

3 Bindungen im Festkörper

In diesem Kapitel werden die Wechselwirkungen zwischen den Atomen bzw. Ionen eines Kristalls etwas näher betrachtet.

3.1 Allgemeine Bemerkungen

Im Wesentlichen gibt es die folgenden fünf Bindungstypen:

Van der Waals Bindungen liegen in einem Kristall aus Edelgasen vor, so z.B. in einem Argon-Kristall

kovalente Bindungen findet man bei neutralen Atomen, die durch überlappende Teile ihrer Elektronenverteilung zusammen halten, die allerdings an die jeweiligen Atomen gebunden sind (Kohlenstoff).

ionische Bindung findet man bei Kristallen von Metallhalogeniden, wie z.B, *NaCl*-Kristall

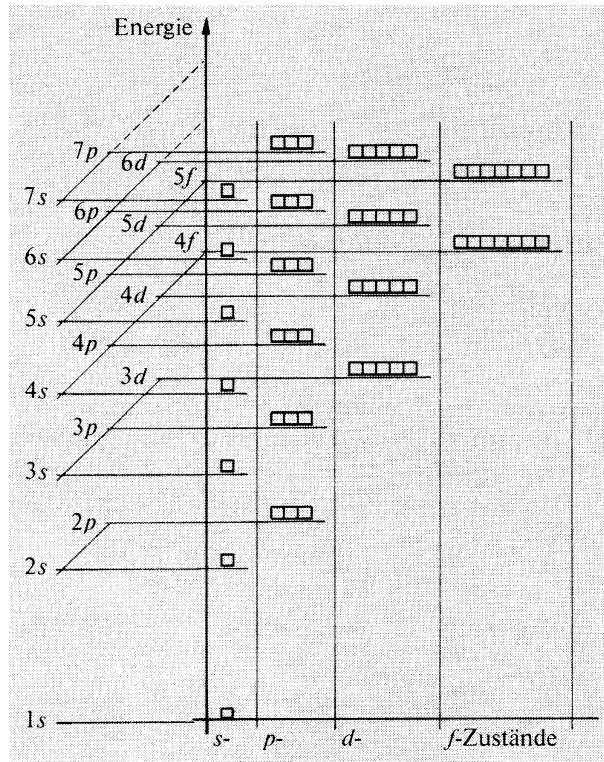
metallische Bindung liegt bei den Alkaliatomen vor. Dabei gibt jedes Atom ein Elektron an einen "Elektronensee" ab, der sich über den gesamten Kristall erstreckt und den Elektronen eine freie Bewegung im Kristall ermöglicht. In diesem See liegen die positiv geladenen Rumpfe.

Wasserstoffbrückenbindung bilden sich aus, wenn Wasserstoff an ein Atom mit hoher Elektronegativität gebunden wird. Dabei wird dem Wasserstoffatom das eine Elektron weitgehend entzogen. Befindet sich dieses Wasserstoffatom in der Nachbarschaft eines anderen Atoms kann es zu einer Bindung zwischen dem lokal positiven Wasserstoff und der Elektronenhülle des anderen Atoms kommen (typ. Bindungsenergie 0,1eV).

3.1.1 Das Periodensystem der Elemente

H ¹																	He ²
1s																	1s ²
Li ³	Be ⁴											B ⁵	C ⁶	N ⁷	O ⁸	F ⁹	Ne ¹⁰
2s	2s ²											2s ² 2p	2s ² 2p ²	2s ² 2p ³	2s ² 2p ⁴	2s ² 2p ⁵	2s ² 2p ⁶
Na ¹¹	Mg ¹²											Al ¹³	Si ¹⁴	P ¹⁵	S ¹⁶	Cl ¹⁷	Ar ¹⁸
3s	3s ²											3s ² 3p	3s ² 3p ²	3s ² 3p ³	3s ² 3p ⁴	3s ² 3p ⁵	3s ² 3p ⁶
K ¹⁹	Ca ²⁰	Sc ²¹	Ti ²²	V ²³	Cr ²⁴	Mn ²⁵	Fe ²⁶	Co ²⁷	Ni ²⁸	Cu ²⁹	Zn ³⁰	Ga ³¹	Ge ³²	As ³³	Se ³⁴	Br ³⁵	Kr ³⁶
4s	4s ²	3d	3d ²	3d ³	3d ⁵	3d ⁵	3d ⁶	3d ⁷	3d ⁸	3d ¹⁰	3d ¹⁰	4s ² 4p	4s ² 4p ²	4s ² 4p ³	4s ² 4p ⁴	4s ² 4p ⁵	4s ² 4p ⁶
Rb ³⁷	Sr ³⁸	Y ³⁹	Zr ⁴⁰	Nb ⁴¹	Mo ⁴²	Tc ⁴³	Ru ⁴⁴	Rh ⁴⁵	Pd ⁴⁶	Ag ⁴⁷	Cd ⁴⁸	In ⁴⁹	Sn ⁵⁰	Sb ⁵¹	Te ⁵²	I ⁵³	Xe ⁵⁴
5s	5s ²	4d	4d ²	4d ⁴	4d ⁵	4d ⁵	4d ⁷	4d ⁸	4d ¹⁰	4d ¹⁰	4d ¹⁰	5s ² 5p	5s ² 5p ²	5s ² 5p ³	5s ² 5p ⁴	5s ² 5p ⁵	5s ² 5p ⁶
Cs ⁵⁵	Ba ⁵⁶	La ⁵⁷	Hf ⁷²	Ta ⁷³	W ⁷⁴	Re ⁷⁵	Os ⁷⁶	Ir ⁷⁷	Pt ⁷⁸	Au ⁷⁹	Hg ⁸⁰	Tl ⁸¹	Pb ⁸²	Bi ⁸³	Po ⁸⁴	At ⁸⁵	Rn ⁸⁶
6s	6s ²	5d	4f ¹⁴	5d ²	5d ³	5d ⁴	5d ⁵	5d ⁶	5d ⁸	5d ⁹	5d ¹⁰	5d ¹⁰	6s ² 6p	6s ² 6p ²	6s ² 6p ³	6s ² 6p ⁴	6s ² 6p ⁶
Fr ⁸⁷	Ra ⁸⁸	Ac ⁸⁹															
7s	7s ²	6d	7s ²	Ce ⁵⁸	Pr ⁵⁹	Nd ⁶⁰	Pm ⁶¹	Sm ⁶²	Eu ⁶³	Gd ⁶⁴	Tb ⁶⁵	Dy ⁶⁶	Ho ⁶⁷	Er ⁶⁸	Tm ⁶⁹	Yb ⁷⁰	Lu ⁷¹
				4f ²	4f ³	4f ⁴	4f ⁵	4f ⁶	4f ⁷	4f ⁷	4f ⁸	4f ¹⁰	4f ¹¹	4f ¹²	4f ¹³	4f ¹⁴	4f ¹⁴
				6s ²	6s ²	6s ²	6s ²	6s ²	6s ²	5d	5d	6s ²	6s ²	6s ²	6s ²	6s ²	6s ²
				Th ⁹⁰	Pa ⁹¹	U ⁹²	Np ⁹³	Pu ⁹⁴	Am ⁹⁵	Cm ⁹⁶	Bk ⁹⁷	Cf ⁹⁸	Es ⁹⁹	Fm ¹⁰⁰	Md ¹⁰¹	No ¹⁰²	Lw ¹⁰³
				-	5f ²	5f ³	5f ⁴	5f ⁶	5f ⁷	5f ⁷	6d	6d	7s ²				
				7s ²	7s ²	7s ²	7s ²	7s ²	7s ²	7s ²	7s ²						

Die Elektronenschalen werden nach dem Pauli-Prinzip und der Hundschen-Regel gefüllt, dabei wird die Reihenfolge für die Bahndrehimpulsquantenzahl, auch Nebenquantenzahl genannt, (spdf) nicht immer eingehalten, da für höhere Hauptquantenzahlen die hohen Nebenquantenzahlen energetisch ungünstiger liegen als die nächsthöhere Hauptquantenzahl.

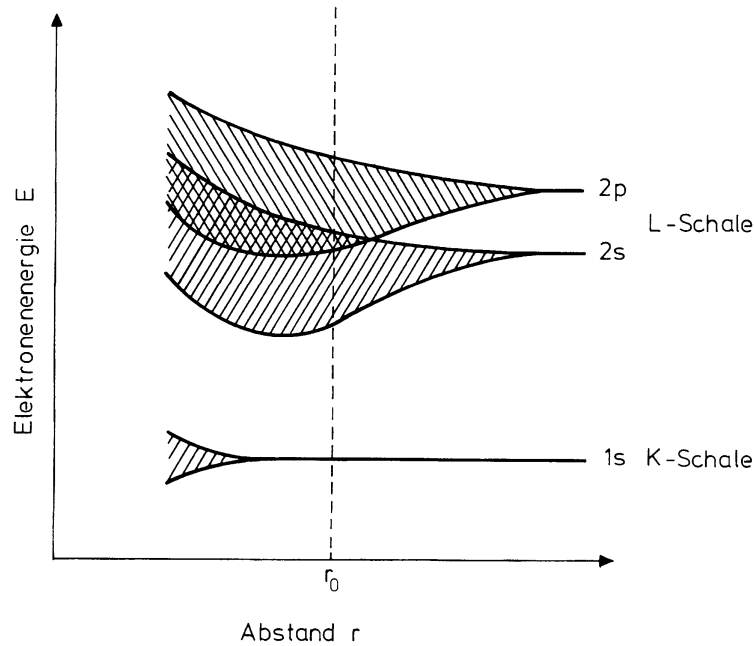


Die Elemente, bei denen erst die d -Zustände gefüllt werden, bezeichnet man als Übergangsmetalle, während die Elemente bei denen zunächst die f -Zustände gefüllt werden, seltene Erden genannt werden.

