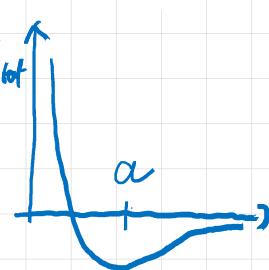


- VdW - Kristalle $V_{\text{tot}}(a) = \frac{1}{2} N 4\varepsilon \left[A_{12} \left(\frac{\sigma}{a}\right)^{12} - A_6 \left(\frac{\sigma}{a}\right)^6 \right]^{V_{\text{tot}}}$ 
- $\frac{dV_{\text{tot}}}{da} = 0 \Rightarrow a$ im Gleichgewicht
- QM - Nullpunktsschwingung + Anharmonizität $\Rightarrow a$ größer, He nicht kristallin
- E_I, E_{aff}, E_C
- Ionen - Kristall $V_{\text{tot}}(a) = -N \left[\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 a} \propto -K\lambda e^{-\frac{a}{\beta}} \right]$ Nachkommkonstante
- $\frac{dV_{\text{tot}}}{da} = 0 \Rightarrow V_{\text{tot}}(a) = -N \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 a} \propto \left[1 - \frac{\beta}{a} \right]$ Evaluation ab 21.5.
- Born - Haber Kreisprozess $\Rightarrow E_b ; E_b = -\frac{V_{\text{tot}}}{N}$
- Ionenradien $\hat{=} \text{"harte"} \text{ Ionenketten mit Radien } r_A, r_B$

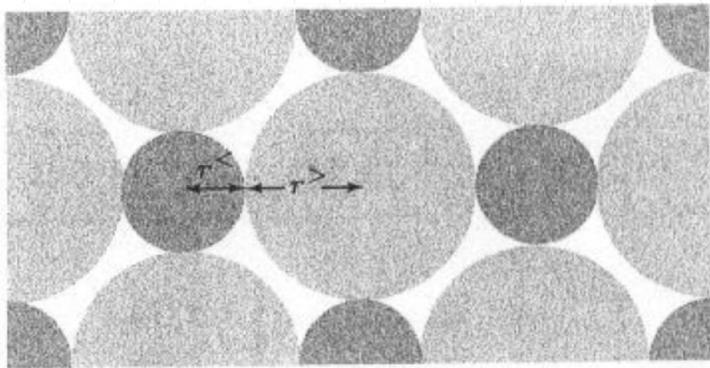
NaCl -Struktur wird ungünstig, wenn

$$2(r^+ + r^-)^2 < 4r^+{}^2 \Leftrightarrow$$

$$r^+ + r^- < \sqrt{2}r^+ \Leftrightarrow$$

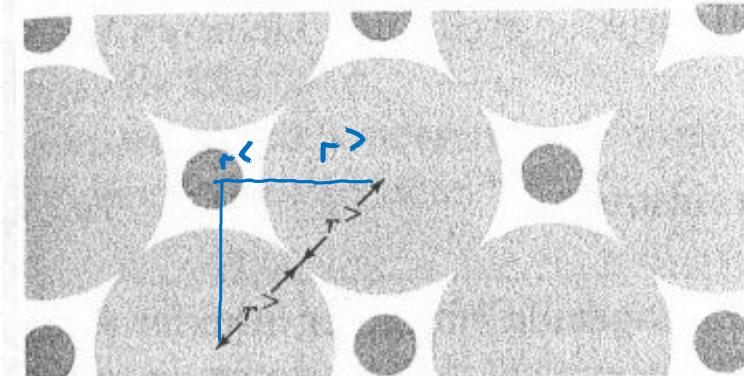
$$r^- < r^+(\sqrt{2}-1) \Leftrightarrow$$

$$r^+ > \frac{r^-}{\sqrt{2}-1}$$



Ionen berühren ihre entgegengesetzte geladenen Nachbarn

NaCl -Struktur ungünstig



Ionen berühren ihre gleich geladenen Nachbarn

NaCl -Struktur ungünstig \rightarrow

Wird $r^+ > r^- \frac{1}{\sqrt{2}-1}$ so ist die NaCl -Struktur nicht mehr stabil

\Rightarrow typischerweise Übergang in ZnS -Struktur (keine Berührung für r^+ groß)

• analog gilt NaCl - in CsCl -Struktur über, wenn $r^+ < \frac{1}{\sqrt{3}-1}$, r^-

