

- Atom form faktor $f_d \downarrow$ wenn $\uparrow G$ $G = 0$ 
 - Debye Wallerfaktor $D \downarrow$ wenn $\uparrow G$ oder $T \uparrow$
 - Laue Verfahren $k \in [k_0, k_1]$
 - Drehkristall verfahren rec. Raum rotiert um Achse (\bar{u})
 - Pulver o. Debye - Scherrer Verfahren Netzebenenschar in allen Richtungen verteilt.
 - Synchrotron strahlung
 - Beugung mit Teilchen: n, e^-, He
 - LEED : 2D Gitter \leftrightarrow 2D rec. Gitter $\vec{k}' = \vec{G}$
 ↑
 Stangen in Ewaldkugel
- Nächster Freitag, 12.5.2023
keine Vorlesung

4. Bindung in Kristallen

4.1 Einleitung

Bisher : Klassifikation von Kristallen nach Symmetrien

Mehr : Klassifikation von Kristallen nach Bindungsart (Elektronenverteilung)

Aber : i. A. Mischformen der / realisiert

Bindung ↙ ↘
Gravitation }
Magnetismus } irrelevant
Coulombs Law : Atomnumpf + e⁻

Definition: Die Kohäsivenergie ist die Arbeit um einen Kristall in Atome zu zerlegen, pro Atom

$$E_{\text{coh}} = E_{\text{frei}}/\text{Atom} - E_{\text{Kristall}}/\text{Atom}$$

E_{coh} / eV

Ne 0,02

Si 4,63

W 8,95

Variation: Faktor 400

Li	Be
158.	320.
1.63	3.32
37.7	76.5

Na	Mg
107.	145.

Li	Be
113	151

Na	Mg
25.67	34.7

Tabelle 3.1: Bindungsenergien.
Energie, die erforderlich ist, um aus einem Festkörper bei 0 K und 1 atm freie, neutrale Atome in ihrem Grundzustand zu bilden. Die Daten wurden von Prof. Leo Brewer zur Verfügung gestellt.

kJ/mol

eV/atom

kcal/mol

B	C	N	O	F	Ne
561	711.	474.	251.	81.0	1.92
5.81	7.37	4.92	2.60	0.84	0.020
134	170.	113.4	60.03	19.37	0.46

Al	Si	P	S	Cl	Ar
327.	446.	331.	275.	135.	7.74

3.39	4.63	3.43	2.85	1.40	0.080
------	------	------	------	------	-------

78.1	106.7	79.16	65.75	32.2	1.85
------	-------	-------	-------	------	------

K	Ca
90.1	178.
376	376

Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
468.	512.	395.	282.	413.	424.	428.	336.	130	271.
5.31	4.10	2.92	2.48	4.39	4.44	3.49	1.35	2.81	3.85

21.54	42.5	89.9	111.8	122.4	94.5	67.4	98.7	101.3	102.4	80.4	31.04
-------	------	------	-------	-------	------	------	------	-------	-------	------	-------

Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
82.2	166.	422.	603.	730.	658.	661.	650.	554.	376.	284.	112.	243.	303.	265.	211.	107.	15.9
1.72	4.37	6.25	7.57	6.82	6.85	6.74	5.75	3.89	2.95	1.16	2.52	3.14	2.75	2.19	1.11	0.16	

19.64	39.7	100.8	144.2	174.5	157.2	158.	155.4	132.5	89.8	68.0	26.73	58.1	72.4	63.4	50.34	25.62	3.80
-------	------	-------	-------	-------	-------	------	-------	-------	------	------	-------	------	------	------	-------	-------	------

Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
77.6	183.	431.	621.	782.	859.	775.	788.	670.	564.	368.	65.	182.	196.	210.	144.	19.5	
1.804	1.90	4.47	6.44	8.10	8.90	8.03	8.17	6.94	5.84	3.81	0.67	1.88	2.03	2.18	1.50	0.202	

18.54	43.7	103.1	148.4	186.9	205.2	185.2	188.4	160.1	134.7	87.96	15.5	43.4	46.78	50.2	34.5		4.66
-------	------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	------	------	-------	------	------	--	------

Fr	Ra	Ac
160.	410.	
1.66	4.25	

Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
417.	357.	328.		206.	179.	400.	391.	294.	302.	317.	233.	154.	428.
4.32	3.70	3.40		2.14	1.86	4.14	4.05	3.04	3.14	3.29	2.42	1.60	4.43

