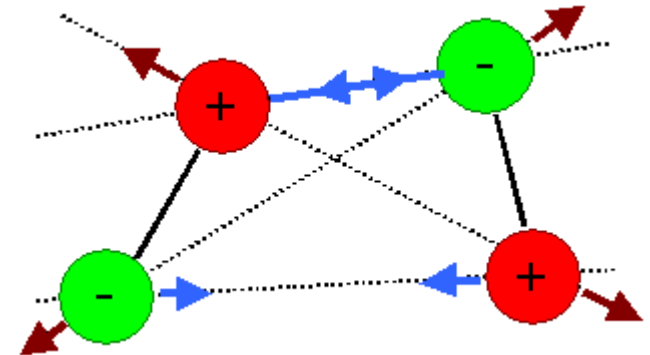
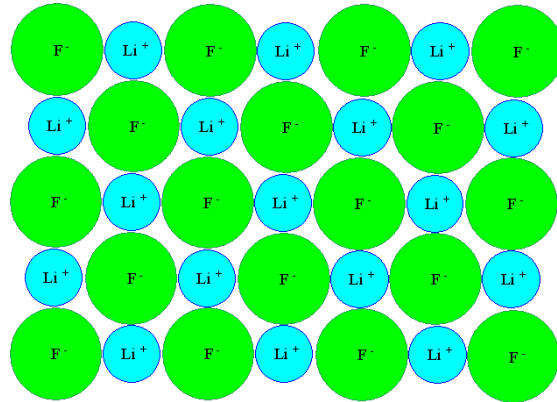


IV.3 Ionenkristalle

Im Vergleich zu den schwachen Bindungen in Molekül- oder van der Waals-Kristallen zwischen den neutralen Atomen ist die ionische Bindung hervorgerufen durch die elektrostatische Wechselwirkung zwischen Ionen sehr stark.



Im Idealfall entspricht die Elektronenkonfigurationen der Ionen der eines Edelgasatoms == abgeschlossene Schale

IV.3.1 Ionische Bindungsenergie

stärkste WW im Ionenkristall : Coulomb-WW $\Phi(r) \sim 1/r$
(ist langreichweitig im Vergleich zu van der Waals!)

-Die anziehende Wechselwirkung wird, wie im Falle der Molekulkristalle, von einem abstoßenden Potenzial abgefangen :

$$U(r) = U_{\text{abstoßend}}(r) + U_{\text{anziehend}}(r)$$

$$\text{abstoßend} : \sim c/r^m \text{ oder Born-Mayer } \sim c \exp(-r/\rho)$$

Exponentieller Abfall des Born-Mayer Potentials im Ionen-Fall besser geeignet !

Man summiert über die Ionenpaare : $u_i = 0.5 \sum_j u(r_{ij})$ summiert wird über alle i ungleich j .

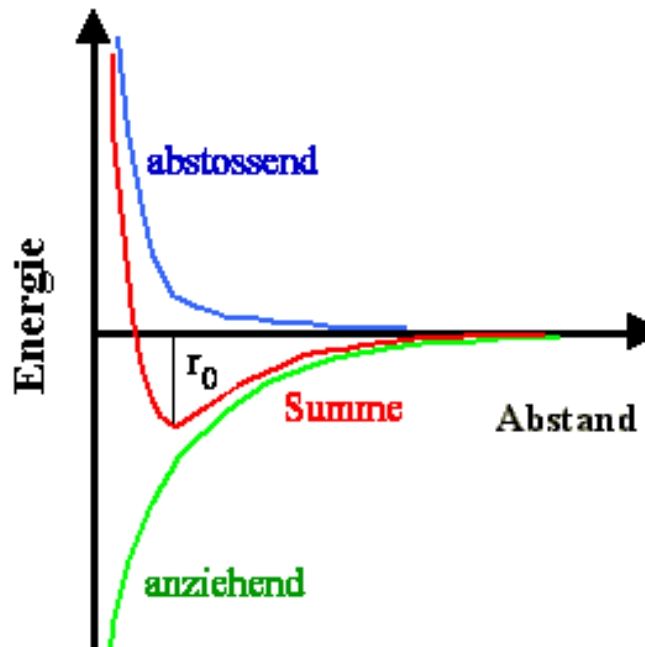
$$U_{\text{tot}} = 2N u_i = N \sum_{ij} u_{ij} \quad \text{da es nun } 2N \text{ Ionen gibt}$$

$|R_{ij}| = \alpha'(R_{ij}) R_0$ mit R_0 dem Abstand zwischen 2 nächsten Nachbarn;

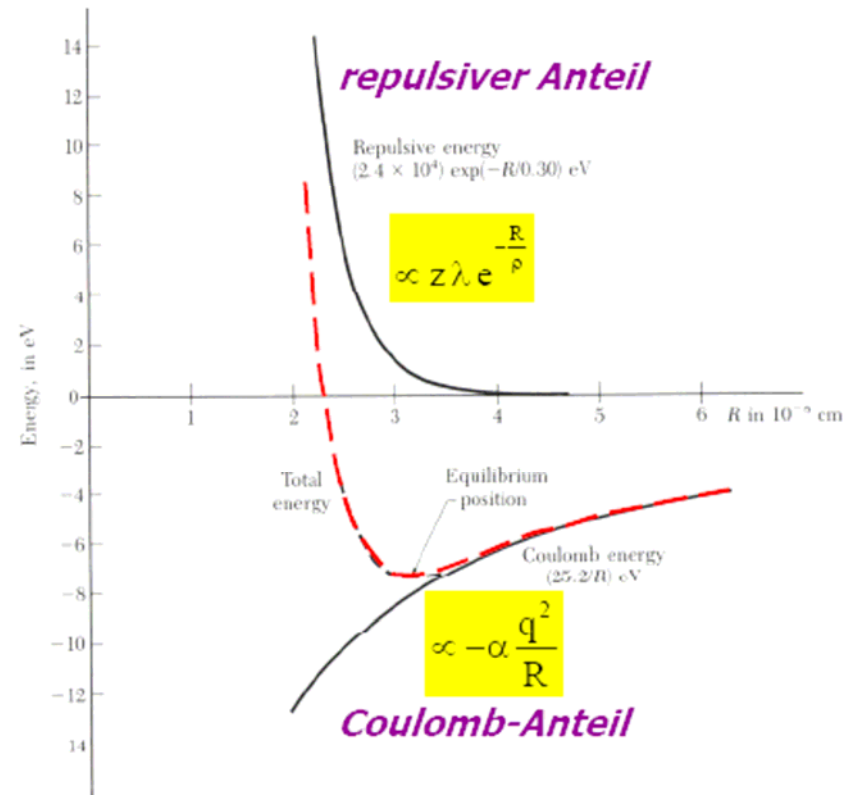
α' ist dimensionslos größer als 1 !