4.4 Kovalente Bindung

bisher:  volle Schalen - e^- lokalisiert an einem Atom \Rightarrow Isolatoren

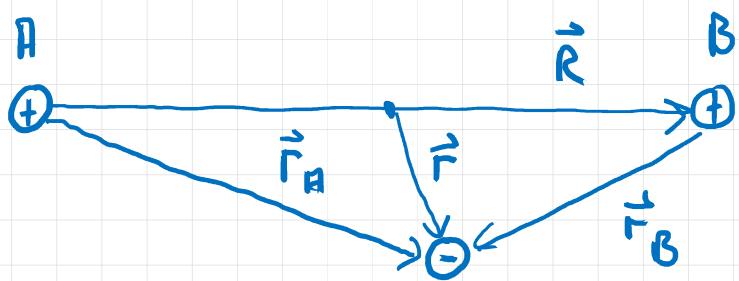


keine Änderung der atomaren Wellenfunktionen, denn Überlapp v. Mischung $\Rightarrow e^-$ in höhere Schalen - zu keiner

jetzt: Atome mit teilweise besetzten Schalen \leftrightarrow Überlapp + Bindung
(Quantumchemie)

Ursache der Bindung: QM Austauschwechselwirkung - kein klassisches Analogon

Hier: Idee durch Betrachtung von H_2^+



Die richtige Molekülwellenfunktion für ϵ erfüllt $\hat{H}\psi = E\psi$ mit

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2me}\nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{r_A} + \frac{1}{r_B} - \frac{1}{R} \right) \text{ unter Vernachlässigung der Kernbewegungen}$$

Ausatz der Molekülwellenfunktion in LCAO Näherung

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = c_A \phi_A(\vec{r}_A) + c_B \phi_B(\vec{r}_B)$$