99.7	85.3	78.5		49.3	42.8	95.5	93.4	70.2	72.3	75.8	55.8	37.1	102.2
16.20		5.55	4.73	3.60	2.73	3.99							
142.9		128.	109.	83.0	63.	92.1							

Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
598.		536.	456	347.	264.	385							
16.20		5.55	4.73	3.60	2.73	3.99							

Schmelztemperatur T_m

T_{m/k}

Ne 24, 56

Si 1687

W 3695

Variation: Factor 150

Tabelle 3.2: Schmelzpunkte der Elemente in K.
 (Nach R.H. Lamoreaux)

Kompressionsmodul B

$$B = \frac{1}{\chi} \quad \chi = -\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial P}$$

$$B / 10^{11} \text{ N m}^{-2}$$

$$Ne \quad 0,01$$

$$Si \quad 0,988$$

$$W \quad 3,232$$

Variation: Faktor 300

Tabelle 3.3: Isotherme Kompressionsmodule und Kompressibilitäten der Elemente.

Nach K. Gschneider, Jr., *Solid state physics* 16, 275-426 (1964); einige Werte sind von F. Birch, entnommen aus *Handbook of physical constant*, Geological Society of America Memoir 97, 107-173 (1966). Werden Werte für genauere Untersuchungen benötigt, sollten die Originalzitate herangezogen werden. Werte in Klammern sind geschätzt. Buchstaben in runden Klammern beziehen sich auf die Kristallform. Buchstaben in eckigen Klammern beziehen sich auf die Temperatur:

[a] = 77 K, [b] = 273 K, [c] = 1 K, [d] = 4 K, [e] = 81 K.

← Kompressionsmodul in 10^{11} N/m^2 oder 10^{12} dyn/cm^2 →

← Kompressibilität in $10^{-11} \text{ m}^2/\text{N}$ oder $10^{-12} \text{ cm}^2/\text{dyn}$ →

H[d] 0.002 500	He[d] 0.00 1168
Li 0.116 8.62	Be 1.003 0.997
Na 0.068 147	Mg 0.354 2.82
K 0.032 31	Ca 0.152 6.58
Rb 0.031 32	Sr 0.116 8.62
Cs 0.020 50	Ba 0.103 9.97
Fr (0.020) 50	Ra (0.132) 4.12
Ac (0.25) (4)	W 3.232 0.309
Ce (γ) 0.239 4.18	Pr 0.306 1.27
Nd 0.327 3.06	Pm (0.35) 2.35
Pm (0.35) 3.40	Sm 0.294 3.40
Eu 0.147 6.80	Gd 0.383 2.61
Gd 0.383 2.51	Tb 0.399 2.51
Dy 0.384 2.60	Ho 0.397 2.52
Ho 0.397 2.43	Er 0.411 2.43
Er 0.411 2.52	Tm 0.397 2.52
Tm 0.397 2.52	Yb 0.133 7.52
Yb 0.133 2.43	Lu 0.411 2.43
Th 0.543 1.84	Pa (0.76) 0.3
U 0.987 1.0	Np (0.68) 1.51
Np (0.68) 1.9	Pu 0.54 1.9
Pu 0.54 1.9	Am
Am	Cm
Cm	Bk
Bk	Cf
Cf	Es
Es	Fm
Fm	Md
Md	No
No	Lr