Pauli-Prinzip Da Elektronen Fermi-Ionen sind gehorchen sie dem Pauli-Verbot, das lautet: Es können nicht zwei Elektronen den gleichen Zustand einnehmen. Das bedeutet ihr Zustand muss sich mindestens in einer Quantenzahl unterscheiden.

Hundsche-Regel Wenn Zustände mit Elektronen besetzt sind, werden erst die Zustände mit unterschiedlicher Magnetquantenzahl aber mit gleicher Spinquantenzahl aufgefüllt, bevor dann, wenn kein weiterer Zustand mit einer weiteren Magnetquantenzahl zur Verfügung steht, die Zustände mit umgekehrtem Spin aufgefüllt werden.

Macht man das Gedankenexperiment, dass man eine große Anzahl von Atomen auf einem Gitter durch Reduktion der Gitterkonstanten immer dichter zusammenbringt, so spalten die diskreten Niveaus der Atome zu Bändern die teilweise in der Energie abgesenkt werden. Dabei könne dann sogar s - und p -Zustände sowie gegebenenfalls auch d -Zustände energetisch überlappen. Dabei bilden sich so genannte [Valenzbänder](#).

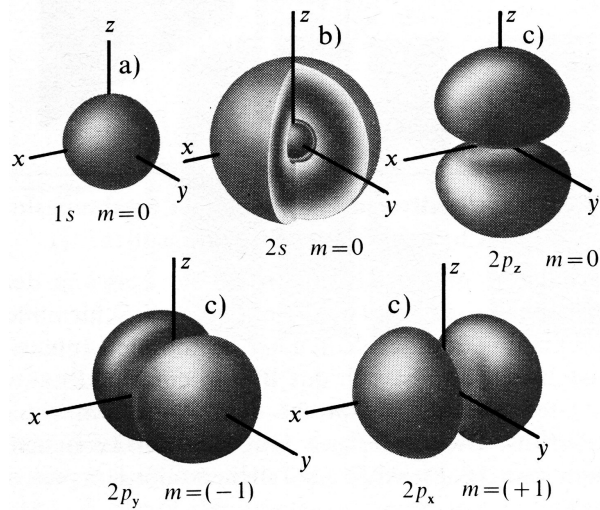


Für die Energieabsenkung müssen folgende Forderungen erfüllt sein:

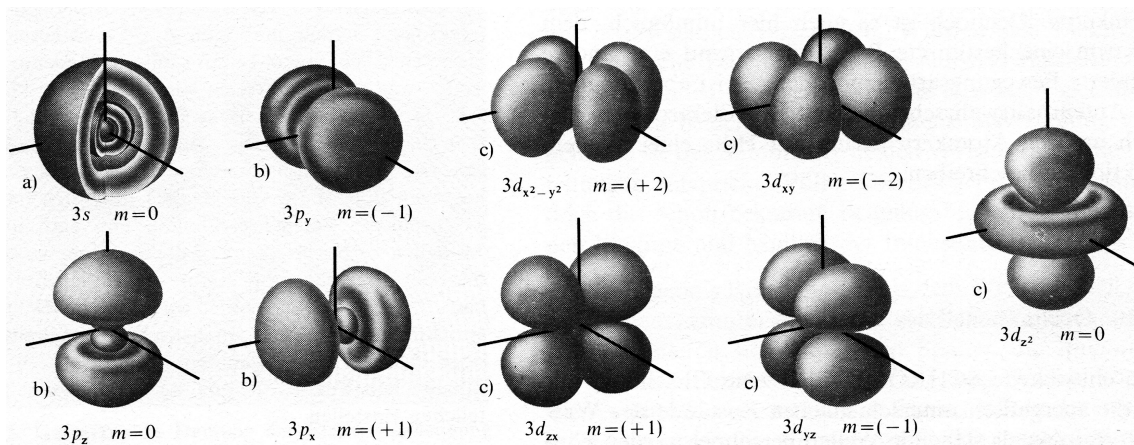
1. Die positiv geladenen Rumpfe dürfen sich nicht zu nahe kommen (Coulomb-Abstoßung).
2. Die Valenzelektronen dürfen sich nicht zu nahe kommen (Coulomb-Abstoßung).
3. Die Valenzelektronen müssen möglichst nahe an die positiv geladenen Rumpfe heranreichen (Coulomb-Anziehung).

3.2 Die Form der Orbitale

Die Form der Orbitale mit ihren Symmetrien sind entscheidend für Bindungswinkel und somit für die räumliche Anordnung verschiedener Atome. Hier sind die verschiedenen **Atom-Orbitale** für die ersten zwei Hauptquantenzahlen dargestellt, d.h. für das $1s$ -, das $2s$ - und die $2p$ -Orbitale ($2p_y$ [$m = -1$], $2p_z$ [$m = 0$] und $2p_x$ [$m = 1$]):



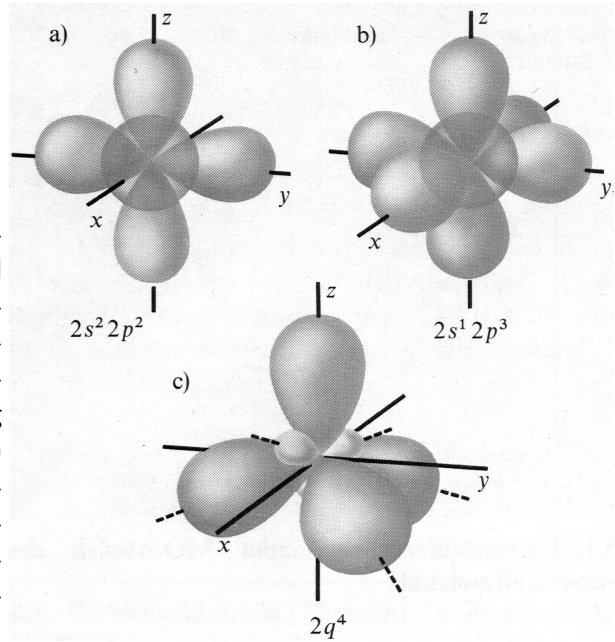
Für die Hauptquantenzahl drei ergeben sich insgesamt neun verschiedene Atom-Orbitale, da hier noch die fünf d -Orbitale hinzukommen ($3d_{xy}$ [$m = -2$], $3d_{yz}$ [$m = -1$], $3d_{z^2}$ [$m = 0$], $3d_{zx}$ [$m = 1$] und $3d_{x^2-y^2}$ [$m = 2$]):



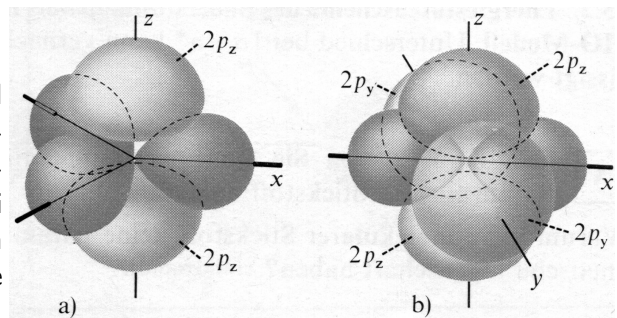
3.2.1 Hybridisierung

Die Fähigkeit der Elemente der vierten Hauptgruppe vier gleichwertige Verbindungen einzugehen lässt sich nicht mit den vier Valenzelektronen der

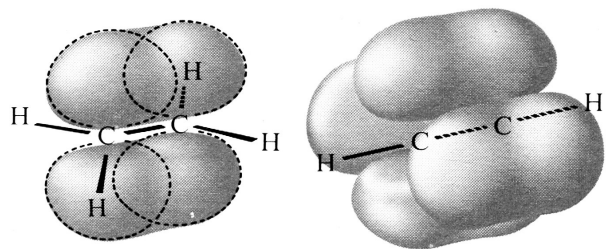
Atomorbitale erklären, wovon zwei im s -Orbital und jeweils eines in einem p -Orbital sind. Dies ist nur erklärbar, wenn man annimmt, dass durch Anregung eines Elektrons aus einem s -Zustand in einen p -Zustand und anschließender Überlagerung aller Orbitale (einem s - und drei p -Orbitale) sich vier energetisch entartete Orbitale ergeben (sp^3 -Hybridisierung), diese werden wegen ihres Mischlingscharakters sp^3 -Hybrid-Orbitale genannt. Sie haben folgende Gestalt:



In ähnlicher Weise könne auch sp - und sp^2 -Hybridisierung entstehen, bei denen jeweils ein s -Orbital und ein p -Orbital (sp -Hybridisierung) bzw. ein s -Orbital und zwei p -Orbitale (sp^2 -Hybridisierung) energetisch angeglichen werden und somit gleichwertige Bindungen eingehen können:



Beispiele für Verbindungen bei denen diese Hybridisierungen auftreten sind das **Äthenmolekül** (C_2H_4), links dargestellt, und das **Äthinmolekül** (C_2H_2), rechts dargestellt:



Aufstellung der möglichen Hybridisierungen:

Atom-orbitale			Hybrid-orbitale	Geometrie	Beispiele
s	p	d			
1	1	0	sp	linear	$HgCl_2$
1	2	0	sp^2	trigonal	BF_3
1	3	0	sp^3	tetraedrisch	CH_4, NH_4^+
1	3	1	sp^3d	bipyramidal	PCl_5
1	3	2	sp^3d^2	oktaedrisch	SF_6