Damit ist :

$$U_{\text{Coulomb tot}} = -N \frac{e^2}{R_0} \underbrace{\sum_{R_{ij} \neq 0} \frac{\pm}{\alpha'(R_{ij})}}_{\text{Madelung-Konstante } \alpha} \quad \text{Wechselndes Vorzeichen entsprechend der Ladungen}$$



Potential im KCl-Kristall



(Quelle: Ch. Kittel, Introduction to Solid State Physics, Wiley, New York)

- bei dem schnell abfallenden abstoßenden Potenzial sind nur die nächsten Nachbarn zu berücksichtigen !

$$U_{\substack{tot \\ abstoßend}} = N \cdot Z \cdot c \cdot \exp\left(\frac{-R_0}{\rho}\right)$$

damit ergibt sich

$$U_{tot}(R) = N \cdot \left[Z \cdot c \cdot \exp\left(\frac{-R_0}{\rho}\right) - \frac{\alpha \cdot e^2}{R_0} \right]$$

$$\Rightarrow \text{im Gleichgewicht: } \left. \frac{\partial U_{tot}(R)}{\partial R} \right|_{R=R_0} = 0$$

$$\Rightarrow -Z \cdot c \cdot \left(\frac{1}{\rho}\right) \exp\left(\frac{-R_0}{\rho}\right) + \frac{\alpha \cdot e^2}{R_0^2} = 0$$

$$\Leftrightarrow Z \cdot c \cdot \exp\left(\frac{-R_0}{\rho}\right) = \frac{\rho}{R_0} \frac{\alpha \cdot e^2}{R_0}$$

$$\Rightarrow U_{tot}(R) = -N \frac{\alpha \cdot e^2}{R_0} \cdot \underbrace{\left(1 - \frac{\rho}{R_0}\right)}_{\text{Korrektur wegen Abstoßung}}$$

-Typisch ist $\rho \sim 0.1 R_0$ damit beträgt die Korrektur lediglich $\sim 10\%$!

Achtung : U_{tot} ist die Bindungsenergie bezüglich freier Ionen nicht freier Atome!

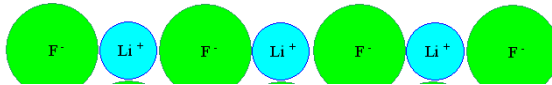
IV.3.2 Madelung-Konstante

- das eigentliche Problem liegt in der Berechnung der Madelung-Konstante :

$$\underbrace{\sum_{R_{ij} \neq 0} \frac{\pm}{\alpha'(R_{ij})}}_{\text{Madelung-Konstante}} \quad \alpha$$

- α hängt nur von der Kristallstruktur ab !
- aber die $1/R$ -Summen konvergieren nicht

Beispiele : a) lineare Kette mit alternierenden Ladungen



$$\underbrace{\sum_{R_{ij} \neq 0} \frac{\pm}{\alpha'(R_{ij})}} = 2 \left[1 - \frac{1}{2} + \frac{1}{3} - \frac{1}{4} + \frac{1}{5} \dots \right]$$

Madelung-Konstante α

$$= 2 \cdot \ln(2) = 1.386$$

b) NaCl-Struktur

Bezug auf Cl^- : 6 positive bei R_0
 12 negative bei $\sqrt{2}R_0$
 8 positive bei $\sqrt{3}R_0$
 6 negative bei $2R_0$

$$\alpha = \frac{6}{1} - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \frac{6}{2} + \dots - \dots$$

Sehr schlechte Konvergenz

$$= 6 - 8.485 + 4.620 - 3 + \dots - \dots$$

Ausweg : 1) Evjen'sche Methode : Zerlegung in neutrale Gruppen,
da die WW dazwischen schneller abfällt ($1/R^5$)
2) Ewald'sche Methode : man überträgt einen Teil der
Summation in den reziproken Raum !

-für die einfachsten Ionen-Strukturen ergibt sich :

	α
NaCl	1.74756
CsCl	1.76276
ZnS	1.6381

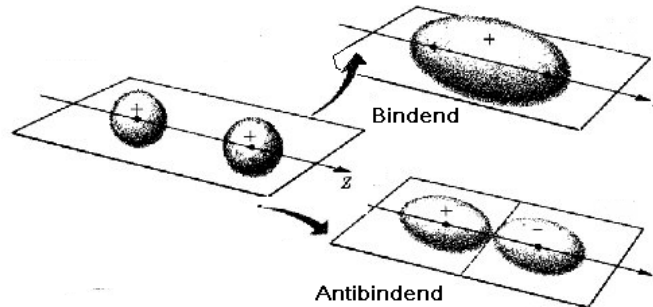
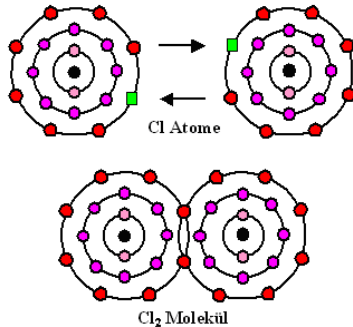
-zwischen NaCl und CsCl Struktur gibt es wenig Unterschied; welche Struktur sich bildet hängt von der Abstoßung ab (Ionen-Radien!).

-NaCl und CsCl können sogar koexistieren (Oberfläche / amorphes Material)

- Messung von dem Bulk-Modul gibt die Born-Mayer-Parameter

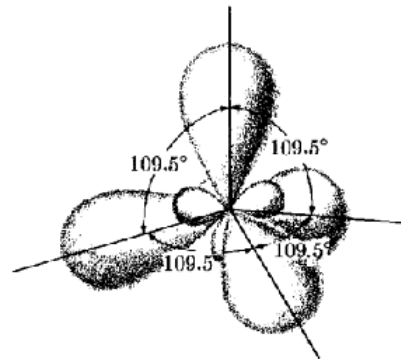
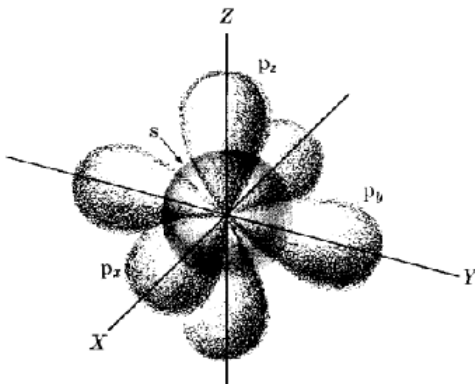
IV.4 Kovalente Kristalle

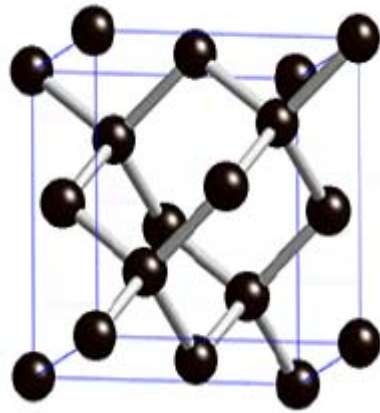
Die kovalente Bindung der Chemie ist eine Elektronenpaarbindung; im Gegensatz zu Coulomb- oder van-der-Waals WW ist sie gerichtet !
also nicht nur von Abstand der Atome/Ionen abhängig!