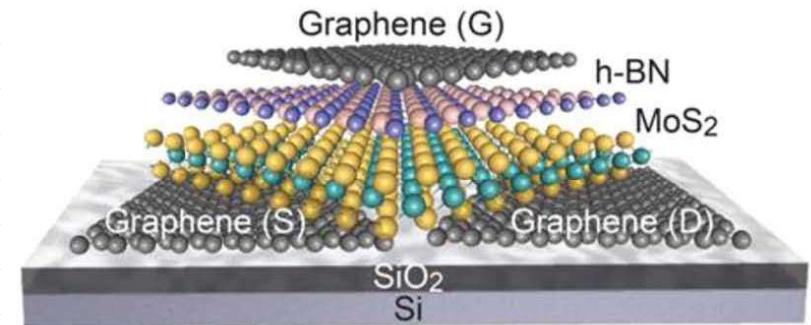
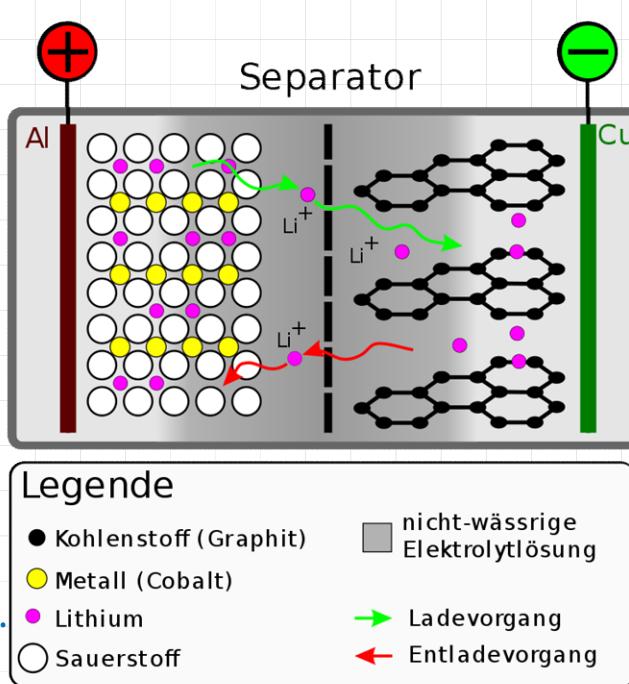
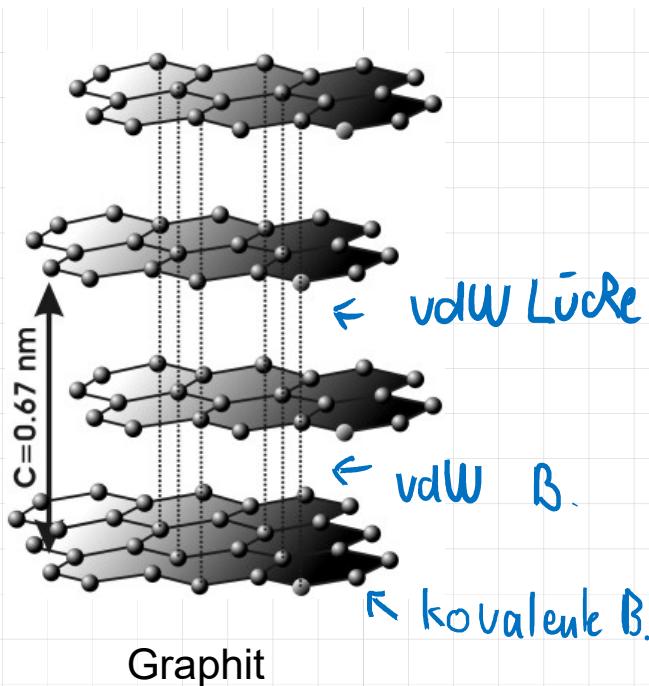
starke Variationen durch verschiedene Bindungstypen

Van der Waals	B.	Ne, Ar, Mol.
ioni sche	B.	NaCl
kovalente	B.	C, Si, Ge
metallische	B.	Na
Wasserstoffbrücken-B.		H ₂ O-Eis

4.2 Van der Waals Bindung

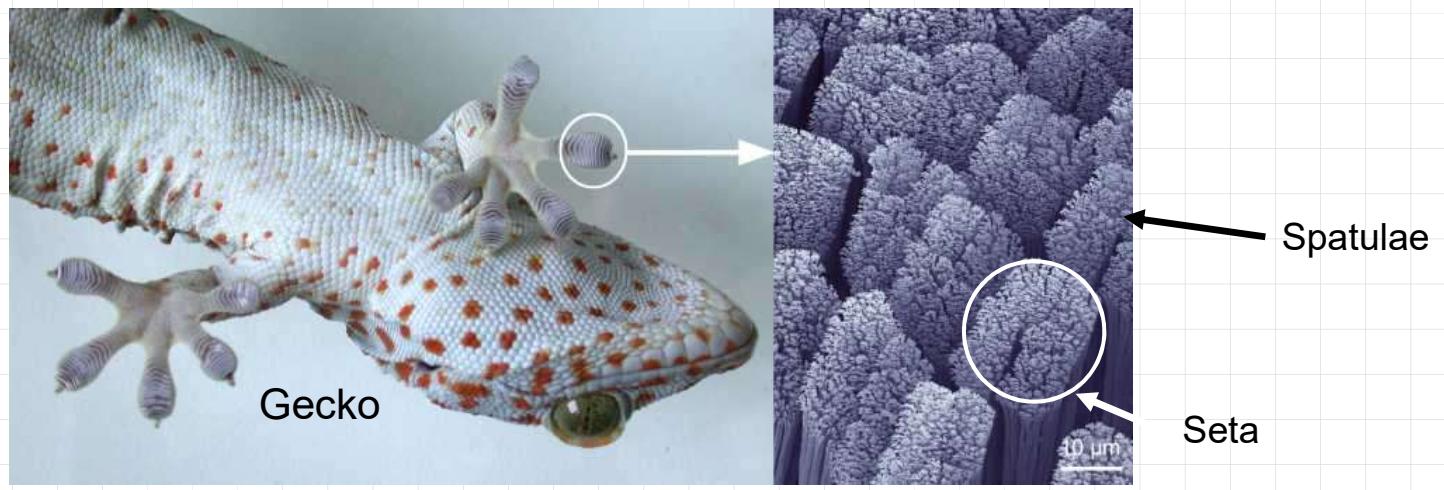
sehr schwache interatomare Wechselwirkung, immer anwesend, aber nur relevant, wenn andere Bindungstypen abwesend.

