

• Kohäsiv energie $E_{\text{coh}} = E_{\text{frei/Atom}} - E_{\text{kristall/Atom}}$ Variation 400 um Pt

• 5 Bindungstypen

• Van der Waals WW $\hat{=}$ fluktuierende Dipol - Dipol WW $V(r)_{\text{rep}} = - \frac{A}{r^6}$

• Pauli Repulsion $V_{\text{rep}}(r) = \frac{B}{r^{12}}$ oder $V_{\text{rep}} = \lambda e^{-r/\rho}$

• Lennard Jones Potential $V(r) = \frac{B}{r^{12}} - \frac{A}{r^6} = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$

Bestimmung der Gleichgewichtskonstante
eines VdW - Kristalls

Gesamtenergie eines VdW - Kristalls:

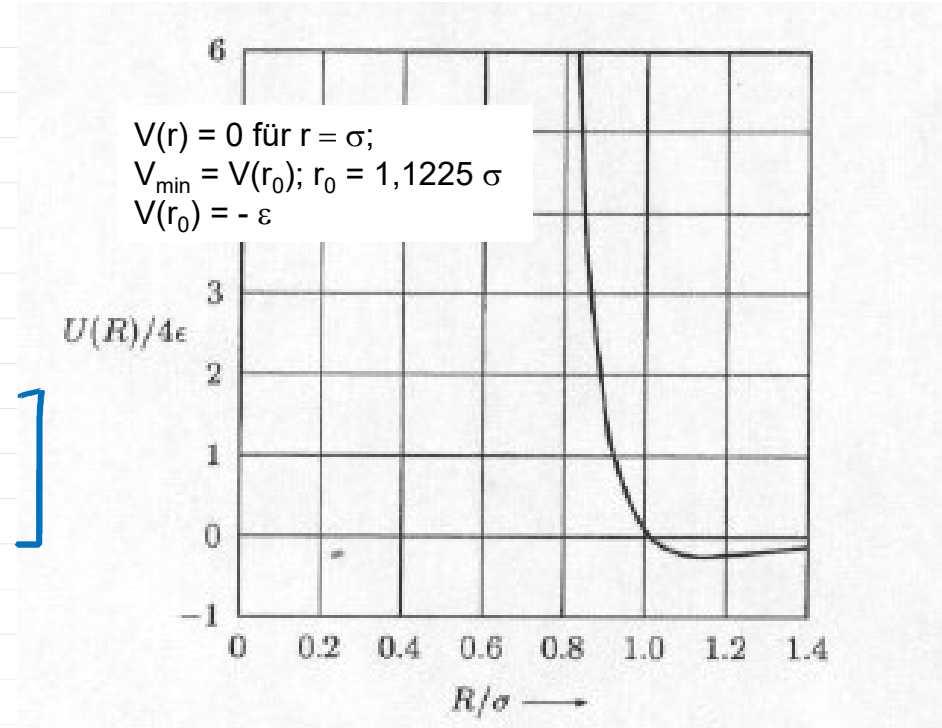
$$V_{\text{tot}}(a) = \frac{1}{2} N \cdot 4\epsilon \left[\sum_j \left(\frac{\sigma}{\alpha_{ij} a} \right)^{12} - \sum_j \left(\frac{\sigma}{\alpha_{ij} a} \right)^6 \right]$$

Abstände von Atom i zu Atom j

$$r_{ij} = \alpha_{ij} a \quad \text{wo } a = \text{nächste Nachbarnabstand}$$

$N \hat{=}$ # Atome ; $\frac{1}{2} N$, damit jedes Paar nur einfach zählt.

Die Größen $A_6 = \sum_j \left(\frac{1}{\alpha_{ij}} \right)^6$ und $A_{12} = \sum_j \left(\frac{1}{\alpha_{ij}} \right)^{12}$



Wissen Gittersummen und hängen von der Kristallstruktur ab.