Elektronen bleiben in Orbitalen zwischen den Atomen/Ionen 'lokalisiert'

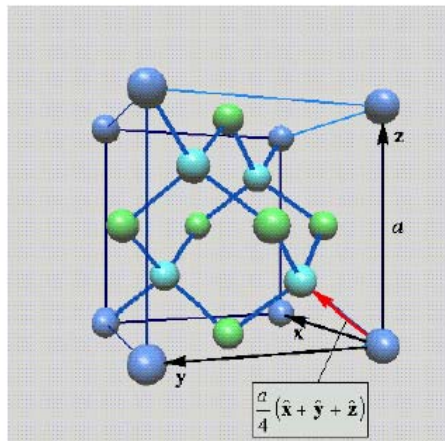
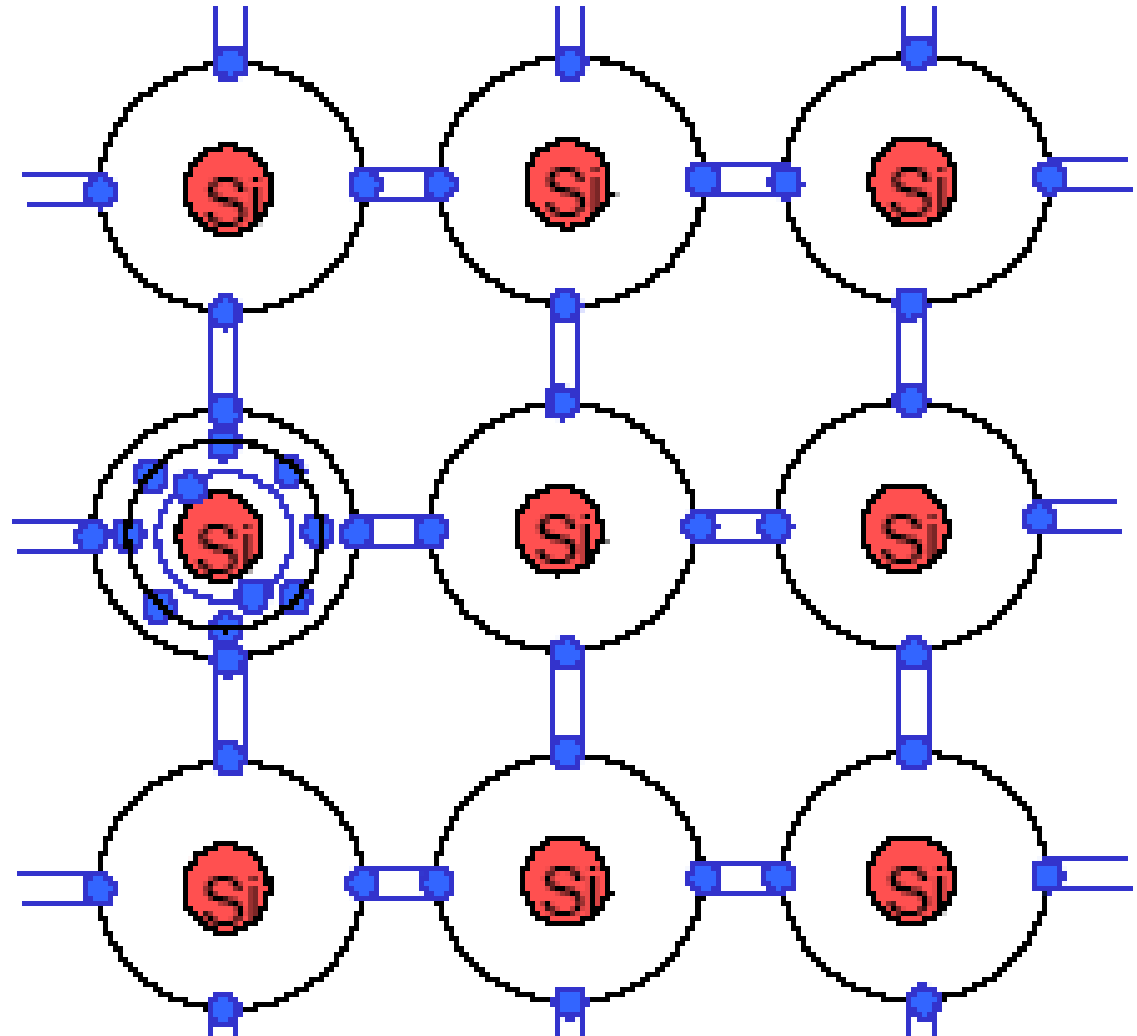
→ Bindung





Silizium-
Kristall mit
kovalenten
Elektronen-
bindungen.

Siliziumkristall



Halbleiter-Materialien

Metalle
Eigenschaften
Aggregatzustand bei 20°C

Metall
Halbmetall
Nichtmetall

Flüssig
Feststoff
Gas

(A) (D)

©2001 periodicsystem.info

Bei Halbleitern ist die äußerste Schale halb gefüllt:
d.h sie haben 4 Elektronen außen:
4. Hauptgruppe
oder 3./5. HG
oder 2./6. HG

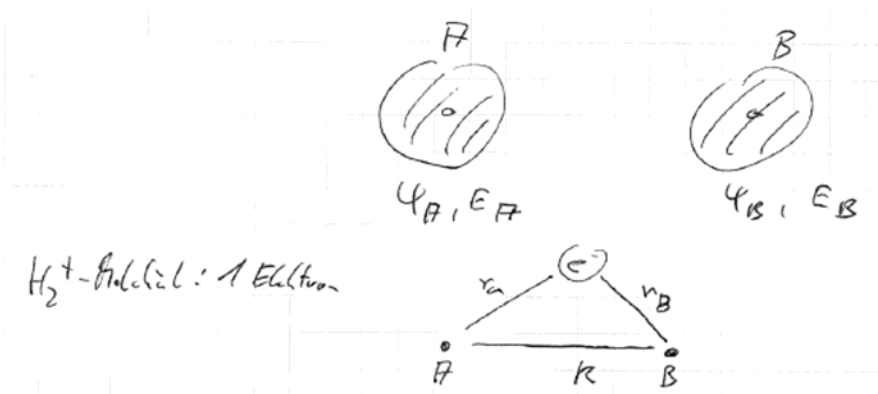
-Die gerichtete Bindung führt zu Strukturen mit nur wenigen Nachbarn : z.B. : C, Si, Ge, Sn

4-wertig \rightarrow 4 nächste Nachbarn \rightarrow Dimantstruktur

sp_3 -Hybridisierung \rightarrow Tetrahedra

Alle diese Strukturen sind sehr offen : Packungsdichte 34%
im Vergleich zu 74% bei fcc oder hcp !

Die kovalente Bindung illustriert sich am besten an Hand des H_2^+ -Moleküls : 2 isolierte H-Atome mit 1e in $|1s\rangle$ Zustand



-Der Hamilton-Operator enthält die kinetische Energie des Elektrons und die Coulombwechselwirkung zwischen allen Partnern :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta - \frac{e^2}{r_A} - \frac{e^2}{r_B} + \frac{e^2}{R}$$

- damit ergibt sich die Schrödingergleichung :

$$H \Psi_{\text{Molekülorbital}} = E \cdot \Psi_{\text{Molekülorbital}}$$

-Näherungslösung mittels linearer Kombination der Zustände der Einzelatome

$$\Psi = C_A \cdot \Psi_A + C_B \cdot \Psi_B$$

$$E' = \frac{\int \Psi^* \cdot H \Psi d\vec{r}}{\int \Psi^* \cdot \Psi d\vec{r}}$$

Frage : Welche Koeffizienten C_A, C_B minimieren E' ?

$$S = \int \Psi_A^* \cdot \Psi_B d\vec{r}$$

Überlappungsintegral

$$H_{AA} = \int \Psi_A^* \cdot H \Psi_A d\vec{r} = \int \Psi_A \cdot H \Psi d\vec{r}$$

$$H_{AB} = \int \Psi_A^* \cdot H \Psi_B d\vec{r} = \int \Psi_A \cdot H \Psi_B d\vec{r}$$

Annahme : reelle Wellenfunktionen!

$$E' = \frac{C_A^2 H_{AA} + C_B^2 H_{BB} + 2C_A C_B H_{AB}}{C_A^2 + C_B^2 + 2C_A C_B S}$$

Bedingung : $\frac{\partial E'}{\partial C_A} = \frac{\partial E'}{\partial C_B} = 0$ Minimierung von E' !