3.3 Die zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung

Beschreibung mit Hilfe der [zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung](#):

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\Psi(\vec{r}) + V(\vec{r})\Psi(\vec{r}) = E\Psi(\vec{r}) \quad (3.1)$$

Hierbei setzt sich die potentielle Energie aus einer Wechselwirkung mit dem Kern und einer Wechselwirkung mit anderen Elektronen zusammen:

$$V(\vec{r}) = \underbrace{U_{en}(\vec{r})}_{\text{El-Kern-WW}} + \underbrace{U_{ee}(\vec{r})}_{\text{El-El-WW}} \quad (3.2)$$

Wobei die einzelnen Beiträge wie folgt aussehen:

$$U_{en}(\vec{r}) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon} \sum_i \frac{Z_i}{|\vec{r} - \vec{R}_i|}, \quad (3.3)$$

dabei ist R_i die Lage der positiven Rumpfe, die Z_i Protonen haben (Summe über alle Kerne im Volumen $\approx 10^{23}/\text{cm}^3$). Und für die Elektron-Elektron-Wechselwirkung:

$$U_{ee}(\vec{r}) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon} \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\tau', \quad (3.4)$$

dabei bezeichnet $n(\vec{r}')$ die Elektronenkonzentration, die sich aus $\Psi\Psi^*$ bestimmen lässt:

$$n(\vec{r}') = \sum_j |\Psi_j(\vec{r}', t)|^2 \quad (3.5)$$

mit $|\Psi_j(\vec{r}', t)|^2 = \Psi_j(\vec{r}', t) \cdot \Psi_j^*(\vec{r}', t)$ wird hierbei über alle Elektronenzustände j summiert, außer dem einen für den man $U_{ee}(\vec{r})$ formuliert.

Häufige Vereinfachungen:

- $U_{en}(\vec{r})$ zeitunabhängig
- Harmonischer Ansatz $\Psi_j(\vec{r}', t) = \Psi_j(\vec{r}') \cdot \exp(-i\omega t)$

- $U_{ee}(\vec{r})$ zeitunabhängig

Das Problem wird durch eine Iteration berechnet, um eine **selbstkonsistente Rechnung** zu erhalten. Dabei geht man wie folgt vor:

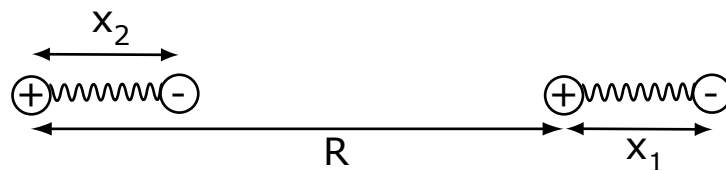
- ↳ potentielle Energie annehmen
- Ψ rechnen
- potentielle Energie berechnen

3.4 Van der Waals-Wechselwirkung

Betrachten wir nun zwei benachbarte Atome, deren Kerne sich im Abstand R befinden. Die Atome werden als harmonische Oszillatoren betrachtet. Die Hamiltonfunktion des ungestörten Systems lautet:

$$\mathcal{H}_0 = \frac{p_1^2}{2m} + \frac{1}{2}Cx_1^2 + \frac{p_2^2}{2m} + \frac{1}{2}Cx_2^2. \quad (3.6)$$

Dabei bezeichnet C die Kraftkonstante, p_i den Impuls und x_i die einzige Dimension, in welche die Teilchen schwingen. Als Resonanzfrequenz der ungekoppelten Oszillatoren ergibt sich $\omega_0 = \sqrt{C/m}$. Dieses lässt sich als stärkste optische Absorptionslinie auffassen, weshalb aus der Absorptionslinie für die Kraftkonstante $C = m\omega_0^2$ folgt.



Sei die Coulomb-Wechselwirkungsenergie mit \mathcal{H}_1 bezeichnet, so lässt sich schreiben:

$$\mathcal{H}_1 = \underbrace{\frac{e^2}{R}}_{n_1 n_2 \text{-WW}} + \underbrace{\frac{e^2}{R + x_1 - x_2}}_{e_1 e_2 \text{-WW}} - \underbrace{\frac{e^2}{R + x_1}}_{n_1 e_2 \text{-WW}} - \underbrace{\frac{e^2}{R - x_2}}_{n_2 e_1 \text{-WW}} \quad (3.7)$$

Für $|x_1|, |x_2| \ll R$ ergibt die niedrigste Ordnung der Entwicklung:

$$\mathcal{H}_1 \approx -\frac{2e^2 x_1 x_2}{R^3} \quad (3.8)$$

Mit Hilfe dieser Näherung kann die vollständige Hamiltonfunktion auf Normalschwingungen diagonalisiert werden:

$$x_s \equiv \frac{1}{\sqrt{2}}(x_1 + x_2), \quad x_a \equiv \frac{1}{\sqrt{2}}(x_1 - x_2), \quad (3.9)$$

Wobei die Indizes s und a für symmetrische und asymmetrische Moden stehen. Durch Auflösen nach x_1 bzw. x_2 erhält man:

$$x_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(x_s + x_a), \quad x_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(x_s - x_a) \quad (3.10)$$

Für die Impulse lässt sich schreiben:

$$p_1 \equiv \frac{1}{\sqrt{2}}(p_s + p_a), \quad p_2 \equiv \frac{1}{\sqrt{2}}(p_s - p_a) \quad (3.11)$$

Benutzt man die Transformation ergibt sich durch Einsetzen in Gl. (3.6):

$$\mathcal{H} = \left[\frac{1}{2m} p_s^2 + \frac{1}{2} \left(C - \frac{2e^2}{R^3} \right) x_s^2 \right] + \left[\frac{1}{2m} p_a^2 + \frac{1}{2} \left(C + \frac{2e^2}{R^3} \right) x_a^2 \right] \quad (3.12)$$

Diese Gleichung besitzt die Form zweier gekoppelter Oszillatoren. Die Oszillatoren besitzen folgende Frequenzen:

$$\omega = \sqrt{\frac{C \pm \frac{2e^2}{R^3}}{m}} \approx \omega_0 \left[1 \pm \frac{1}{2} \left(\frac{2e^2}{CR^3} \right) - \frac{1}{8} \left(\frac{2e^2}{CR^3} \right)^2 + \dots \right] \quad (3.13)$$

wobei $\omega_0 = \sqrt{C/m}$ gilt.

Für die Nullpunktenergie ergibt sich $\frac{1}{2}\hbar(\omega_s + \omega_a)$. Durch die Wechselwirkungsenergie ist die Summe kleiner als $\frac{1}{2}\hbar(\omega_0)$, und zwar um den Betrag:

$$\Delta U = \frac{1}{2}\hbar(\Delta\omega_s + \Delta\omega_a) = -\hbar\omega_0 \frac{1}{8} \left(\frac{2e^2}{CR^3} \right)^2 = -\frac{A}{R^6} \quad (3.14)$$

diese stellt gerade die anziehende Wechselwirkung dar, sie ist umgekehrt zur sechsten Potenz des Abstandes und wird als van-der-Waals-Wechselwirkung bezeichnet (auch London-Wechselwirkung oder Dipol-Dipol-Wechselwirkung). Sie stellt die dominierende Wechselwirkung in [Edelgaskristallen](#) und in vielen [Kristallen aus organischen Molekülen](#) dar.

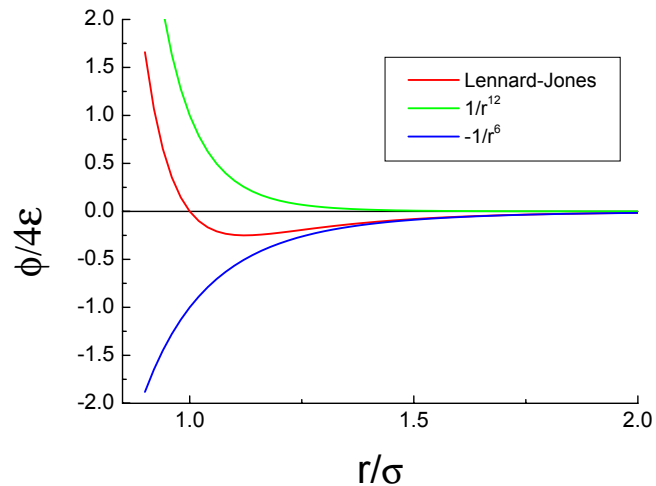
3.4.1 Repulsion

Es ergibt sich eine Abstoßung — Repulsion, wenn man zwei Atome aneinander annähert, die eine Edelgaskonfiguration (komplett gefüllte Elektronenschalen) besitzen und es zu einem Überlapp der Elektronen-Wellenfunktionen kommt. Wegen des Pauli-Prinzips kommt es zu einer Verschiebung der Elektronen in höhere Energieniveaus. Aus einem phänomenologischen Ansatz lässt sich ableiten:

$$E_{rep}(\vec{r}) = \frac{B}{(r_{ij})^n} \text{ mit } n = (11\dots 12) \quad (3.15)$$

Insgesamt lässt sich das anziehende und abstoßenden Potential durch das so genannte Lennard-Jones-Potential beschreiben:

$$E_{LJ}(\vec{r}) = 4\varepsilon \left(\underbrace{\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12}}_{\text{repulsiv}} - \underbrace{\left(\frac{\sigma}{r}\right)^6}_{\text{attraktiv}} \right) \quad (3.16)$$