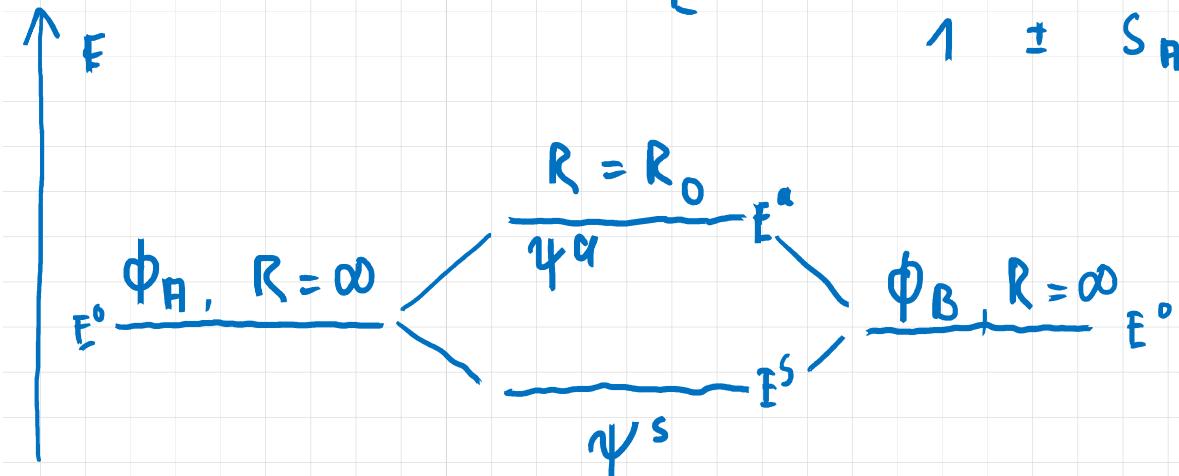
atmomore Wellen funktionalen

Mit $|\psi|^2 = 1$ und Symmetrie $|c_A^2| = |c_B|^2$ ergibt sich

$$\psi^S(\vec{r}, \vec{R}) = \frac{1}{\sqrt{2+2S_{AB}}} (\phi_A + \phi_B)$$

$$\psi^A(\vec{r}, \vec{R}) = \frac{1}{\sqrt{2-2S_{AB}}} (\phi_A - \phi_B)$$

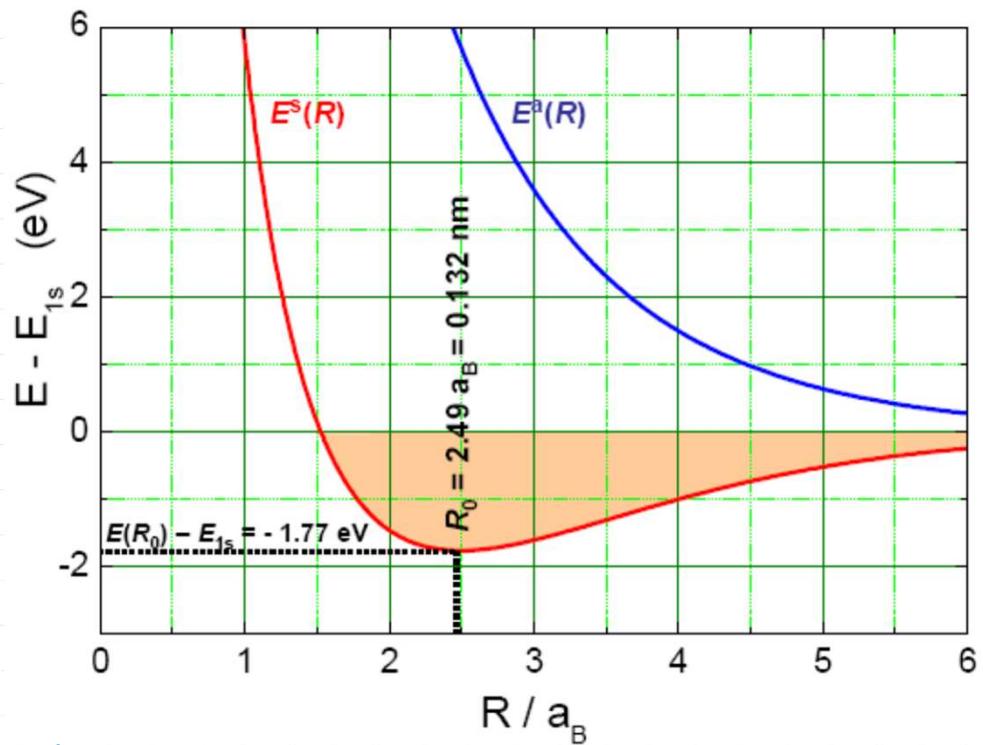
$$E^{\text{S}a} = \frac{H_{AA} \pm H_{AB}}{1 \pm S_{AB}}$$



$$H_{AA} = \int \phi_A^* \hat{H} \phi_A$$

$$H_{AB} = \int \phi_A^* \hat{H} \phi_B \quad \text{Austausch-I.}$$

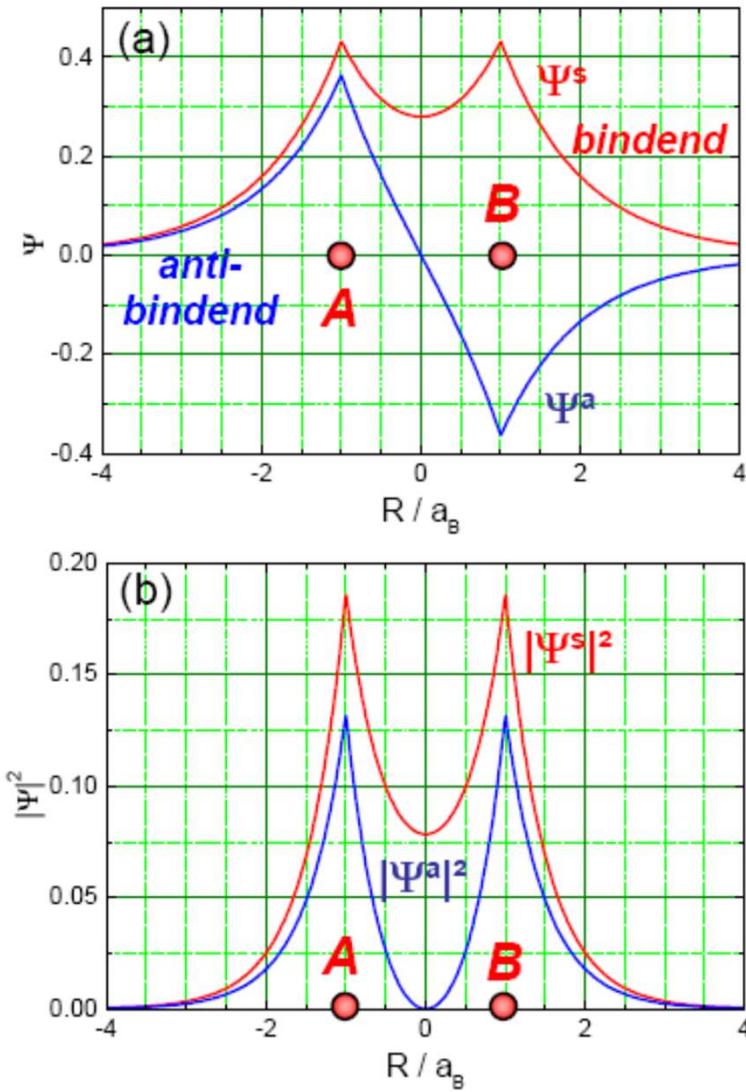
$$S_{AB} = \int \phi_A^* \cdot \phi_B \quad \text{Überlapp I.}$$



genau zwischen den Kernen ist

$$\left| \Psi^a\left(\frac{R}{2}\right) \right|^2 = 0 \quad \text{und} \quad \left| \Psi^s\left(\frac{R}{2}\right) \right| > 2 \left| \phi\left(\frac{R}{2}\right) \right|^2$$

