Festkörper wechselwirken eine Vielzahl von Elektronen miteinander, wodurch immer mehr Energieniveaus entstehen, die als Energiebänder zusammengefasst werden.

Bildung elektronischer Bänder mit der Methode des "stark gebundenen" Elektrons. ("tight binding" Näherung)

41*Antwort*

ääähm...

Wovon hängt die Breite von elektronischen Bändern ab?

42*Antwort*

Die Breite hängt vom Überlapp der benachbarten Wellenfunktionen ab. Diese wiederum hängt von der Lokalisierung ab:

- lokalisiert \Rightarrow schmale Bänder
- delokalisiert \Rightarrow breite Bänder

Wann ist ein Festkörper Leiter bzw. Nichtleiter?

43

Antwort

Wenn die Fermi-Energie innerhalb eines Energiebandes liegt sind nicht alle Energiezustände in diesem Band besetzt.

Damit können Elektronen beim Anlegen einer Spannung Energie aufnehmen und sich in Richtung des elektrischen Feldes bewegen.

Diese Festkörper sind elektrische Leiter.