3.4.2 Einige Eigenschaften von Edalgaskristallen

Abstand zwischen nächsten Nachbarn in Å	Bindungsenergie		Schmelzpunkt K	Ionisierungsenergie des freien Atoms eV	Parameter im Lennard-Jones-Potential der Gl. (3.16)	
	kJ/Mol	eV/Atom			ε in 10^{-16} erg	σ in Å
<i>He</i>	flüssig bei 0Pa			24,58	14	2,56
<i>Ne</i> 3,13	1,88	0,02	24	21,56	50	2,74
<i>Ar</i> 3,76	7,74	0,080	84	15,76	167	3,40
<i>Kr</i> 4,01	11,2	0,116	117	14,00	225	3,65
<i>Xe</i> 4,35	16,0	0,17	161	12,13	320	3,98

3.4.3 Gitterkonstanten im Gleichgewicht

Wird die kinetische Energie der Atome vernachlässigt, so erhält man die Bindungsenergie durch Aufsummieren des Lennard-Jones-Potentials für die Atome an ihren unterschiedlichen Gitterplätzen:

$$E_{LJ,tot} = \frac{1}{2} N 4\varepsilon \left(\sum_j \left(\frac{\sigma}{p_{ij}r}\right)^{12} - \sum_j \left(\frac{\sigma}{p_{ij}r}\right)^6 \right) \quad (3.17)$$

Dabei stellt $p_{ij}r$ den Abstand eines Atoms i zu einem beliebigen anderen Atom j und N die Gesamtzahl der Atome dar. Der Faktor $1/2$ stellt sicher, dass die Wechselwirkung zwischen zwei Atomen nur einmal gerechnet wird. Damit ergibt sich für ein fcc -Gitter:

$$(fcc) \quad \sum_j p_{ij}^{-12} = A_{12} = 12,13188, \quad \sum_j p_{ij}^{-6} = A_6 = 14,45392 \quad (3.18)$$

In einem fcc -Gitter hat jedes Atom zwölf nächste Nachbarn. Es ist zu beobachten, dass die Summen dicht bei zwölf liegen. Das bedeutet, dass in erster Linie nur die nächsten Nachbarn zur Bindung beitragen. Für ein Gitter hexagonal dichtester Kugeln (hcp) ergibt sich:

$$(hcp) \quad \sum_j p_{ij}^{-12} = A_{12} = 12,13229, \quad \sum_j p_{ij}^{-6} = A_6 = 14,45489 \quad (3.19)$$

Daraus lässt sich der Gleichgewichtsabstand berechnen:

$$\begin{aligned} \frac{dE_{LJ,tot}}{dr} &= 0 \\ &= 2N\varepsilon \left(\left(\frac{-12 \cdot 12,13\sigma^{12}}{r^{13}} \right) - \left(\frac{-6 \cdot 14,45\sigma^6}{r^7} \right) \right) \\ &= \frac{2N\varepsilon\sigma^6}{6r^7} \left(\left(\frac{-2 \cdot 12,13\sigma^6}{r^6} \right) + 14,45 \right) \end{aligned} \quad (3.20)$$

Daraus lässt sich

$$\frac{r_0}{\sigma} \approx 1,09 \quad (3.21)$$

berechnen.

Mit den in der oben aufgeführten Tabelle unabhängig bestimmten Werte für σ und r_0 ergibt sich für die den Quotienten:

	<i>Ne</i>	<i>Ar</i>	<i>Kr</i>	<i>Xe</i>
$\frac{r_0}{\sigma}$	1,14	1,11	1,10	1,09

Die Abweichungen für leichte Atome lassen sich auf Nullpunkts-Quanteneffekte zurückführen.

3.4.4 Bindungsenergie

Für die Bindungsenergie der Edelgaskristalle beim absoluten Nullpunkt und bei Druck Null ergibt sich durch Einsetzen in Gl. (3.17):

$$\begin{aligned} E_{LJ,tot}(r_0) &= 2N\varepsilon \left(12,13 \left(\frac{\sigma}{r_0} \right)^{12} - 14,45 \left(\frac{\sigma}{r_0} \right)^6 \right) \\ &= -8,60N\varepsilon, \end{aligned} \quad (3.22)$$

was für alle Edelgase gültig ist. Auch hier führen wieder Korrekturen aus der Quantenmechanik zu einer Abweichung zu den tatsächlichen Beobachtungen.

3.4.5 Gleichgewichts-Kompressionsmodul

Aus der Kenntnis des Potentials kann auch das Kompressionsmodul $B = -V(\partial P/\partial V)_T$ berechnet werden. Bei $T = 0$ kann der Druck als Ableitung der Gesamtenergie U durch $P = -dU/dV$ geschrieben werden und so kann das Kompressionsmodul B durch die Energie pro Teilchen $u = U/N$ und das Volumen der Teilchen $v = V/N$ ausgedrückt werden:

$$B = v \frac{\partial}{\partial v} \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right). \quad (3.23)$$

Bei einem *fcc*-Gitter z.B. ist $v = a^3/4$ dabei ist a die Seitenlänge der kubische Zelle mit einem Abstand r zu den nächsten Nachbarn mit $a = \sqrt{2}r$. So gilt:

$$v = \frac{r^3}{\sqrt{2}}, \quad \frac{\partial}{\partial v} = \frac{\sqrt{2}}{3r^2} \frac{\partial}{\partial r}. \quad (3.24)$$

So lässt sich B umschreiben:

$$B = \frac{\sqrt{2}}{9} r \frac{\partial}{\partial r} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} u = \frac{\sqrt{2}}{9} r \left[\left(\frac{\partial}{\partial r} \frac{1}{r^2} \right) \left(\frac{\partial}{\partial r} u \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial r^2} u \right] \quad (3.25)$$

Im Gleichgewichtsabstand r_0 wird die Energie u pro Teilchen minimiert, daher verschwindet $\partial u/\partial r$ und somit reduziert sich Gl. (3.25) zu:

$$B_0^{theo} = \frac{\sqrt{2}}{9r_0} \frac{\partial^2 u}{\partial r^2} \Big|_{r=r_0} = \frac{4\varepsilon}{\sigma^3} A_{12} \left(\frac{A_6}{A_{12}} \right)^{\frac{5}{2}} = \frac{75\varepsilon}{\sigma^3} \quad (3.26)$$

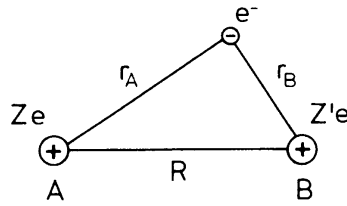
Auch hier wird die Abweichung zwischen Theorie und Experiment, die am stärksten zwischen leichten Kernen gegeben ist, auf Effekte der Nullpunktsschwingungen zurückgeführt.

3.4.6 Vergleich zwischen Theorie und Experiment

		<i>Ne</i>	<i>Ar</i>	<i>Kr</i>	<i>Xe</i>
r_0 (Å)	Experiment	3,13	3,75	3,99	4,33
$r_0 = 1,09\sigma$	Theorie	2,99	3,71	3,98	4,34
$E_{LJ,tot}$ (eV/Atom)	Experiment	-0,02	-0,08	-0,11	-0,17
$E_{LJ,tot} = -8,6\varepsilon$	Theorie	-0,027	-0,089	-0,120	0,172
B_0 (10^9 Pas)	Experiment	1,1	2,7	3,5	3,6
$B_0 = 75\varepsilon/\sigma^3$	Theorie	1,81	3,18	3,46	3,81

3.5 Die kovalente Bindung

Bei der kovalenten Bindung in Festkörpern sind die nächsten Nachbarwechselwirkungen dominant. Deshalb lassen sich die Verhältnisse durch Methoden der [Quantenchemie](#) beschreiben. Hier exemplarisch die Beschreibung eines zweiatomigen Moleküls.



Der Hamiltonoperator \mathcal{H} der aus kinetischer Energie des Elektrons und der Coulomb-Wechselwirkung besteht aus:

$$\mathcal{H} = \frac{-\hbar}{2m} \Delta - \underbrace{\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_A}}_{n_1 e\text{-WW}} - \underbrace{\frac{Z'e^2}{4\pi\epsilon_0 r_B}}_{n_2 e\text{-WW}} + \underbrace{\frac{ZZ'e^2}{4\pi\epsilon_0 R}}_{n_1 n_2\text{-WW}} \quad (3.27)$$

Das gesuchte **Molekülorbital** Ψ_{MO} löst die folgende Schrödinger-Gleichung:

$$\mathcal{H}\Psi_{MO} = E\Psi_{MO}. \quad (3.28)$$

Um diese zu lösen ist man auf Näherungslösungen angewiesen. Für Ψ ergeben sich die Erwartungswerte für den Grundzustand:

$$\langle E_e \rangle = \frac{\langle \Psi^* | \mathcal{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi^* | \Psi \rangle} = \frac{\int \Psi^* \mathcal{H} \Psi d\vec{r}}{\int \Psi^* \Psi d\vec{r}}. \quad (3.29)$$

Ein Ansatz für eine Näherung besteht darin, dass man die Lösung als Linearkombination der Zustände der Einzelatome ansetzt:

$$\Psi = c_A \Psi_A + c_B \Psi_B. \quad (3.30)$$

Allerdings muss man feststellen, dass die Erwartungswerte für die Energie grundsätzlich höher als die beobachteten liegen. Es muss also noch die Wechselwirkung zwischen den beiden Atomen berücksichtigt werden. Dazu sollen folgende Abkürzungen eingeführt werden:

$$S = \int \Psi_A \Psi_B d\vec{r} \quad (\text{Überlappintegral}) \quad (3.31)$$

$$H_{AA} = \int \Psi_A \mathcal{H} \Psi_A d\vec{r} \quad (3.32)$$

$$H_{AB} = \int \Psi_A \mathcal{H} \Psi_B d\vec{r} \quad (3.33)$$

Somit ergibt sich für den Erwartungswert der Energie E_e :

$$E_e = \frac{c_A^2 H_{AA} + c_B^2 H_{BB} + 2c_A c_B H_{AB}}{c_A^2 + c_B^2 + 2c_A c_B S} \quad (3.34)$$