→ Säkular-Gleichungen

$$\Rightarrow \frac{\partial E'}{\partial C_A} = \frac{2C_A H_{AA} + 2C_B H_{AB}}{C_A^2 + C_B^2 + 2C_A C_B S} - \frac{2C_A + 2C_B S}{C_A^2 + C_B^2 + 2C_A C_B S} E' = 0$$

$$\Rightarrow C_A (H_{AA} - E') + C_B (H_{AB} - E' S) = 0$$

und analog : $C_A (H_{Ab} - E' S) + C_B (H_{BB} - E') = 0$

Diese Gleichungen sind lösbar, wenn die Determinante verschwindet

$$(H_{AA} - E')(H_{BB} - E') - (H_{Ab} - E'S)^2 = 0$$

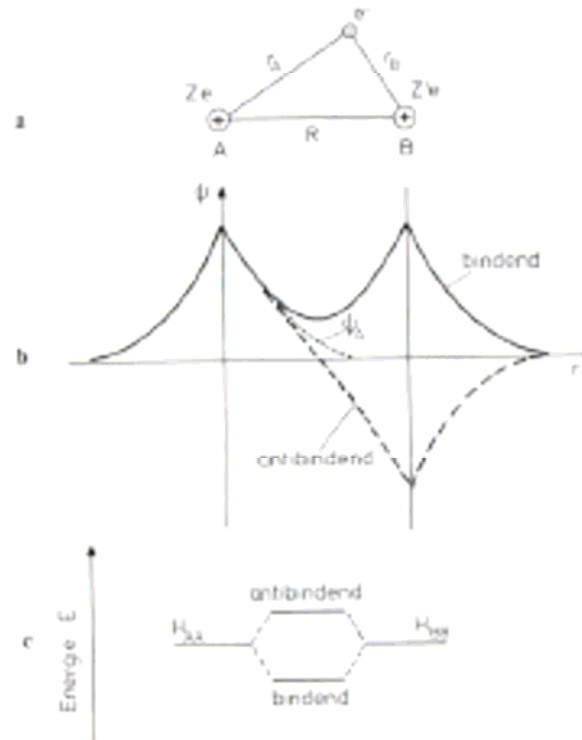
$$\text{da } H_{AA} = H_{BB} \Rightarrow$$

$$E'_{\pm} = \frac{H_{AA} \pm H_{AB}}{1 \pm S}$$

Energie der Molekülorbitale

-Bemerkung : unendlich weit entfernte Kerne : $S=H_{AB}=0$
und damit wird $E'=H_{AA}$ wie im Atom !

-mit dem räumlichen Überlapp folgt eine Aufspaltung der Energie-Niveaus :



(Quelle: Ibach/Lüth,
Festkörperphysik,
Springer, Berlin)

-warum heißt das tiefere Orbital bindend?

Die Gesamtenergie ist geringer bei geringem Abstand

$$\rightarrow \Phi'(R) > 0$$

-Das bindende Orbital entspricht $C_A=C_B$ (mit Normierung!)

Einsetzen in die Säkulargleichung :

$$C_A(H_{AA} - E') + C_A(H_{AA} - E' S) =$$

$$C_A\left(H_{AA} - \frac{H_{AA} \pm H_{AB}}{1 \pm S}\right) + C_A\left(H_{AA} - \frac{H_{AA} \pm H_{AB}}{1 \pm S} S\right) =$$

mit +

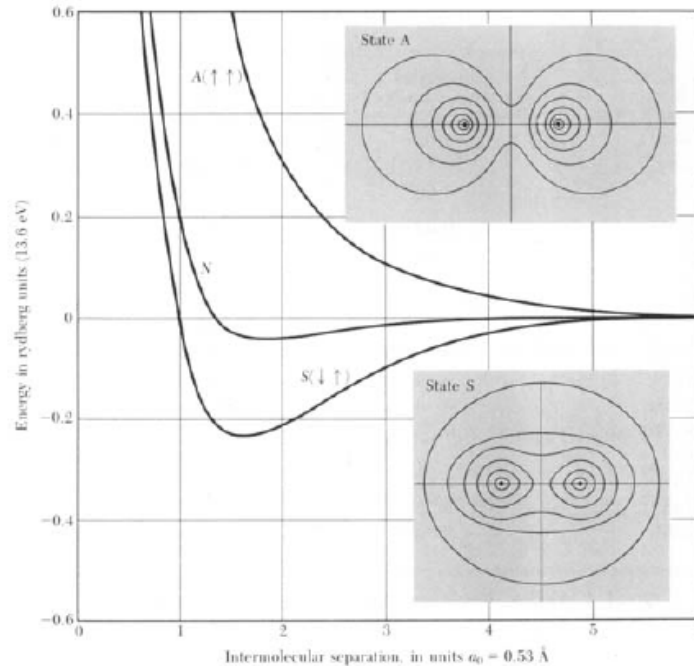
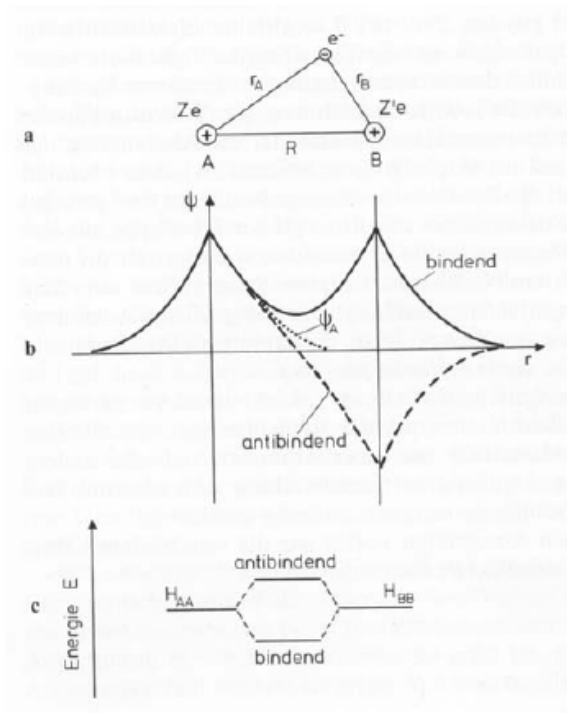
$$\frac{C_A}{1+S}(H_{AA} + SH_{AA} - H_{AA} - H_{AB} + H_{AB} + H_{AB}S - SH_{AA} - H_{AB}S) = 0$$

-das bindende Orbital entspricht stärkerer Elektronendichte zwischen den Kernen

- das antibindende Orbital, $\psi_A - \psi_B$, Besetzung $\rightarrow \Phi'(R) < 0$