- Molekülkristalle sind vdW gebunden, wenn hinreichend große Moleküle stabil bei Raumtemperatur und darüber ($\approx 200^\circ\text{C}$)
- Edelgaskristalle sind vdW gebunden



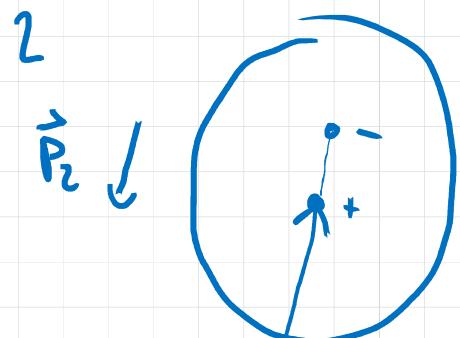
Feldeffekttransistor als Heterostruktur von van der Waals Materialien

Geckos (bis 40 cm Länge) können durch vdW WW zwischen Nanohärdchen und Umgebung am Decken laufen.



Wie können neutrale Atome ohne e^- Überlapp binden, z.B. Edelgasatome?
ohne Ladungsfluktuation \Rightarrow keine WW

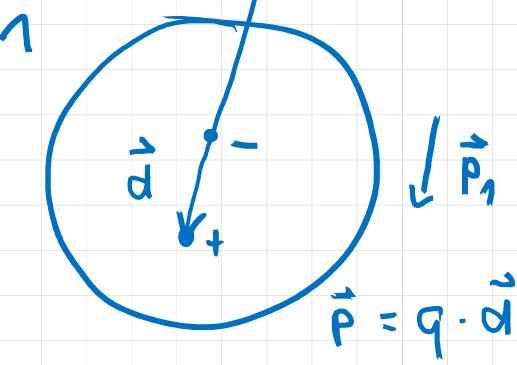
Ladungsfluktuation \Rightarrow Dipolmoment \vec{P}_1 und $\langle \vec{P}_1 \rangle_t = 0$



Aus $\vec{P}_1 \Rightarrow \vec{E}_1 \sim \frac{\vec{P}_1}{r^3}$ bei r an Atom 2

Atom 2 ist polarisierbar $\Rightarrow \vec{P}_2 = \alpha \vec{E}_1 \sim \alpha \frac{\vec{P}_1}{r^3}$

$$V = -\vec{P}_2 \cdot \vec{E}_1 \sim -\alpha \frac{\vec{P}_1}{r^3} \frac{\vec{P}_1}{r^3} \sim -\alpha \frac{\vec{P}_1^2}{r^6} = -\alpha \frac{P_1^2}{r^6}$$



$$V_{av} = \langle V \rangle_t = -\alpha \frac{\langle \vec{P}_1 \rangle_t^2}{r^6} = -E_B$$