Nun wird die Energie bezüglich der Koeffizienten minimiert:

$$\frac{\partial E_e}{\partial c_A} = \frac{\partial E_e}{\partial c_B} = 0, \quad (3.35)$$

Damit ergeben sich die Säkulargleichungen:

$$c_A(H_{AA} - E_e) + c_B(H_{AB} - E_e S) = 0 \quad (3.36)$$

$$c_A(H_{AB} - E_e S) + c_B(H_{BB} - E_e) = 0, \quad (3.37)$$

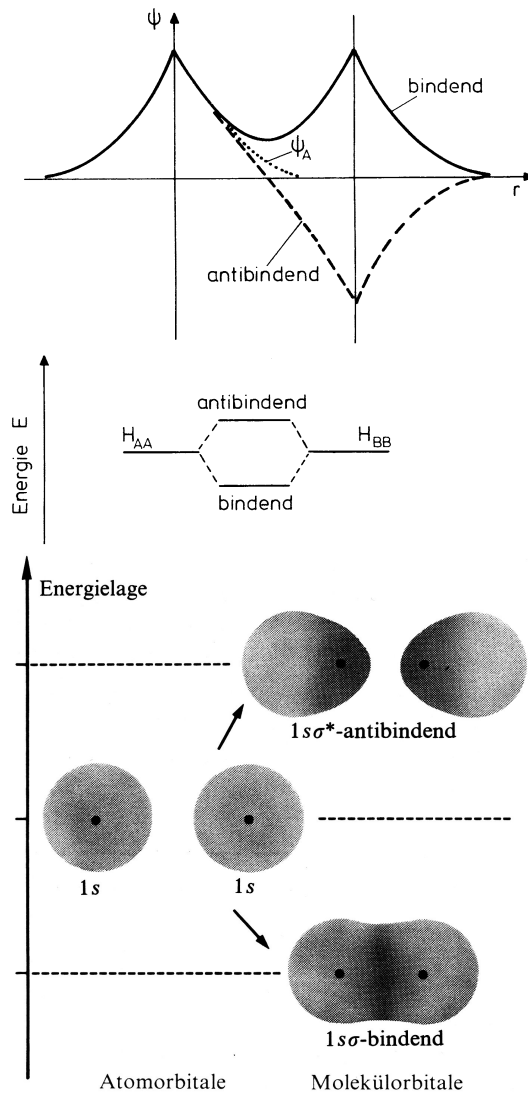
die durch Bestimmen der Determinanten gelöst werden können:

$$(H_{AA} - E_e)(H_{BB} - E_e) - (H_{AB} - E_e S)^2 = 0 \quad (3.38)$$

Geht man der Einfachheit halber von gleichen Atomkernen aus, so gilt $H_{AA} = H_{BB}$. So ergeben sich aus den beiden entarteten Eigenwerten der Einzelatome $H_{AA} = H_{BB}$ neue Molekülorbitale mit der Energie:

$$E_{\pm} \approx E_{e\pm} = \frac{H_{AA} \pm H_{AB}}{1 \pm S} \quad (3.39)$$

Das Überlappintegral wird bei unendlich großem Abstand verschwinden und bei verschwindendem Abstand gleich Eins sein. Es resultiert also eine Aufspaltung der Energieniveaus in ein höheres und ein niedrigeres, die als antibindendes und bindendes Molekülorbital bezeichnet werden.



3.6 Die ionische Verbindung

Bei der ionischen Verbindung wird die anziehende Wechselwirkung durch Coulomb-Wechselwirkung von unterschiedlich geladene Ionen verursacht. Die Elektronenkonfiguration der Ionen in einem einfachen Ionenkristall besitzen eine Edelgaskonfiguration. Dabei geben die Kationen so viele Elektronen ab, dass sie Edelgaskonfiguration der vorangehenden Periode erreichen und die Anionen nehmen so viele Elektronen auf, dass sie die Elektronenkonfiguration des Edelgases am Ende der Periode erreichen (siehe 72).

3.6.1 Elektrostatische- oder Madelung-Energie

- Die Ionen eines Ionenkristalls ordnen sich so an, dass die anziehende Wechselwirkung zwischen unterschiedlich geladenen Ionen maximiert wird, während die abstoßende Wechselwirkung zwischen gleich geladenen Ionen minimiert wird.
- Die abstoßenden Wechselwirkungen, die durch die zu nahe Annäherung der Ionen unterschiedlicher Ladung durch Kern-Kern-Wechselwirkung bzw. Elektron-Elektron-Wechselwirkung zustande kommt, ist von ähnlicher Größenordnung wie bei Edelgaskristallen.
- In Ionenkristallen sind nur 1-2% der Bindungsenergie durch van-der-Waals-Wechselwirkung verursacht.
- Der größere Teil wird von der elektrostatischen Energie aufgebracht, die auch als Madelung-Energie bezeichnet wird

Betrachten wir zunächst die Wechselwirkungsenergie die auf das i -te Ion wirkt:

$$E_i = \sum_{\substack{j \\ j \neq i}} E_{ij} \quad (3.40)$$

Dabei wird über alle j summiert mit $j \neq i$. Wir nehmen an, dass E_{ij} aus zwei Anteilen zusammengesetzt ist.

1. Aus einem Zentralfeld $\lambda \exp(-r/\rho)$ mit den beiden empirischen Parametern λ und ρ
2. Aus einem Coulomb-Potential $\pm q^2/r$

Somit ergibt sich für das Potential:

$$E_{ij} = \lambda \exp\left(\frac{-r_{ij}}{\rho}\right) \pm \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (3.41)$$

ρ und λ seien hierbei konstant. Sie sind nicht unabhängig voneinander experimentell bestimmbar. Es bietet sich an $r_{ij} = p_{ij}R$ zu setzen, wobei R der Abstand zwischen nächsten Nachbarn ist. Wenn wir den repulsiven Anteil als kurzreichweitig und somit als zwischen nächsten Nachbarn wirkend ansehen, ergibt sich:

$$E_{ij} = \begin{cases} \lambda \exp\left(\frac{-R}{\rho}\right) - \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 R} & \text{nächste Nachbarn} \\ \pm \frac{1}{p_{ij}} \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 R} & \text{sonst} \end{cases} \quad (3.42)$$

Somit gilt für die gesamte Wechselwirkungsenergie:

$$E_{tot} = N E_i = N \left(z\lambda \exp\left(\frac{-R}{\rho}\right) - \frac{\alpha q^2}{4\pi\epsilon_0 R} \right) \quad (3.43)$$

Dabei ist z die Anzahl der nächsten Nachbarn und α die so genannte **Madelung-Konstante**. Für sie gilt:

$$\alpha \equiv \sum_j \frac{\pm}{p_{ij}} \quad (3.44)$$

Die Madelung-Konstante ist von zentraler Bedeutung in der Theorie der Ionenkristalle.

Um die Gleichgewichtsabstand der Ionen zu berechnen, wird angesetzt:

$$N \frac{dE_i(R_0)}{dR} = -\frac{Nz\lambda}{\rho} \exp\left(\frac{-R_0}{\rho}\right) + \frac{N\alpha q^2}{4\pi\epsilon_0 R_0^2} = 0. \quad (3.45)$$

Woraus folgt:

$$\frac{R_0^2}{\rho} \exp\left(\frac{-R_0}{\rho}\right) = \frac{\alpha q^2}{4\pi\epsilon_0 z \lambda}. \quad (3.46)$$

somit lässt sich die Gleichgewichtsabstand bestimmen sofern λ und ρ bekannt sind. die Gesamtenergie eines Gitters aus $2N$ Ionen beträgt:

$$E_{tot} = \frac{N\alpha q^2}{4\pi\epsilon_0 R_0} \left(1 - \frac{\rho}{R_0}\right) \quad (3.47)$$

Der Faktor $\frac{N\alpha q^2}{4\pi\epsilon_0 R_0}$ wird **Madelung-Energie** bezeichnet.

3.6.2 Die Berechnung der Madelung-Konstanten

Um einen stabilen Kristall zu erhalten muss die Madelung-Konstante α positiv sein. Die Madelung-Konstante kann auch wie folgt geschrieben werden

$$\frac{\alpha}{R} = \sum_j \frac{\pm}{r_j}. \quad (3.48)$$

Nehmen wir als Bezugslänge eine Anion so ergeben sich die Pluszeichen für Kationen und die Minuszeichen für die Anionen. Die Madelung-Konstante ist davon abhängig, welche Länge als Bezugslänge gewählt wird (z.B. a oder R).

Betrachtet man eine unendlich ausgedehnte lineare Kette aus Anionen und Kationen im Wechsel und nimmt ein Anion als Bezugslänge, so ergibt sich mit R als Abstand der Ionen:

$$\frac{\alpha}{R} = 2 \left[\frac{1}{R} - \frac{1}{2R} + \frac{1}{3R} - \frac{1}{4R} + \dots \right] \quad (3.49)$$

oder

$$\alpha = 2 \left[1 - \frac{1}{2} + \frac{1}{3} - \frac{1}{4} + \dots \right] \quad (3.50)$$

Der Faktor zwei tritt auf, da jeweils zwei Ionen links und rechts im Abstand r_j vorhanden sind. Die Summe lässt sich wie folgt entwickeln:

$$\ln(1+x) = x - \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{3} - \frac{x^4}{4} + \dots \quad (3.51)$$

Somit ergibt sich für die Madelung-Konstante der eindimensionalen Kette:

$$\alpha = 2 \ln 2 \quad (3.52)$$

In drei Dimensionen ist die systematische Summation schwieriger.