Gittersummen konvergieren schnell:

	fcc	bcc	sc
A_6	14,45	12,25	8,4
A_{12}	12,13	9,11	6,2
K	12	8	6

K = Koordinationszahl
= # nächster Nachbarn

gleichgewichtsabstand a aus:

$$\frac{dU_{\text{tot}}}{da} = 0 = \frac{d}{da} \left[2N\varepsilon \left[A_{12} \left(\frac{\sigma}{a} \right)^{12} - A_6 \left(\frac{\sigma}{a} \right)^6 \right] \right] \Leftrightarrow$$
$$0 = A_{12} (-12) \frac{\sigma^{12}}{a^{13}} - A_6 (-6) \frac{\sigma^6}{a^7} \quad (=)$$

$$12 \pi_{12} \frac{\sigma^{12}}{a^{13}} = 6 \pi_6 \frac{\sigma^6}{a^7} \quad (\Rightarrow)$$

$$\frac{a}{\sigma} = \sqrt[6]{\frac{12 \pi_{12}}{6 \pi_6}} = 1,09$$

↑ fcc minimiert V_{tot}

Experimentell findet man

	Ne	Ar	Kr	Xe
$\frac{a}{\sigma}$	1,14	1,1	1,10	1,09

in guter Übereinstimmung mit der Rechnung.

Setzt man in (*) Werte für fcc Gitterkonstanten und $\frac{a}{\sigma} = 1,09$ ein \Rightarrow

$V_{\text{tot}}(a) = -4N\varepsilon \cdot 2,15$ Experiment $V_{\text{tot}}(a)$ ist 28%, 10%, 6%, 4% ^{größer} ~~kleiner~~
Ne, Ar, Kr, Xe

Ursache: quantenmechanische Nullpunktschwingungen

$$E = \hbar \omega \left(n + \frac{1}{2} \right)$$

$$E_{\text{Nullpunkt}} = \frac{1}{2} \hbar \omega = \frac{1}{2} \hbar \sqrt{\frac{D}{m}} = \frac{1}{2} D x_{\text{max}}^2$$

$$x_{\text{max}}^2 = \frac{\hbar}{\sqrt{D \cdot m}}$$

leichtes Element \rightarrow größere Amplitude

wegen der Anharmonizität des Potentials \Rightarrow größerer flüchtigkeitsabst.

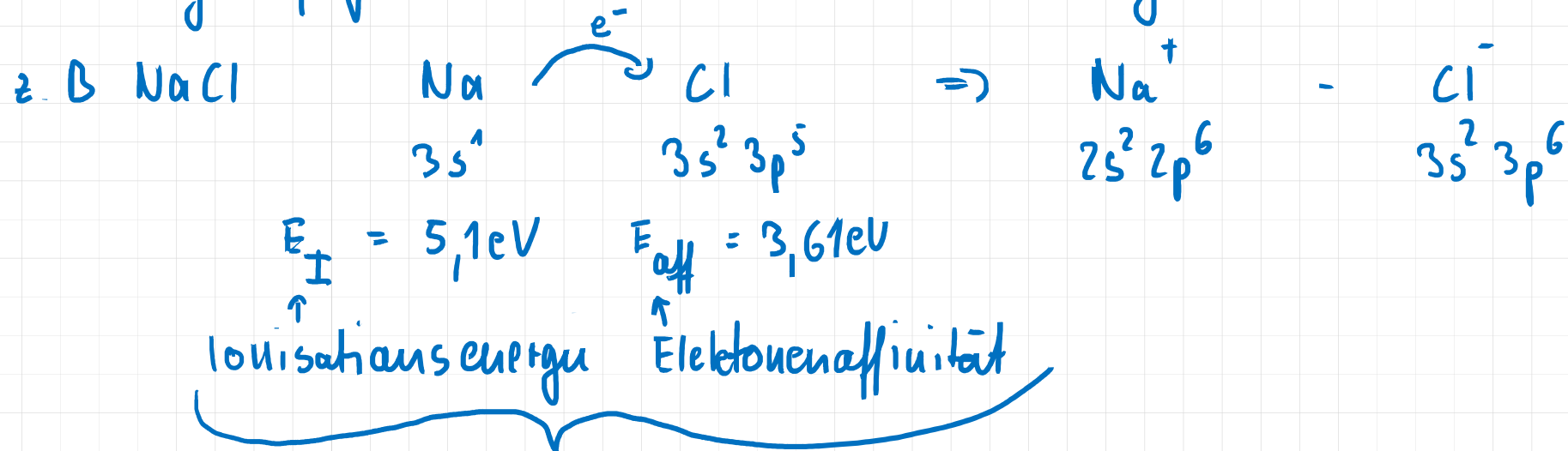
Für He ist x_{max}^2 so groß, dass kein kristalliner Zustand existiert.



4.3 Ionenkristalle

Ionenkristalle bestehen aus positiv und negativ geladenen Ionen.