Kovalente Bindung

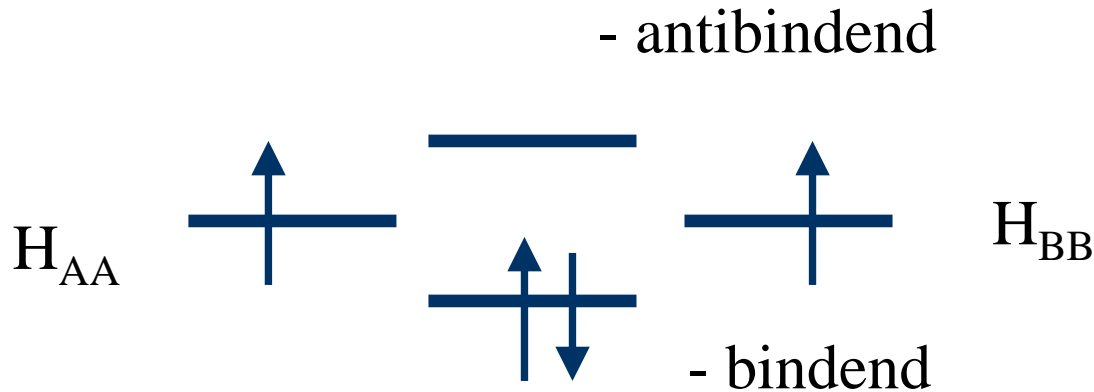
Orbitale im H_2^+ -Molekül



(Quelle: Ch. Kittel, Introduction to Solid State Physics, Wiley, New York)

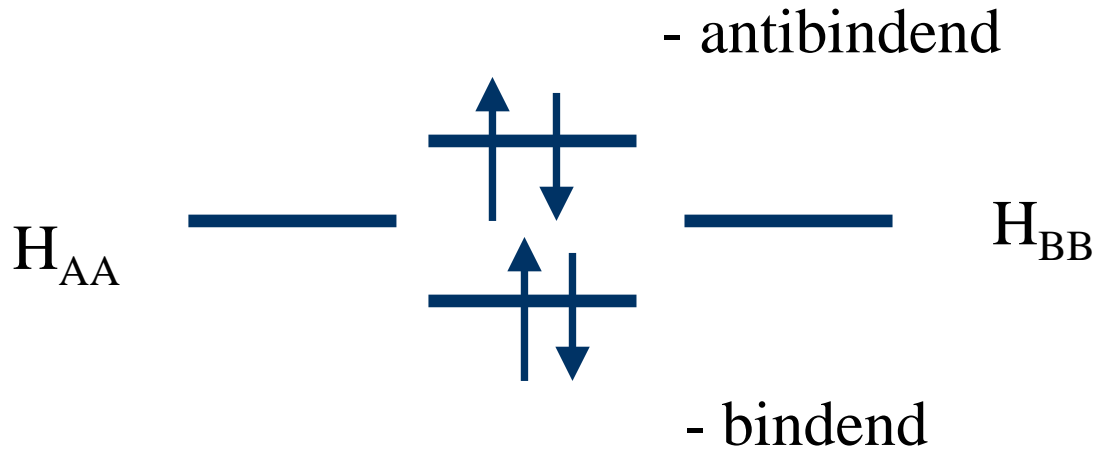
(Quelle: Ibach/Lüth, Festkörperphysik, Springer, Berlin)

-Neutrales H-H Molekül



- im Molekül gehen beide Elektronen in das bindende Orbital
- die kovalente Bindung aufgrund von Überlapp ist eng an die Spin-Ausrichtung gekoppelt (Austauschwechselwirkung).

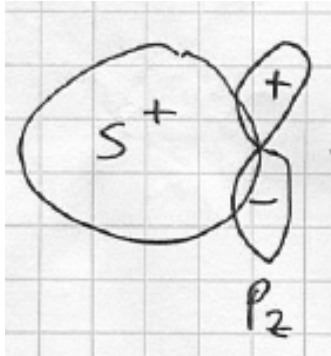
-Neutrales He₂ Molekül



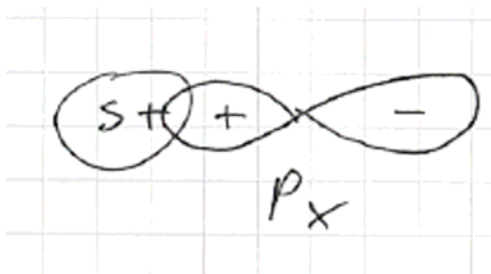
- die 4 Elektronen verteilen sich auf die bindenden und antibindenden Orbitale → kein Energie-Gewinn !

- allgemein kann eine kovalente Bindung nur bei unvollständig gefüllter Schalen auftreten !

-Die kovalente Bindung wird von der Orientierung der Orbitale bestimmt :

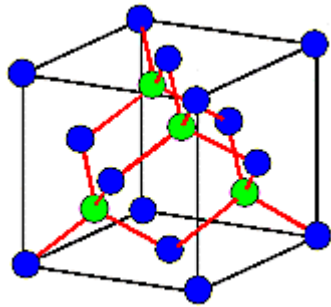


- kein Überlapp s p

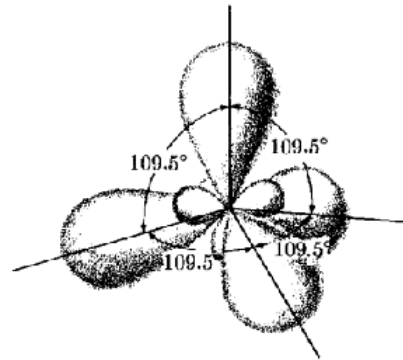
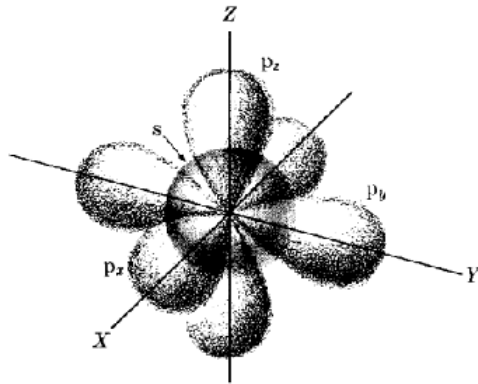


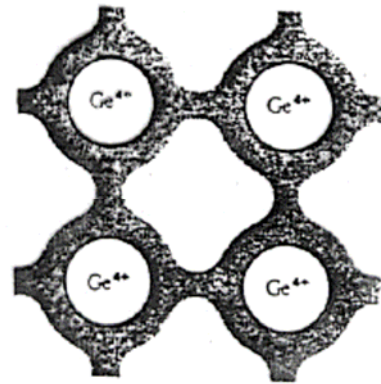
-Überlapp da kein Vorzeichenwechsel!
➔ sp^3 Hybridisierung !

-die Rechnung des H_2 -Moleküls läßt sich verallgemeinern :
-LCAO : linear combination of atomic orbitals !