Einige Werte der Madelung-Konstante:

Struktur	α
Natriumchlorid NaCl	1,747565
Cäsiumchlorid CsCl	1,762675
Zinkblende, kubisches ZnS	1,6381
Wurzit-Struktur	1,641

3.6.3 Elektronegativität

Ob eine Verbindung ionischen Charakter aufweist in wie groß das Dipolmoment einer Verbindung ist lässt sich aus der **Elektronegativität** der beteiligten Atome erschließen. Die Elektronegativität charakterisiert die Stärke mit der ein Atom das Bindungselektronenpaar an sich zieht. Je größer der Unterschied in der Elektronegativität der beteiligten Atome um so ausgeprägter der Ionencharakter.

Angaben nach Pauling (1932) (in Klammer die Energie der Elektronenaffinität in eV):

<i>H</i>						
2,1 (0,7542)						
<i>Li</i>	<i>Be</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>N</i>	<i>O</i>	<i>F</i>
1,0 (0,62)	1,5	2,0	2,5 (1,27)	3,0	3,5 (1,46)	4,0 (3,40)
<i>Na</i>	<i>Mg</i>	<i>Al</i>	<i>Si</i>	<i>P</i>	<i>S</i>	<i>Cl</i>
0,9 (0,55)	1,2	1,5 (0,46)	1,8 (1,39)	2,1 (0,74)	2,5 (2,08)	3,0 (3,61)
<i>K</i>	<i>Cs</i>	<i>Sc</i>	<i>Ge</i>	<i>As</i>	<i>Se</i>	<i>Br</i>
0,8 (0,50)	1,0	1,3	1,8	2,0	2,4	2,8 (3,36)
<i>Rb</i>	<i>Sr</i>	<i>Y</i>	<i>Sn</i>	<i>Sb</i>	<i>Te</i>	<i>I</i>
0,8	1,0	1,3	1,8	1,9	2,1	2,5 (3,06)

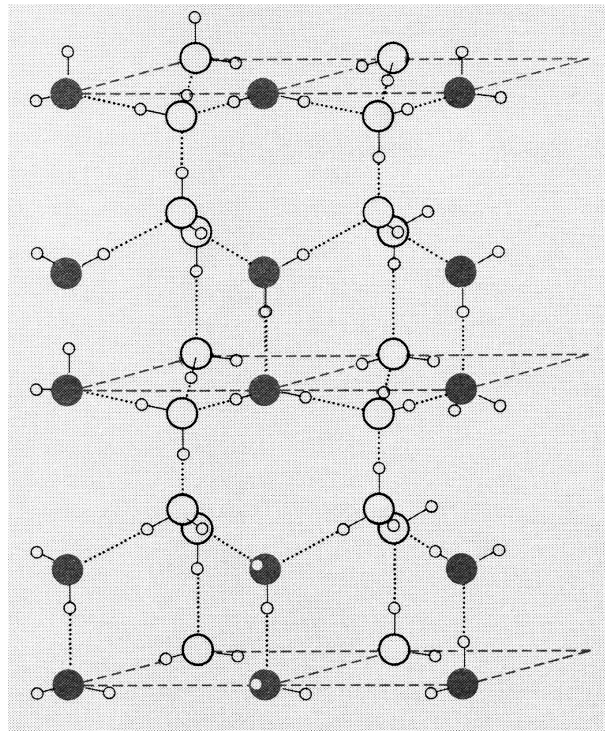
3.7 Die metallische Verbindung

- In Metallen werden die ein oder zwei schwach gebundenen Außenelektronen bei Annäherung der Atome in den Zwischengitterraum abgegeben.
- Diese Elektronen sind im Kristall frei verschiebbar und können in einem elektrischen Feld sehr leicht Beschleunigt werden.
- Diese werden als Leitungselektronen bezeichnet.
- Die attraktiven Wechselwirkung in Metallen findet in erster Linie über diese Elektronen statt. Sie werden von den benachbarten Kernen angezogen und schirmen die Kernladungen bis zu einem gewissen Grad ab.

3.8 Die Wasserstoffbrücken-Verbindung

Tritt das kleine Wasserstoff-Atom auf stark elektronegative Atome (wie z.B. *O*, *F*, *Br*) so kann es mit diesen zwei Bindungen eingehen, indem das Elektronen dem Wasserstoff entzogen wird und das verbliebene Proton von den Elektronen der beiden benachbarten Atomen angezogen wird.

Wasserstoffbrückenbindungen sind für die Anomalie des Wasser verantwortlich, da die Wassermoleküle in einem "lockeren" Gitter über die Wasserstoffbrückenbindung kristallisieren.



Das wichtigste Beispiel in der Biologie ist wohl die Fixierung der Doppelhelix-Struktur der DNS in der Zelle.

3.9 Die elastische Dehnung

Bei Verformungen von Kristallen geht man von einem linearen Kraftgesetz dem [Hookschen-Gesetz](#). Es ist selbstverständlich, dass dies nur für schwache Deformationen gilt. Wird der Kristallen starken Kräften ausgesetzt werden Nichtlinearitäten im Zusammenhang zwischen Kraft und Deformation deutlich.

Durch die Deformation entlang einer Richtung werden die Winkel der Einheitsvektoren geändert werden. So ändern z.B. die drei orthogonalen Einheitsvektoren \hat{x} , \hat{y} , \hat{z} unter einer kleinen homogenen Verformung ihre Richtung zueinander und ihre Länge. Für das deformierte

Achsenystem lässt sich schreiben:

$$\begin{aligned}\vec{x}' &= (1 + \varepsilon_{xx})\hat{x} + \varepsilon_{xy}\hat{y} + \varepsilon_{xz}\hat{z} \\ \vec{y}' &= \varepsilon_{yx}\hat{x} + (1 + \varepsilon_{yy})\hat{y} + \varepsilon_{yz}\hat{z} \\ \vec{z}' &= \varepsilon_{zx}\hat{x} + \varepsilon_{yz}\hat{y} + (1 + \varepsilon_{zz})\hat{z}\end{aligned}\quad (3.53)$$

Die Koeffizienten $\varepsilon_{\alpha\beta}$ bezeichnen die Verformung des Festkörpers, sind dimensionslos und besitzen einen Betrag viel als kleiner Eins.

Um zu beschreiben, wie sich diese Verformung auf ein Atom auswirkt, das sich an der Position $\vec{r} = x\hat{x} + y\hat{y} + z\hat{z}$ befunden hat und durch die homogene Verformung auf die Position $\vec{r}' = x'\hat{x}' + y'\hat{y}' + z'\hat{z}'$ verschoben wurde. Die Verschiebung \vec{R} ist dann definiert als:

$$\vec{R} \equiv \vec{r}' - \vec{r} = x(\hat{x}' - \hat{x}) + y(\hat{y}' - \hat{y}) + z(\hat{z}' - \hat{z}) \quad (3.54)$$

Oder mit Gl. (3.53):

$$\vec{R} \equiv (x\varepsilon_{xx} + y\varepsilon_{yx} + z\varepsilon_{zx})\hat{x} + (x\varepsilon_{xy} + y\varepsilon_{yy} + z\varepsilon_{zy})\hat{y} + (x\varepsilon_{xz} + y\varepsilon_{yz} + z\varepsilon_{zz})\hat{z} \quad (3.55)$$

Allgemein schreibt man die Verformung:

$$\vec{R}(\vec{r}) = u(\vec{r})\hat{x} + v(\vec{r})\hat{y} + w(\vec{r})\hat{z} \quad (3.56)$$

Im Fall einer inhomogenen Verformung, gehen lokal unterschiedliche Dehnungen in u, v, w ein. Wählt man den Ursprung von \vec{r} in der Nähe des zu beschreibenden Bereichs, so ergibt sich aus Gl. (3.55) und Gl. (3.56):

$$x\varepsilon_{xx} \approx x \frac{\partial u}{\partial x}, \quad y\varepsilon_{yx} \approx y \frac{\partial u}{\partial x}, \quad \text{usw.} \quad (3.57)$$

Es lassen sich die **Dehnungskomponenten** einführen:

$$e_{xx} = \varepsilon_{xx} = \frac{\partial u}{\partial x}, \quad e_{yy} = \varepsilon_{yy} = \frac{\partial v}{\partial y}, \quad e_{zz} = \varepsilon_{zz} = \frac{\partial w}{\partial z} \quad (3.58)$$

In die anderen Dehnungskoeffizienten geht die Winkeländerung ein:

$$\begin{aligned}e_{xy} &\equiv \vec{x}' \cdot \vec{y}' \approx \varepsilon_{yx} - \varepsilon_{xy} = \frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x} \\ e_{yz} &\equiv \vec{y}' \cdot \vec{z}' \approx \varepsilon_{zy} - \varepsilon_{yz} = \frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y} \\ e_{zx} &\equiv \vec{z}' \cdot \vec{x}' \approx \varepsilon_{xz} - \varepsilon_{zx} = \frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial x}\end{aligned}\quad (3.59)$$

Diese sechs Dehnungskoeffizienten beschreiben die Dehnung vollständig, da aus Symmetriegründen $e_{\alpha\beta} = e_{\beta\alpha}$ gilt