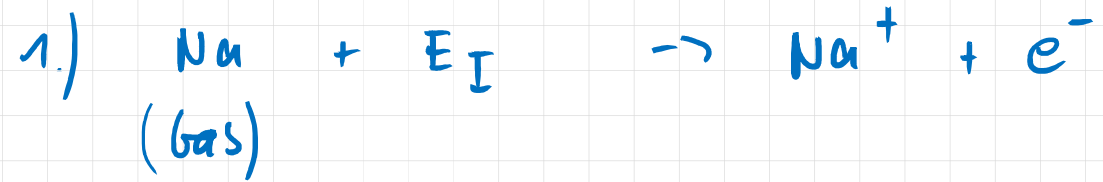
Bindung erfolgt durch elektrostatische Anziehung zwischen den Ionen



bisher kein Energiegewinn (im Gegenteil!) - wieso dann Ionenkristall?

Coulombenergie $\propto \rightarrow a$ $E_C = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a} \approx 5 \text{ eV}$ $a = 2,8 \text{ \AA}$

• Energiebilanz:



Aus freien Na und Cl Atomen entsteht NaCl, weil $E_C - E_I + E_{\text{aff}} > 0$

• Berechnung der Coulombenergie eines Ionenkristalls:

Coulombenergie des i -ten Ions im Feld aller anderen

$$V_i = \sum_j \frac{\pm e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad \begin{array}{l} + \text{ gleichartige Ladungen} \\ - \text{ ungleichartige Ladungen} \end{array}$$

Schreiben wir $r_{ij} = a \cdot \alpha_{ij}$ wo $a \hat{=}$ nächster Nachbarabstand

so ist die gesamte Coulombenergie für Kristall mit N Ionenpaaren

$$V_C = \frac{1}{2} \cdot 2N \sum_j \frac{\pm e^2}{4\pi\epsilon_0 a \alpha_{ij}} = -N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a} \underbrace{\left(- \sum_j \pm \frac{1}{\alpha_{ij}} \right)}_{\alpha} = -N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a} \alpha$$

α heißt Madelungkonstante, α ist positiv für bindende ^{α} Kristalle $\hat{=}$ Gitter.

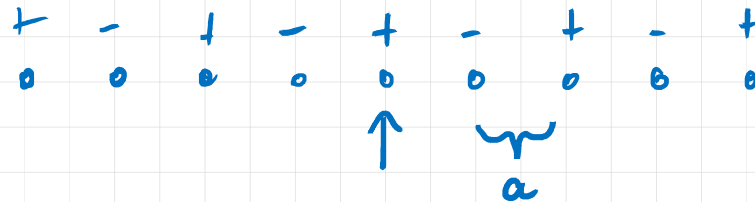
Berechne Na^+ in NaCl mit Nachbarabständen:

a	6 Cl^-
$\sqrt{2}a$	12 Na^+
$\sqrt{3}a$	8 Cl^-
$\sqrt{4}a$	6 Na^+

$$\text{Also } \alpha = 6 - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \frac{6}{\sqrt{4}} + \dots \quad \text{i. A. schlechte Konvergenz}$$

für Trübs zur α -Berechnung siehe Kittel.

• Beispiel für 1D Kristall



$$\alpha = \frac{2}{1} - \frac{2}{2} + \frac{2}{3} - \frac{2}{4} + \frac{2}{5} \dots = 2 \left(\frac{1}{1} - \frac{1}{2} + \frac{1}{3} - \frac{1}{4} \dots \right)$$

$$\text{Da } \ln(1+x) = x - \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{3} - \frac{x^4}{4} + \dots$$

$$\begin{aligned} x &= 1 \\ \Rightarrow \alpha &= 2 \ln 2 \end{aligned}$$

Für die wichtigsten Ionenkristallstrukturen ist

$$\alpha = 1,747565$$

NaCl - Struktur

$$\alpha = 1,762675$$

CsCl - Struktur

$$\alpha = 1,63806$$

ZnS - Struktur

• Pauli Repulsion $V_{\text{rep}} = N K \underbrace{\lambda \cdot e^{-a/\rho}}_{\text{Born-Mayer Parameterisierung}}$ [Born-Mayer Parameterisierung]

Hier werden wegen der kurzen Reichweite durch die Koordinationszahl K nur nächste Nachbarn berücksichtigt.