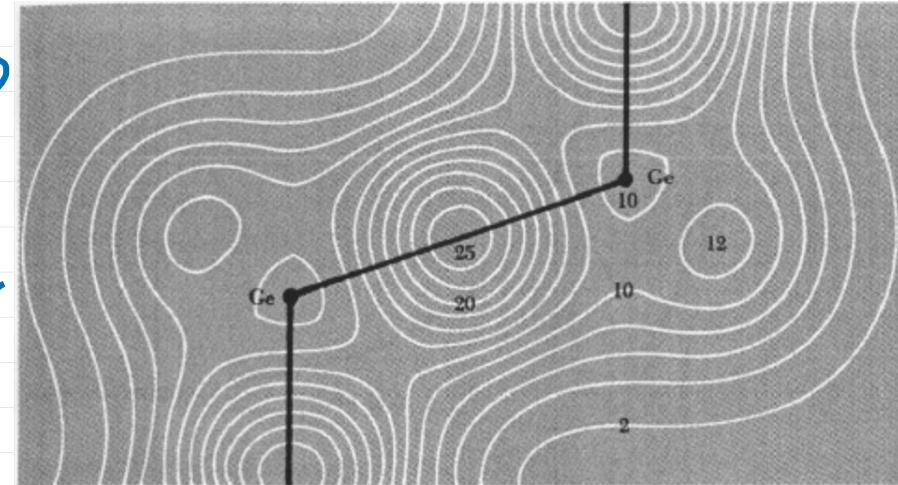
Die kovaleente Bindung führt zur Erhöhung der Valenz elektronendichte zwischen den Kernen



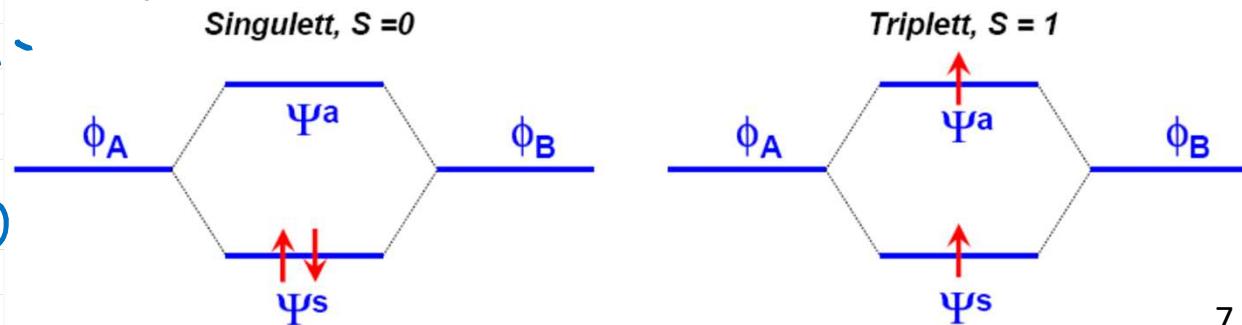
- mehr Valenzelektronendichte zwischen Kernen \Rightarrow elektrostatische Anziehung
- größere Orbitalausdehnung \Rightarrow Absehung E_{lon}
- Übergang zum H_2 -Molekül:
platziere zweites e^- :

Pauli - Prinzip: Teilchenwellenfunktion antisymmetrisch bei Teilchenaustausch \Rightarrow

symmetrische Ortswellenfunktion $\Psi_1^S \Psi_2^S$
 \Rightarrow antisymmetrische Spinzwellen-
 funkction
 Singulett $\frac{1}{\sqrt{2}} | \uparrow \downarrow \rangle - | \downarrow \uparrow \rangle, S=0$



Valenzelektronendichte im Germaniumkristall



antisymmetrische Ortswellen funktionalen $\psi_1^s \psi_2^a$

\Rightarrow symmetrische Spinwellen funktionalen mit möglichen Zuständen

$| \uparrow\uparrow \rangle; | \downarrow\downarrow \rangle; \frac{1}{2}(| \uparrow\downarrow \rangle + | \downarrow\uparrow \rangle)$ Triplet

Wichtig: Die Energieetik der Ortswellenfunktionen bestimmt über ihre Symmetrie die Spinwellenfunktionen