3.9.1 Dilation

Unter Dilation versteht man die relative Volumenänderung unter der Einwirkung externer Kräfte. Unter dem Einfluss des hydrostatischen Druckes ist die Dilation negativ. Es ergibt sich unter Verwendung der Einheitsvektoren $\hat{x}, \hat{y}, \hat{z}$:

$$V' = \vec{x} \cdot \vec{y} \times \vec{z} \quad (3.60)$$

Mit Hilfe von Gl. (3.53) folgt daraus:

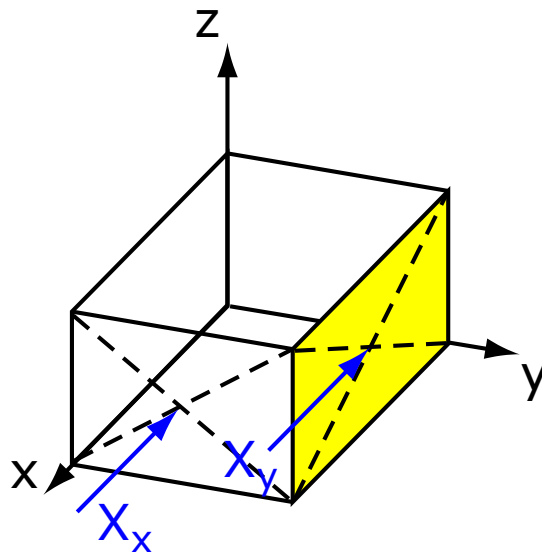
$$\vec{x} \cdot \vec{y} \times \vec{z} = \begin{vmatrix} 1 + \varepsilon_{xx} & \varepsilon_{xy} & \varepsilon_{xz} \\ \varepsilon_{yz} & 1 + \varepsilon_{yy} & \varepsilon_{yz} \\ \varepsilon_{zx} & \varepsilon_{zy} & 1 + \varepsilon_{zz} \end{vmatrix} \approx 1 + e_{xx} + e_{yy} + e_{zz}. \quad (3.61)$$

Hierbei wurden Produkte aus zwei Dehnungskoeffizienten vernachlässigt. Die Dilation definiert als:

$$\delta \equiv \frac{V' - V}{V} \approx e_{xx} + e_{yy} + e_{zz} \quad (3.62)$$

3.9.2 Spannungskomponenten

Es gibt neun verschiedene Spannungskomponenten, die eine Spannung d.h. eine Kraft auf eine Flächeneinheit auf einen Festkörper beschreiben. Dabei werde die Kraftkomponenten groß geschrieben und mit einem Index versehen, der die Richtung der Flächennormalen auf den die Kraft wirkt angibt. So bezeichnet X_y die Spannung bei der eine Kraft in Richtung \vec{x} auf die Fläche mit einer Normalen in Richtung \vec{y} ausgeübt wird.

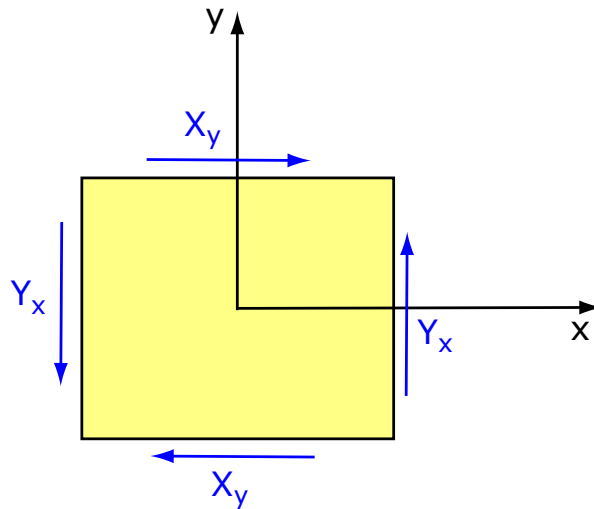


Somit lauten die neun möglichen Spannungskomponenten:

$$X_x, X_y, X_z, Y_x, Y_y, Y_z, Z_x, Z_y, Z_z.$$

Die neun Spannungskomponenten lassen sich auf sechs unabhängige reduzieren, in dem man fordert, dass kein Drehmoment auf den Kristall wirkt.

$$Y_z = Z_y, \quad Z_x = X_z, \quad X_y = Y_x \quad (3.63)$$



Es bleiben also noch $X_x, Y_y, Z_z, Y_z, Z_x, X_y$ als unabhängig übrig.

Die Dehnungskomponenten lassen sich als lineare Funktionen der **Spannungskomponenten** schreiben, wenn ein lineares (Hooksches) Kraftgesetz angesetzt wird.

$$\begin{aligned} e_{xx} &= S_{11}X_x + S_{12}Y_y + S_{13}Z_z + S_{14}Y_z + S_{15}Z_x + S_{16}X_y \\ e_{yy} &= S_{21}X_x + S_{22}Y_y + S_{23}Z_z + S_{24}Y_z + S_{25}Z_x + S_{26}X_y \\ e_{zz} &= S_{31}X_x + S_{32}Y_y + S_{33}Z_z + S_{34}Y_z + S_{35}Z_x + S_{36}X_y \\ e_{yz} &= S_{41}X_x + S_{42}Y_y + S_{43}Z_z + S_{44}Y_z + S_{45}Z_x + S_{46}X_y \\ e_{zx} &= S_{51}X_x + S_{52}Y_y + S_{53}Z_z + S_{54}Y_z + S_{55}Z_x + S_{56}X_y \\ e_{xy} &= S_{61}X_x + S_{62}Y_y + S_{63}Z_z + S_{64}Y_z + S_{65}Z_x + S_{66}X_y \end{aligned} \quad (3.64)$$

Die Koeffizienten S_{ij} werden als **Nachgiebigkeitskonstanten** oder **elastische Konstanten** bezeichnet und besitzt die Einheit Fläche/Kraft bzw. Volumen/Energie.

Umgekehrt lassen sich natürlich auch die Spannungskomponenten als lineare Funktion der Dehnungskomponenten schreiben:

$$\begin{aligned}
 X_x &= C_{11}e_{xx} + C_{12}e_{yy} + C_{13}e_{zz} + C_{14}e_{yz} + C_{15}e_{zx} + C_{16}e_{xy} \\
 Y_y &= C_{21}e_{xx} + C_{22}e_{yy} + C_{23}e_{zz} + C_{24}e_{yz} + C_{25}e_{zx} + C_{26}e_{xy} \\
 Z_z &= C_{31}e_{xx} + C_{32}e_{yy} + C_{33}e_{zz} + C_{34}e_{yz} + C_{35}e_{zx} + C_{36}e_{xy} \\
 Y_z &= C_{41}e_{xx} + C_{42}e_{yy} + C_{43}e_{zz} + C_{44}e_{yz} + C_{45}e_{zx} + C_{46}e_{xy} \\
 Z_x &= C_{51}e_{xx} + C_{52}e_{yy} + C_{53}e_{zz} + C_{54}e_{yz} + C_{55}e_{zx} + C_{56}e_{xy} \\
 X_y &= C_{61}e_{xx} + C_{62}e_{yy} + C_{63}e_{zz} + C_{64}e_{yz} + C_{65}e_{zx} + C_{66}e_{xy}
 \end{aligned} \tag{3.65}$$

Die Größen C_{ij} werden als **Steifigkeitskonstanten** oder **Elastizitätsmodul** bezeichnet und besitzt die Einheit Kraft/Fläche bzw. Energie/Volumen.

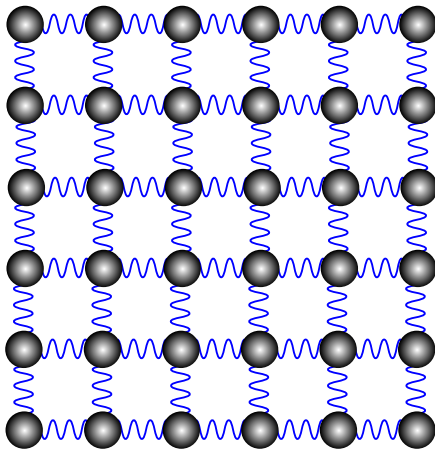
4 Dynamik von Kristallgittern

4.1 Unzulänglichkeiten des statischen Gittermodells

Bei den bisherigen Betrachtungen wurde das Gitter als starr angenommen und so einige Eigenschaften aus einfachen Modellen abgeleitet. Dennoch ist die Annahme, das Gitter sei ein starres Objekt, bei dem sich die Atomrümpfe auf einer festen Position befinden, aus vielen Gründen nicht haltbar:

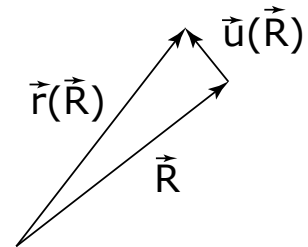
1. Schon die Heisenbergsche Unschärferelation ($\Delta x \Delta p \gtrsim 2\pi\hbar$) fordert, dass das mittlere Impulsquadrat von Null verschieden ist.
2. Es gibt Schwierigkeiten einiger Gleichgewichtseigenschaften. Diese sind:
 - a) Wärmekapazität
 - b) Dichte im Gleichgewicht
 - c) Gitterenergie
 - d) Wärmeausdehnung
 - e) Schmelzen
3. Auch bei Transporteigenschaften macht das Verständnis Schwierigkeiten:
 - a) Temperaturabhängigkeit der Relaxation der Elektronen
 - b) Wärmeleitung alleine durch Elektronen
 - c) Wärmeleitung bei Isolatoren
 - d) Supraleitung
 - e) Schallausbreitung
4. Die Wechselwirkung von unterschiedlicher Strahlung mit dem Festkörper lässt sich nicht verstehen:
 - a) Reflexionsvermögen von Ionenkristallen
 - b) Inelastische Lichtstreuung
 - c) Röntgenstreuung
 - d) Neutronenstreuung

4.2 Phononen



Das Gitter lässt sich als massenbehaftete Punkte mit einer Kraftwechselwirkung zwischen ihnen auffassen.