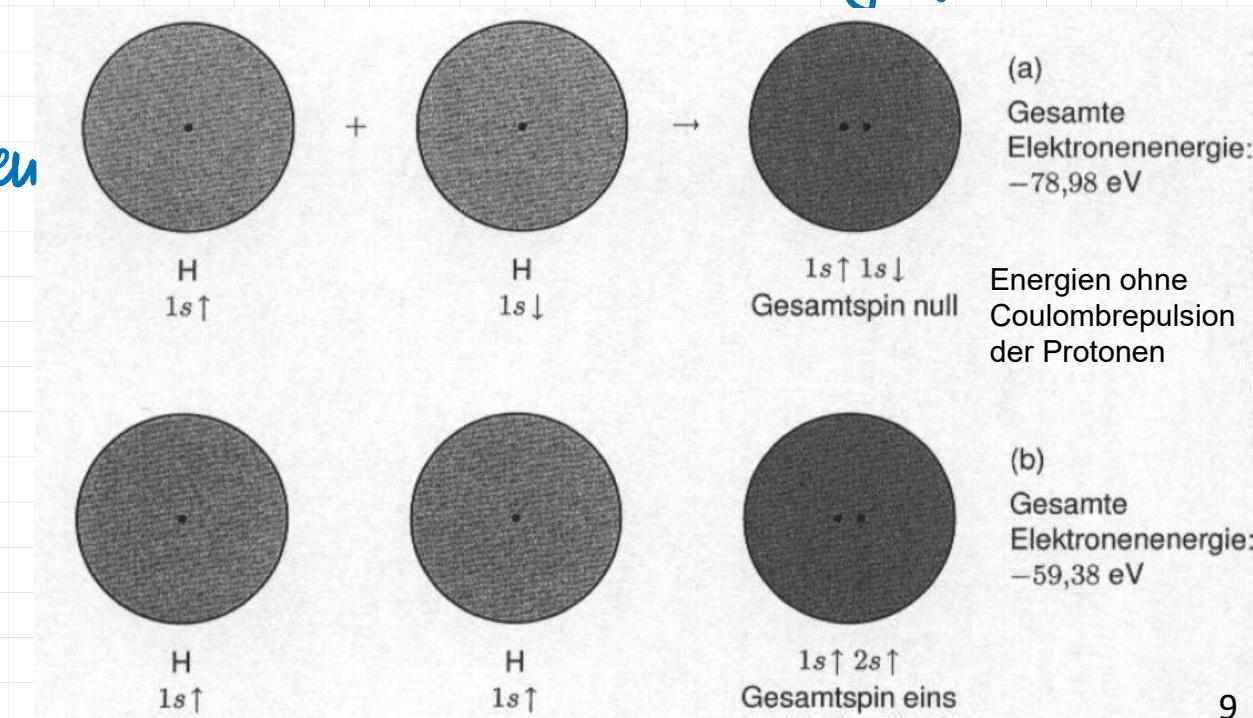
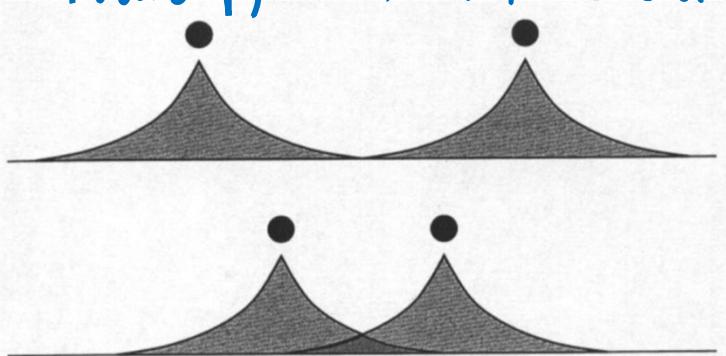
$$\langle \vec{P}_1 \rangle_t = 0 \quad \text{aber} \quad \langle \vec{P}_1^2 \rangle_t \neq 0 > 0$$

Also ergibt sich aufgrund der fluktuierenden Dipol - Dipol Wechselwirkung eine attraktive WW

$$V(r)_{\text{attr}} = -\frac{A}{r^6} \quad A = \text{const} > 0$$

Quantenmechanisch erhält man in Störungsrechnung 2.ter Ordnung gleiches Ergebnis.

Ablosterende WW: $2e^-$ (Fermionen)
dürfen nicht in allen Quantenzahlen an einem Ort übereinstimmen
(Pauli Prinzip) \Rightarrow Repulsion



Empirische Parameterisierungen der Pauli Repulsion

$$(i) \quad V(r)_{\text{rep}} = \lambda e^{-r/\lambda} \quad [\text{Born-Mayer Potenzial}]$$

$$(ii) \quad V(r)_{\text{rep}} = \frac{B}{r^{12}} \quad B > 0 \quad [\text{rep. Teil des Lennard-Jones P.}]$$

Wir wählen (ii)

$$V(r) = \frac{B}{r^{12}} - \frac{A}{r^6}$$

oder

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

$$\text{Zusammenhang } A, B, \epsilon, \sigma : 4\epsilon \sigma^{12} = A ; 4\epsilon \sigma^6 = B$$

Bestimmung von σ und ϵ aus Messungen an Gasen

Beispielwerte für Ne : $\epsilon = 3,1 \cdot 10^{-3} \text{ eV}$ $\sigma = 2,74 \text{ \AA}$