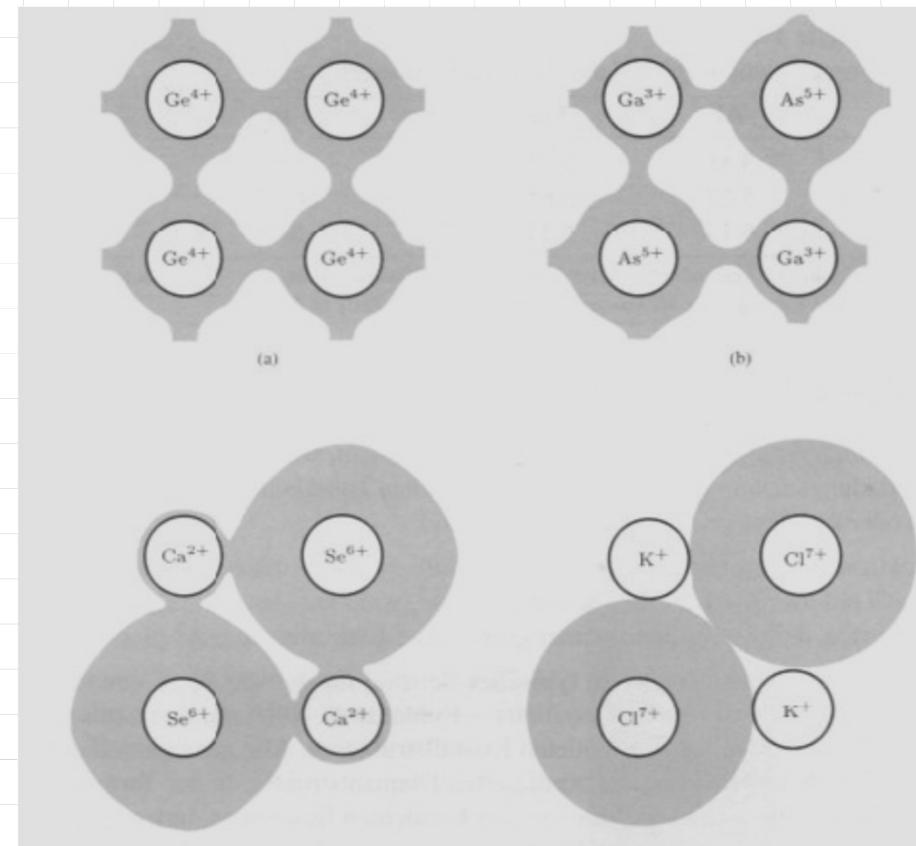
\Rightarrow Basis magnetischer Ordnung

- kovalente und ionische Bindung kommen häufig in Nischenformen vor:

III - V Halbleiter wie GaAs, InSb

II - VI Erdalkalichalkogene wie MgS

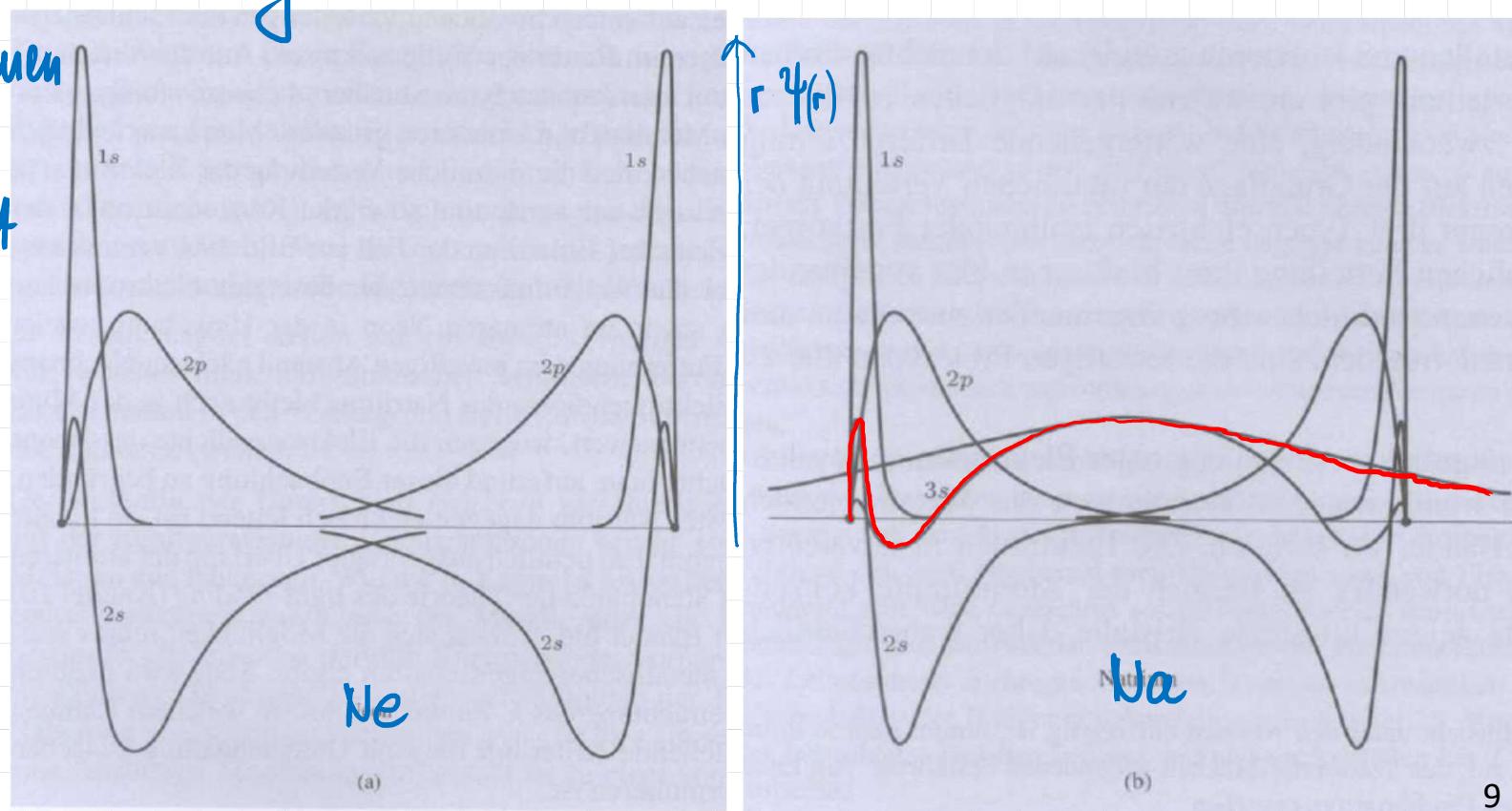
Halbleiter wie CdSe



4.5 Metallische Bindung

entsteht durch Valenzelektronen, die am Ort ihrer Nachbarn noch erhebliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit besitzen. Vergleiche Ne mit Na
Extremfall der kovalenten Bindung:

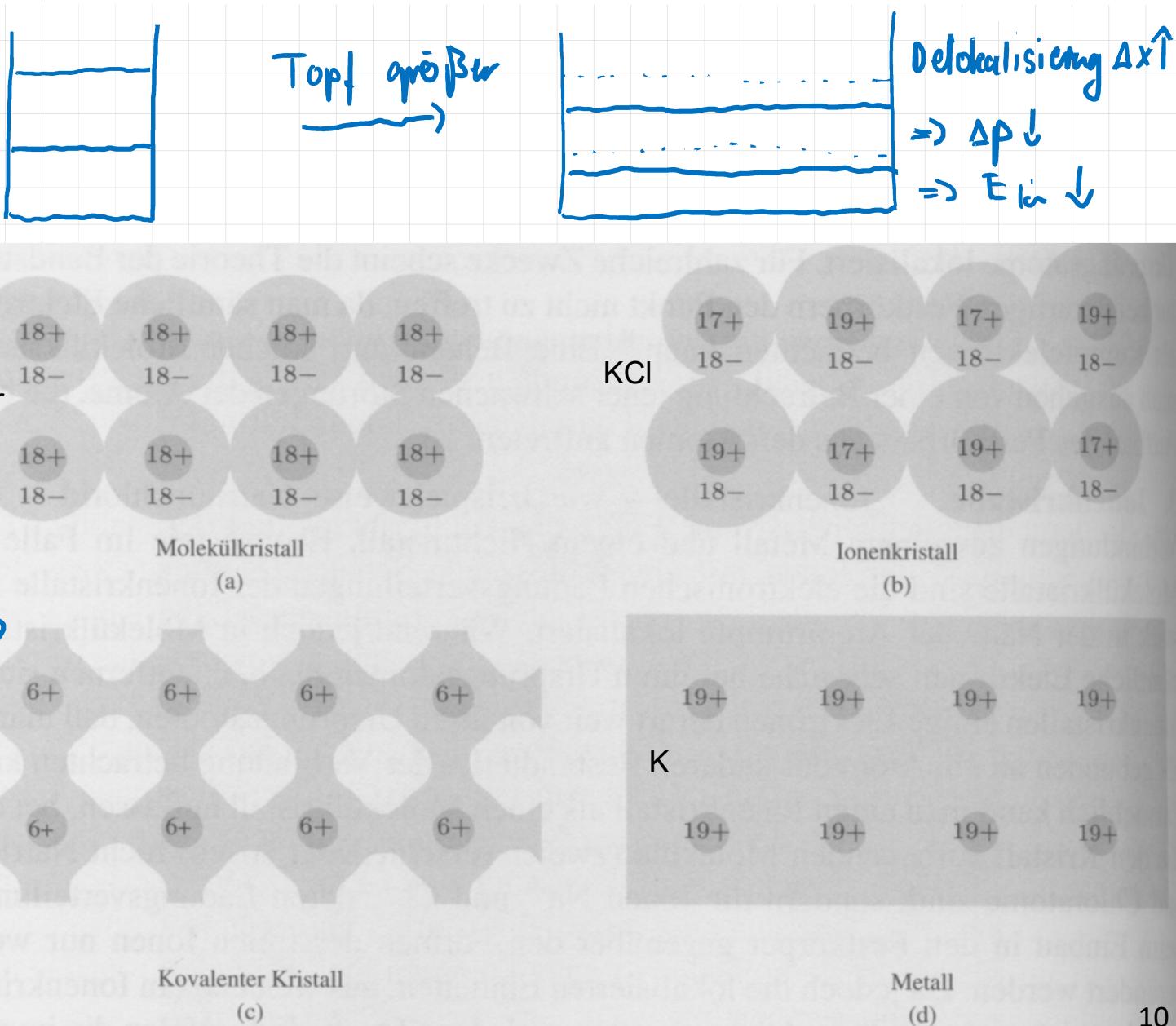
- e^- wird von allen Atomen geteilt
- e^- sind delokalisiert oder itinerant
- Musterbeispiel:
Alkalimetalle



Energiegewinn bei mettallischer Bindung

Übergangsmetalle wie Pt, Ir, W, Fe haben stets auch kovalente Bindungsanteile der d-Elektronen.