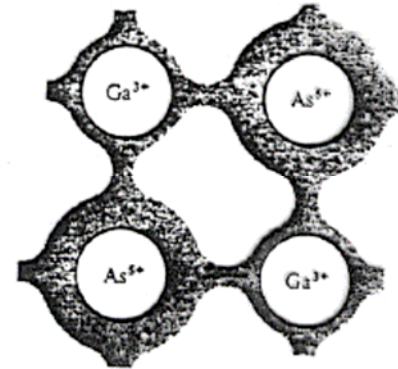


Diamant- und ZnS-Struktur

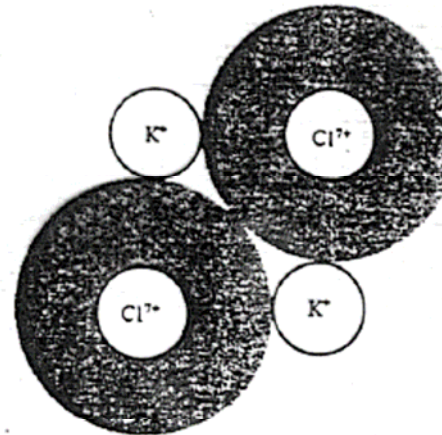
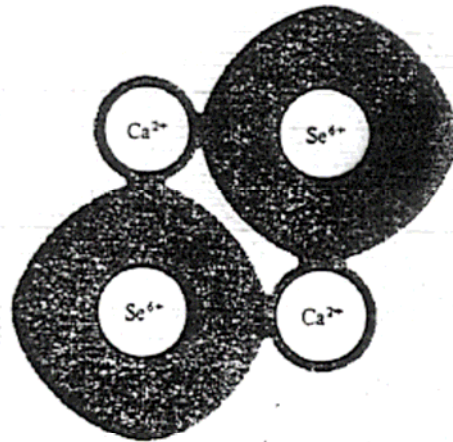




(a)



(b)

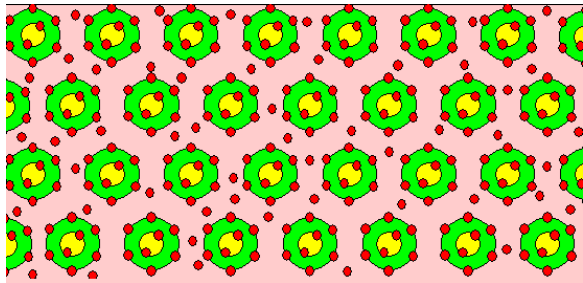


-Der Übergang zwischen kovalenter und ionischer Bindung ist kontinuierlich !

- rein ionische (LiF) oder rein kovalente Bindung sind die Ausnahme

IV.5 Metallische Bindung

- dehnt sich die kovalente Bindung über den gesamten Kristall aus, ergibt sich die metallische Bindung
- Elektron ist nicht lokalisiert → hohe Leitfähigkeit



- Vorstellung : positive Ionenrümpfe im Elektronensee
- Übergang kontinuierlich : kovalent-metallisch : Leitungselektronen nicht völlig frei
- ionisch-metallisch : nur ein kleiner Teil von Valenzelektronen
- Beispiel Ni : schon die 4s-Wellenfunktion hat beträchtliche Amplitude im Bereich der nn und nnn Abstände

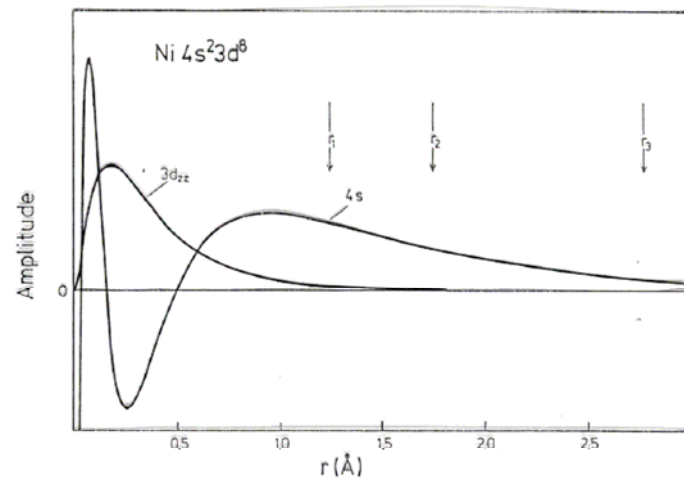


Abb. 1.8. Die Amplitude der $3d_{zz}$ -Wellenfunktion und der $4s$ -Wellenfunktion von Ni nach *Walch u. Goddard* [1.4]. Die halbe Entfernung zu den nächsten, übernächsten und drittnächsten Nachbarn (r_1 , r_2 und r_3) sind zum Vergleich mit eingetragen

Bindungsenergie : bindend : Coulomb; Austausch
 positiv : kinetische Energie der Leitungselektronen

$$U = U_{\text{coulomb}} + U_{\text{austausch}} + U_{\text{kinetisch}}$$

<0 <0 >0

- die Bindungsenergie ist geringer als bei ionischer Bindung
- interatomare Abstände relativ groß, da dadurch die kinetische Energie verringert wird : $p \sim k \sim 1/a$

- Metalle haben meist dicht-gepackte Strukturen, d.h. hohe Symmetrie und eine hohe Anzahl von nn
- die Bindung ist zunächst nicht gerichtet
- die metallische Bindung ist **nicht einfach berechenbar** !

Details der elektronischen Struktur bestimmen die metallische Bindung

➔ für eine empirische Beschreibung braucht man **VIELE**
Parameter

(vgl. bei Edelgas-Kristallen braucht man nur 2 Parameter!)

IV.6 Wasserstoffbrückenbindung

- das Wasserstoffatom (Proton) unterscheidet sich von allen anderen :
 - 1) H^+ (Proton) ist 10^5 mal kleiner (Radius $\sim 10^{-13} \text{cm}$)
 - 2) H^- entspricht He-Konfiguration
 - 3) Ionisierungsenergie ist sehr hoch (13.54eV)

damit ist es sehr schwierig im Festkörper das Elektron vollständig vom Proton zu entfernen !

es bilden sich **KEINE** Ionen Kristalle

- Aufgrund von 2) bilden sich auch keine kovalenten Kristalle
- H-Atome tragen entweder nicht zur Bindung bei oder bilden eine H-Brücke

H-Brücke \Leftrightarrow H-Atom bindet zwei Atome

-das H-Atom sitzt auf der Oberfläche der großen negativen Ionen
z.B. O^- im Fall von Eis !

➔ starke Lokalisierung der Elektronen zwischen O und H
Zusätzlich besteht eine elektrostatische Wechselwirkung zu weiteren Anionen !