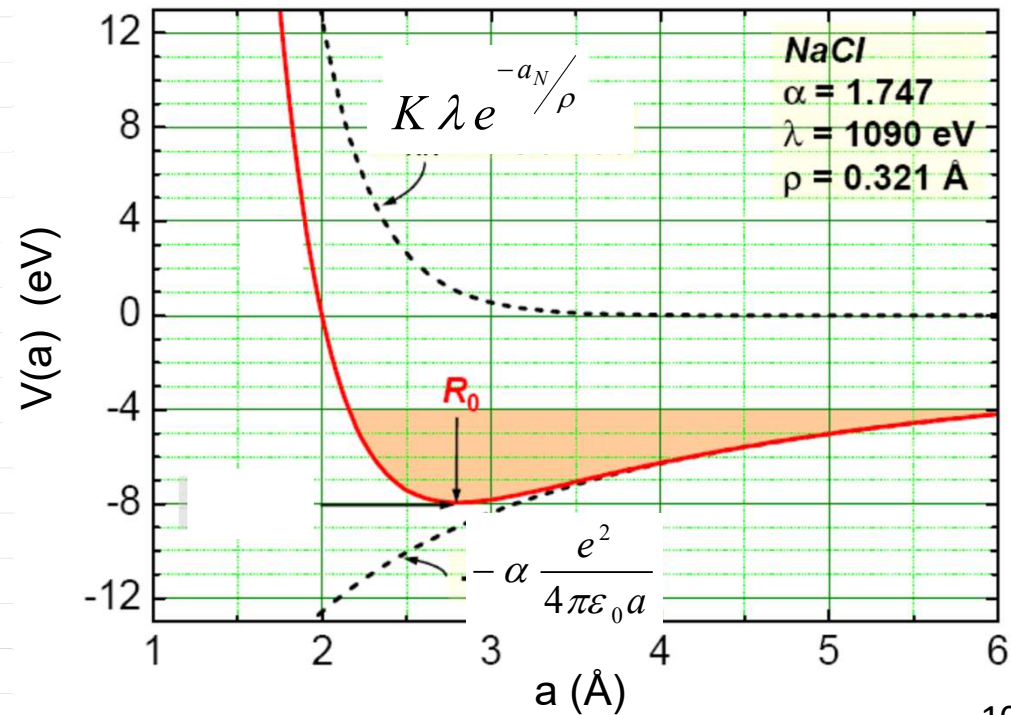
Insgesamt

$$V_{\text{tot}} = -N \left[\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a} \alpha - K \cdot \lambda e^{-a/\rho} \right]$$

Im Gleichgewicht muss $\frac{\partial V_{\text{tot}}}{\partial a} = 0$, d.h.

$$-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a^2} \alpha - K \lambda \left(-\frac{1}{\rho}\right) e^{-a/\rho} = 0$$

$$K \cdot \lambda e^{-a/\rho} = \frac{\rho}{a} \cdot \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a} \alpha$$



Also

$$V_{\text{tot}} = - \frac{Ne^2 \alpha}{4\pi\epsilon_0 a} \left(1 - \frac{\rho}{a} \right) \rho$$

Die Abstoßungskorrektur $\frac{\rho}{a}$ macht verringert V_{tot} um ca 15 %

• Messe Gleichgewichtsabstand nächster Nachbarn a , Kompressionsmodul B bzw.

Kompressibilität $\kappa = \frac{1}{B} \Rightarrow \rho$ und dann

mit (*)