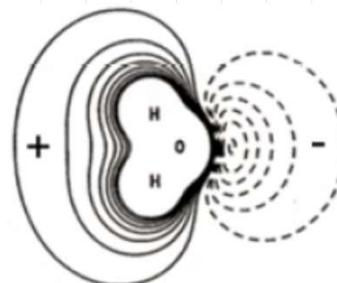
Schematische Darstellung
der e⁻ Verteilung bei den 4 Bindungstypen



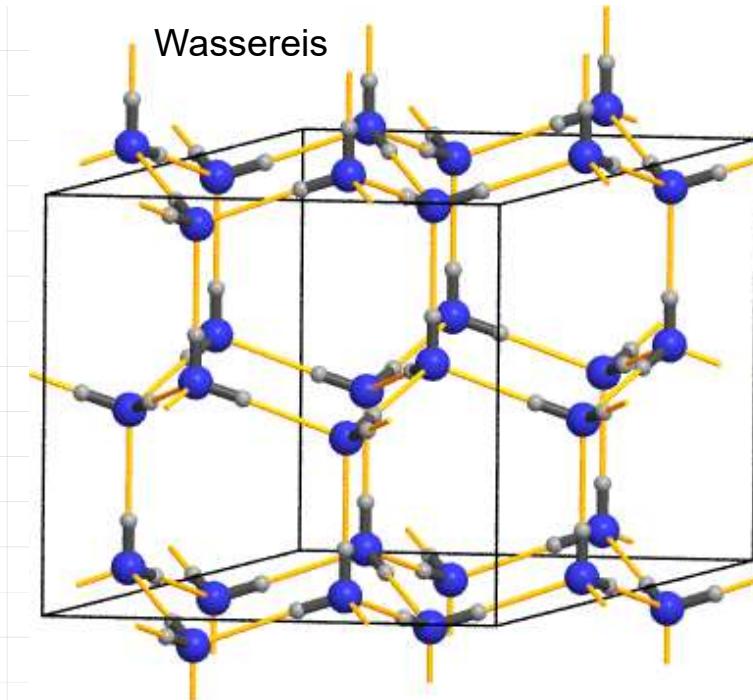
4.6 Wasserstoffbrückenbindung

H ist besonders:

1. Rumpflich \approx nacktes Proton
2. $E_I = 13,5 \text{ eV}$ sehr groß, da keine Abschirmung
3. H^- ist Edelgaskonfiguration



Feld des Wassermoleküls

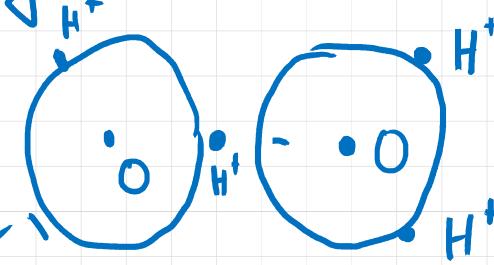


\Rightarrow kovalent polare Bindung im Molekül, Dipol, Proton sitzt auf „Oberfläche“ des neg. Ions (H gibt e^- nicht ganz ab)

\Rightarrow elektrostatische WW von H^+ -Ende mit negativem Ende von Dipol

- Wasserstoffbrückenbindung sind eher schwach $0,2 - 1,0 \text{ eV}$

- relativ wichtig in Biologie



5 Gitterschwingungen

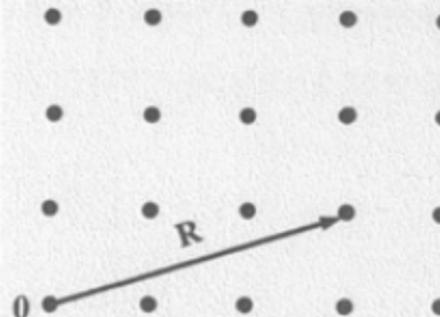
bisher: periodische Anordnung orts-
fester Atome