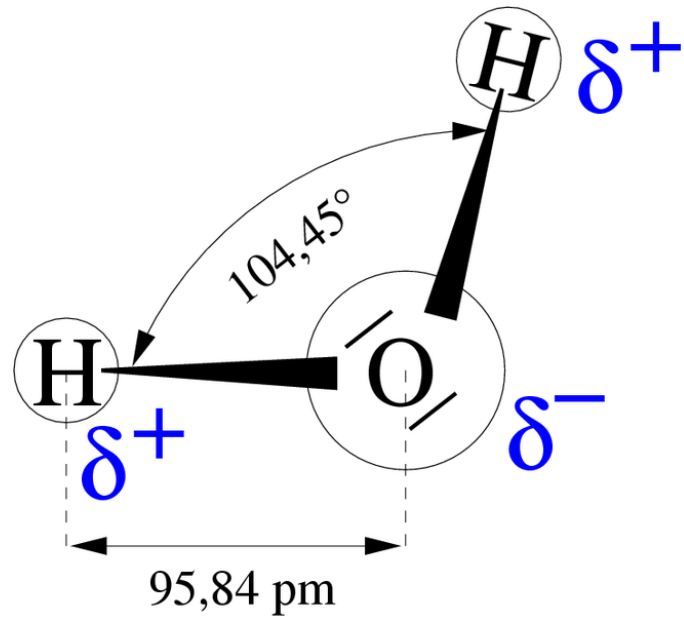
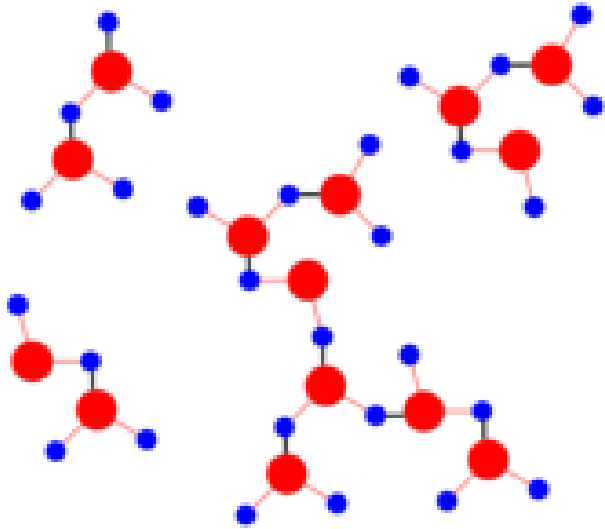
-die Wasserstoffe sitzen nicht symmetrisch :

eine Bindung stärker kovalent \Leftrightarrow eine stärker elektrostatisch

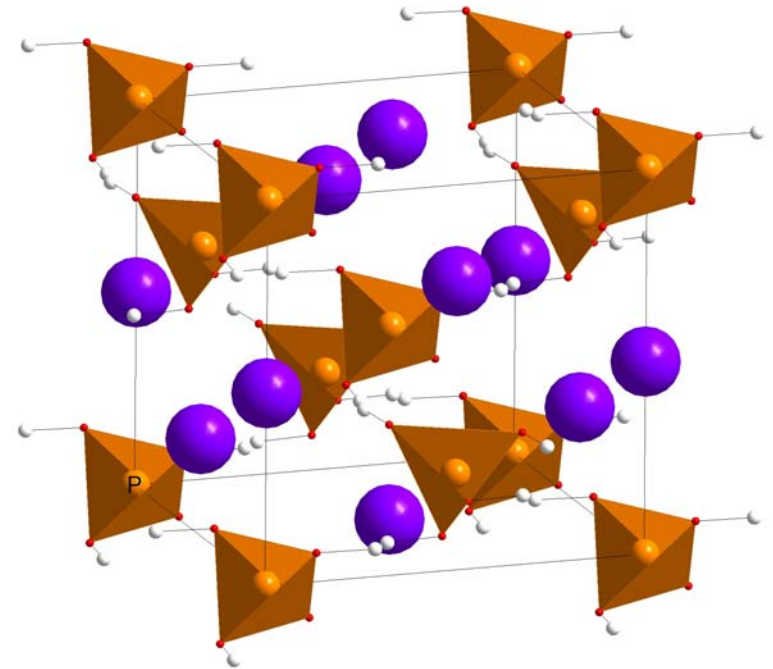
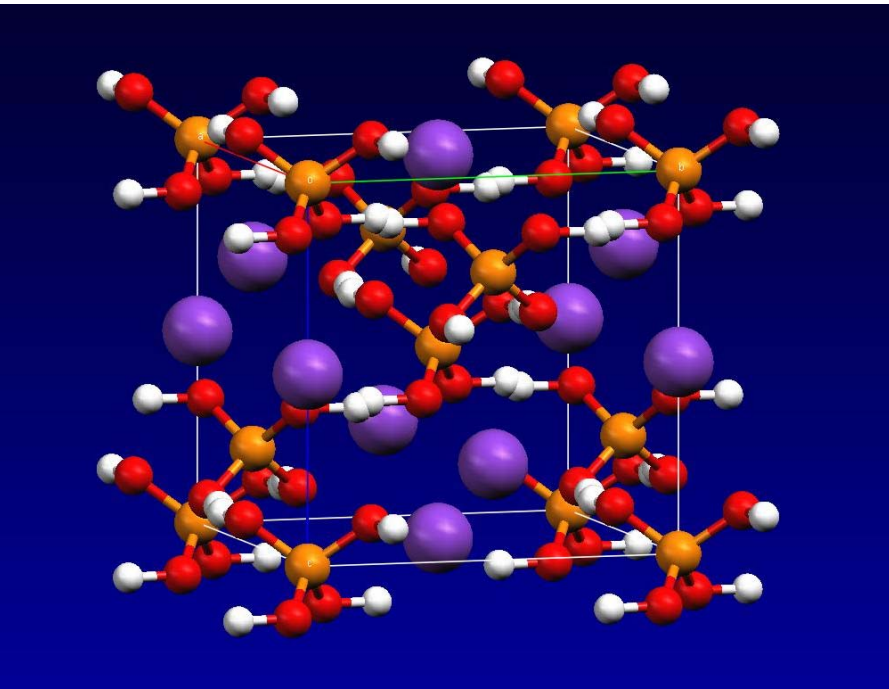
-die Bindungsenergie eine H-Brücke liegt bei $\sim 0.1\text{eV}$ und ist damit 10x höher als bei van-der-Waals !