$$E_B = - \frac{V_{\text{tot}}}{N}$$

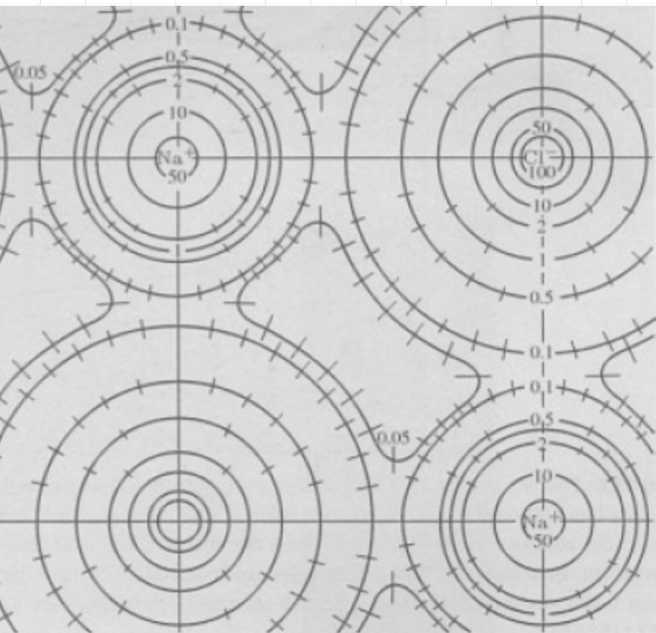
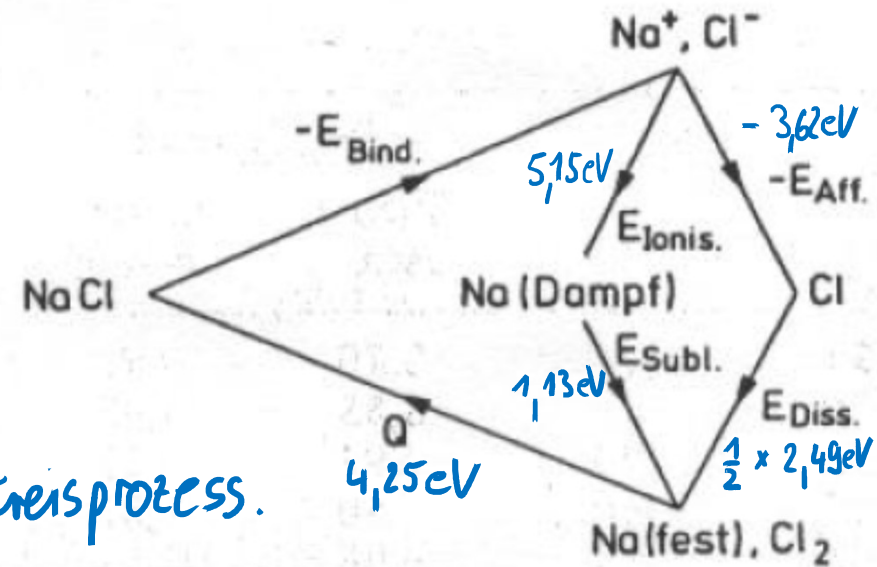
die Bindungsenergie
pro Ionenpaar

	ρ a [Å]	κ [10 ⁻¹¹ m ² /N]	ρ [Å]	λ [eV]	$E_B = -V_{\text{tot}}/N$ [eV]	
					Theore- tisch	Experi- mentell
LiF	2,014	1,49	0,291	306	10,70	10,92
LiCl	2,570	3,36	0,330	509	8,55	8,93
NaCl	2,820	4,17	0,322	1090	7,92	8,23
NaBr	2,989	5,03	0,329	1360	7,50	7,82
NaJ	3,237	6,62	0,345	1655	6,96	7,35
KCl	3,147	5,75	0,327	2068	7,17	7,47
KJ	3,533	8,55	0,349	2936	6,43	6,75
RbF	2,815	3,82	0,301	1810	7,99	8,17

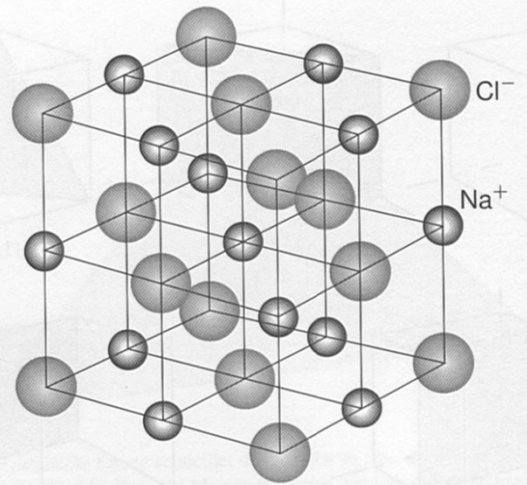
Die VdW WW wurde hier vernachlässigt.

Die Bindungsenergie von Ionenkristallen kann nicht direkt bestimmt werden da die Zerlegung $\text{NaCl} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$ nicht möglich ist
(fest) (Gas) (Gas)

Daher erfolgt die Bestimmung mittels Born-Haber Kreisprozess.



- Ionenradien: Der Abstand zweier Ionen im Kristall entspricht bis auf wenige % der Summe der Ionenradien



$$a \approx r_A + r_B$$

Wegen Pauli-Repulsion gibt es in der Edelgaskouf. keinen Überlapp