$$\text{jetzt: } \vec{F}(\vec{R}) = \vec{R} + \vec{u}(\vec{R})$$

Statisches Gittermodell verzagt bei

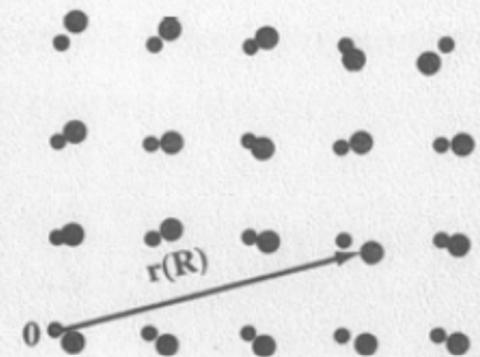
- 1) Gleichgewichtseigenschaften
 - $C_V \neq \text{koust}$
 - Ausdehnung mit $T \uparrow$
 - Dichte, Kohäsivenergie, ...
- 2) Transporteigenschaften:
 - Wärmeleitung von Isolatoren
 - Schallübertragung
 - Supraleitung

klassisch bei $T=0$

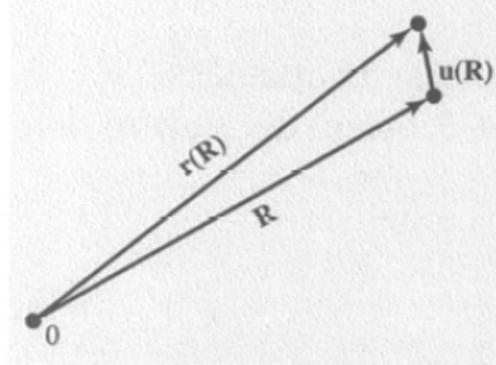


(a)

klassisch $T > 0$
QH. $T \geq 0$



(b)



3.) WW Strahlung - Festkörper:

- Verluste bei Neutronenstreuung
- Inelastische Lichtstreuung
- T-Abhängigkeit der Röntgenreflexe
- Infrarotreflektivität

5.1 Adiabatische und harmonische Approximation

Adiabatisch: elektrouisches System folgt Kern instantan - keine Anregungen

Harmonisch:

$$V(x) = V(0) + \underbrace{\frac{\partial V}{\partial x}|_{x_0=0} \cdot x}_{\text{Setze } 0} + \underbrace{\frac{\partial^2 V}{\partial x^2}|_0 \cdot x^2}_{=0} + \dots \dots \dots$$

vernachlässigt

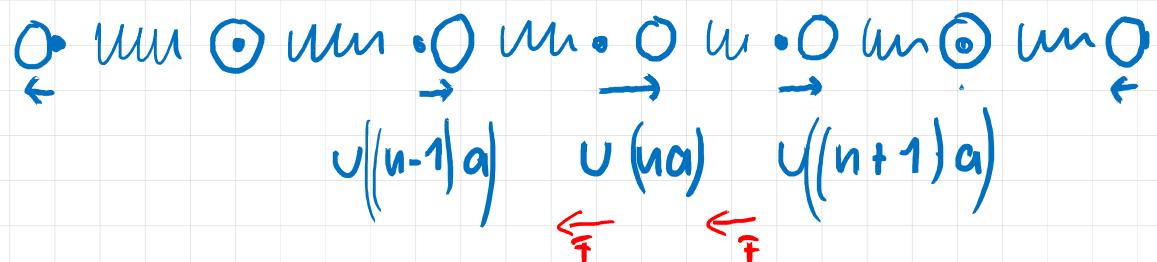
$$\text{Also: } V(x) = \alpha x^2 \text{ . Mit } F = -\nabla V \Rightarrow F = -C x$$

Für kleine Auslenkungen lineare Rückstellkräfte!

5.2 Klassische Theorie der 1D - Kette

(einfacher als 3D-Fall, gleiche Physik)

$$(n-3)a \quad (n-2)a \quad (n-1)a \quad na \quad (n+1)a \quad (n+2)a \quad (n+3)a$$



Annahme: Kraft nur zwischen Nachbaratomen mit Kraftkonstante c

$$\begin{aligned}\Pi \ddot{u}(na) &= \bar{F}(na) = -c[u(na) - u((n-1)a) + u(na) - u((n+1)a)] \\ &= -c[2u(na) - u((n-1)a) - u((n+1)a)]\end{aligned}$$

Ansatz $u(na, t) = A e^{i(kna - \omega t)}$ d.h. wir nehmen eine laufende auf Gitterpunkten definierte Welle an

Einsetzen liefert:

$$\begin{aligned}-\eta \omega^2 A e^{i(kua - \omega t)} &= -C \left[2 - e^{-ika} - e^{ika} \right] A e^{i(kua - \omega t)} \\&= -2C \left[1 - \frac{e^{-ika} + e^{ika}}{2} \right] A e^{i(kua - \omega t)} \\&= -2C \left[1 - \cos ka \right] A e^{i(kua - \omega t)} \\ \omega^2 &= \frac{2C}{\eta} \left[1 - \cos ka \right]\end{aligned}$$