- H-Brücken dominieren in der Bindung organischer Moleküle

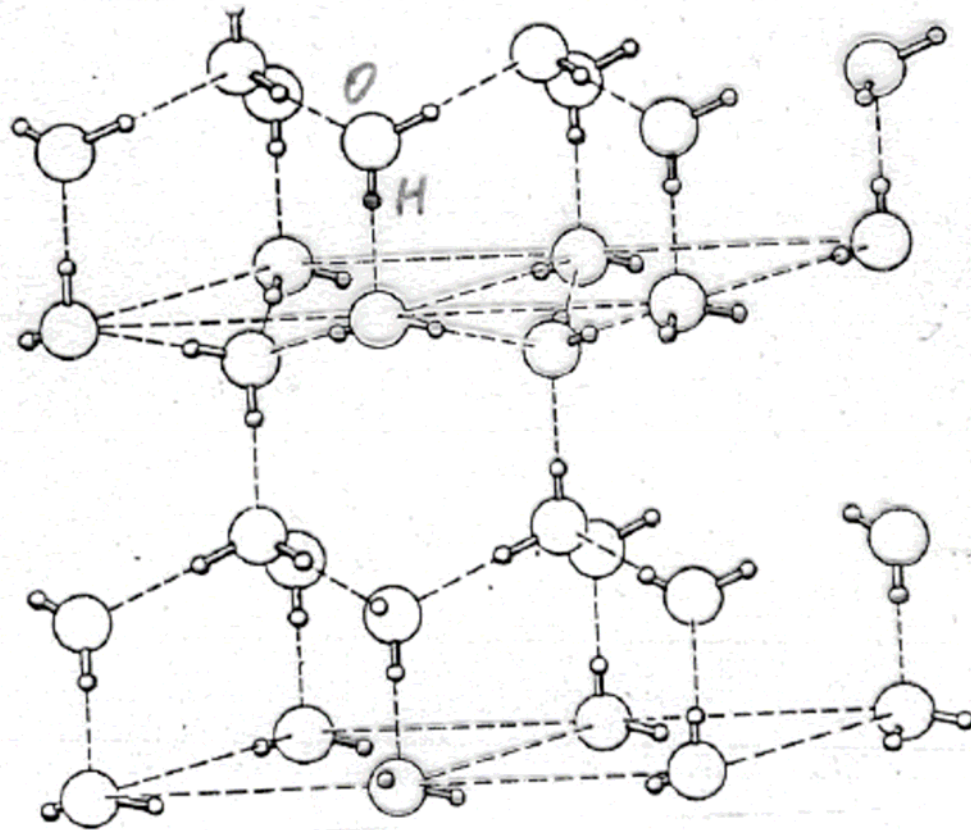
Wasserstoffbrückenbindung



Kaliumdihydrogenphosphat (KDP)



- Ferroelektrikum durch Ordnen der H plus Drehung von PO_4
- H'e sitzen in einem Doppelmulden Potenzial !



- Struktur von Eis bei hohem Druck ist nicht vollständig geklärt
- Problem Inkompatibilität der Eismoleküle mit einer perfekten Struktur (Frustration \Leftrightarrow Modell für Magnetismus)

IV.5 Ionen-Radien, Atomradien

- will man die Bindungen in einer Kristallstruktur qualitativ verstehen, müsste man die Schrödingergleichung für ALLE Elektronen lösen !
- die geht unter gewissen Annahmen und führt zur elektronischen Struktur → Kapitel elektronische Struktur
- für ein erstes Verständnis sind aber einfachere Konzepte besser :
→ Atom- und Ionen-Radien

- den Abstand der Atome, Ionen bestimmt die Kristallographie
- Modell für Alkali-Halogenid-Kristalle : $d=r^++r^-$

Ionen-Radien

Für die Kristalle A^+X^- erhält man die Tabelle
mit $A= \text{Li, Na, K, Rb, Cs}$
 $X= \text{F, Cl, Br, I}$

Table 19.1
 PROPOSED IONIC RADII FOR THE ALKALI HALIDES^a

	Li ⁺ (0.60)	Na ⁺ (0.95)	K ⁺ (1.33)	Rb ⁺ (1.48)	Cs ⁺ (1.69)
<u>F⁻ (1.36)</u>					
<i>d</i>	2.01	2.31	2.67	2.82	3.00
$r^- + r^+$	1.96	2.31	2.69	2.84	3.05
$r^>/r^<$	2.27	1.43	1.02	1.09	1.24
<u>Cl⁻ (1.81)</u>					
<i>d</i>	2.57	2.82	3.15	3.29	3.57
$r^- + r^+$	2.41	2.76	3.14	3.29	3.50
$r^>/r^<$	3.02 [2.56]	1.91	1.36	1.22	1.07
<u>Br⁻ (1.95)</u>					
<i>d</i>	2.75	2.99	3.30	3.43	3.71
$r^- + r^+$	2.55	2.90	3.28	3.43	3.64
$r^>/r^<$	3.25 [2.76]	2.05	1.47	1.32	1.15
<u>I⁻ (2.16)</u>					
<i>d</i>	3.00	3.24	3.53	3.67	3.95
$r^- + r^+$	2.76	3.11	3.49	3.64	3.85
$r^>/r^<$	3.60 [3.05]	2.27	1.62	1.46	1.28

r^-

$$[\sqrt{2} \cdot r^-]$$

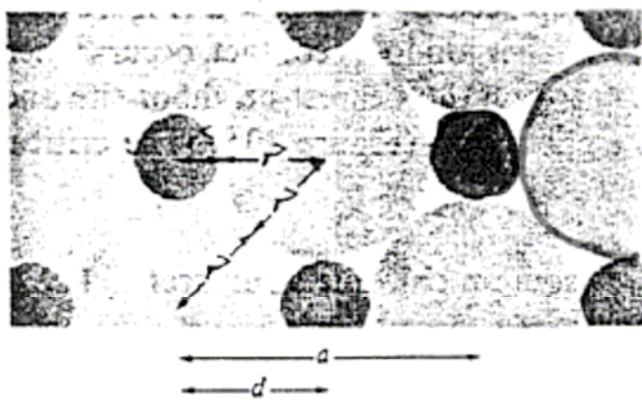


Figure 19.9

The state of affairs when the radius ratio has its critical value $r^+/r^- = \sqrt{2} + 1$. For smaller ratios Figure 19.7 holds; for larger ratios, Figure 19.8 holds. The value for the critical ratio follows from the observation that when the ratio is critical the relations $d = \sqrt{2} r^+$ and $d = r^+ + r^-$ must both hold.

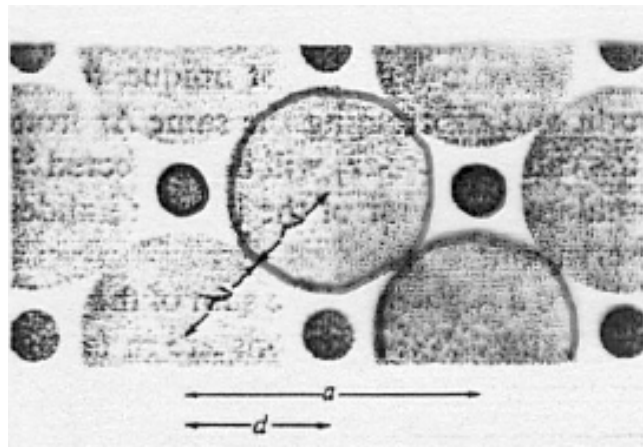


Figure 19.8

Same plane as in Figure 19.7, but now the disparity in ionic radii is so great that each large ion makes contact only with the nearest large ion. In this case the nearest-neighbor distance d (defined to be the shortest distance between ionic centers) is related only to the larger ionic radius r^+ by $d = \sqrt{2} r^+$.

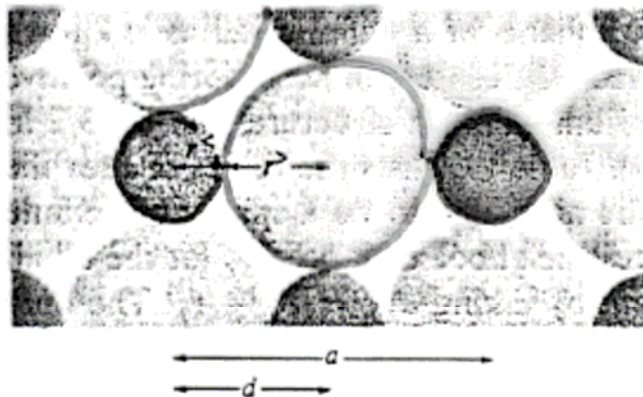


Figure 19.7

A [100] plane of the sodium chloride structure containing the centers of ions. Each large ion makes contact only with the neighboring small ions. Therefore the nearest-neighbor distance d is equal to the sum of the ionic radii, $r^+ + r^-$. This is the normal state of affairs.