Um eine Verschiebung beschreiben zu können, geht man von dem Bravais-Gittervektor \vec{R} aus der sich auf die neue Position $\vec{r}(\vec{R})$ verschiebt.



4.2.1 Harmonische Näherung

Sei $\phi(\vec{r})$ der Betrag den zwei Atome im Abstand \vec{r} zu potentiellen Energie des gesamten Gitters beitragen. Dabei kann $\phi(\vec{r})$ z.B. das Lennard-Jones-Potential sein. In der Gleichgewichtslage (ohne Verschiebung) würde sich für die potentielle Energie des gesamten Gitters ergeben, die durch Summation aller Wechselwirkungen zwischen zwei Atomen bestimmt wird, wobei sich ein Atom bei der Position \vec{R} das andere bei \vec{R}' befindet:

$$E_{pot} = \frac{1}{2} \sum_{\vec{R}\vec{R}'} \phi(\vec{R} - \vec{R}') = \frac{N}{2} \sum_{\vec{R} \neq 0} \phi(\vec{R}). \quad (4.1)$$

Im Falle einer Verschiebung ergibt sich:

$$E_{pot} = \frac{1}{2} \sum_{\vec{R}\vec{R}'} \phi(\vec{r}(\vec{R}) - \vec{r}(\vec{R}')) = \frac{1}{2} \sum_{\vec{R}\vec{R}'} \phi(\vec{R} - \vec{R}' + \vec{u}(\vec{R}) - \vec{u}(\vec{R}')). \quad (4.2)$$

Damit hängt die potentielle Energie des Kristalls von der dynamischen Variable $\vec{u}(\vec{R})$ ab und es ergibt sich folgende Hamiltonfunktion:

$$\mathcal{H} = \sum_{\vec{R}} \frac{\vec{P}(\vec{R})^2}{2M} + E_{pot} \quad (4.3)$$

Dabei bezeichnet \vec{P} den Impuls des Atomrumpfs mit der Gleichgewichtslage \vec{R} und M als Atommasse.

Sind die Auslenkungen von der Gleichgewichtslage klein so lässt sich das Potential harmonisch nähern. Dabei verwendet man die dreidimensionale Form der Taylor-Entwicklung:

$$f(\vec{r} + \vec{a}) = f(\vec{r}) + \vec{a} \cdot \nabla f(\vec{r}) + \frac{1}{2} (\vec{a} \cdot \nabla)^2 f(\vec{r}) + \frac{1}{3!} (\vec{a} \cdot \nabla)^3 f(\vec{r}) + \dots \quad (4.4)$$

Auf Gl. (4.2) angewandt ergibt sich mit $\vec{r} = \vec{R} - \vec{R}'$ und $\vec{a} = \vec{u}(\vec{R}) - \vec{u}(\vec{R}')$:

$$E_{pot} = \frac{N}{2} \sum \phi(\vec{R}) + \frac{1}{2} \sum_{\vec{R}\vec{R}'} (\vec{u}(\vec{r}) - \vec{u}(\vec{R}')) \cdot \nabla \phi(\vec{R} - \vec{R}') + \frac{1}{4} \sum_{\vec{R}\vec{R}'} [(\vec{u}(\vec{r}) - \vec{u}(\vec{R}')) \cdot \nabla]^2 \phi(\vec{R} - \vec{R}') + \mathcal{O}(u^3). \quad (4.5)$$

Der Koeffizient von $(\vec{u}(\vec{r}) - \vec{u}(\vec{R}'))$ im linearen Term ist $\sum_{\vec{R}'} \nabla \phi(\vec{R} - \vec{R}')$. Er stellt das Negative der Kraft, welche alle anderen Atome auf das ausgewählte Atom ausüben, dar und muss verschwinden da im Gleichgewicht keine resultierende Kraft wirkt. Somit der erste nicht verschwindende Term der quadratische. Somit lässt sich die potentielle Energie näherungsweise schreiben:

$$E_{pot} = E_{pot}^{eq} + E_{pot}^{harm} \quad (4.6)$$

Wobei E_{pot}^{eq} die potentielle Energie im Gleichgewichtsabstand ist und für E_{pot}^{harm} lässt sich schreiben:

$$E_{pot}^{harm} = \frac{1}{4} \sum_{\vec{R}\vec{R}'} [(u_{\mu}(\vec{R}) - u_{\mu}(\vec{R}'))] \phi_{\mu\nu}(\vec{R} - \vec{R}') [(u_{\nu}(\vec{r}) - u_{\nu}(\vec{R}'))]$$

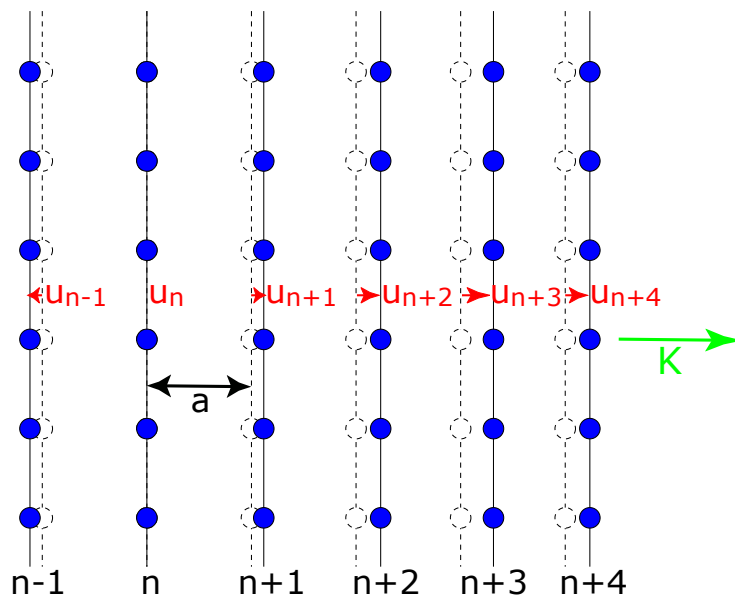
$$\phi_{\mu\nu}(\vec{r}) = \frac{\partial^2 \phi(\vec{r})}{\partial r_{\mu} \partial r_{\nu}} \quad (4.7)$$

4.2.2 Das einatomige Gitter

Zunächst betrachten wir einfache Kristalle, deren Basis nur aus einem Element besteht.

4.2.2.1 Longitudinale Phononen

Wir diskutieren zunächst die Situation, dass sich die Atome im Kristall ihren Abstand dadurch verändern, dass sie sich direkt aufeinander zu bzw. voneinander weg bewegen.



Hier ergibt sich für die gesamte Kraft auf die n -te Ebene:

$$F_n = C(u_{n+1} - u_n) + C(u_{n-1} - u_n) \quad (4.8)$$

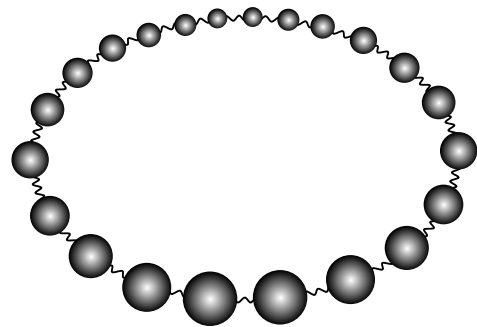
Damit lässt sich die Bewegungsgleichung, wie folgt schreiben:

$$M \frac{d^2 u_n}{dt^2} = C(u_{n+1} + u_{n-1} - 2u_n) \quad (4.9)$$

Zur Lösung der Differentialgleichung (DGL) setzen wir eine Zeitabhängigkeit der Form $e^{i\omega t}$ an. Damit ergibt sich für die Differentialgleichung mit $d^2 u_n / dt^2 = -\omega^2 u_n$

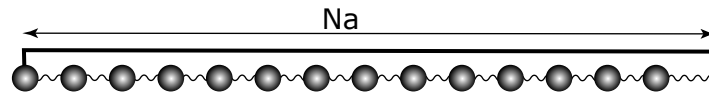
$$-M\omega^2 u_n = C(u_{n+1} + u_{n-1} - 2u_n) \quad (4.10)$$

Dabei lässt sich die Auslenkung u_n des n -Atoms auch mit Hilfe der Gitterkonstanten a als $u(na)$ interpretieren, was die Auslenkung des an der Position na befindlichen Atoms ist. Analog ergibt sich für die benachbarten Atome $u((n-1)a)$ und $u((n+1)a)$.



Lösungen dieser DGL sind laufende Wellen. Als Randbedingungen wählt man periodische Randbedingungen (nach Born-von Karman), die man sich wie folgt vorstellen kann:

Man kann sich die Randbedingungen auch als lineare Kette realisiert denken. Bei der das erste Atom neben der Feder über eine masselose Stange an das letzte gekoppelt ist.



Somit gilt für die Ränder der Kette bestehend aus N Atomen:

$$u(0) = u(Na) \quad \text{und} \quad u((N+1)a) = u(a) \quad (4.11)$$

Als Lösung für die DGL lässt sich somit ansetzen:

$$u(na, t) \propto e^{i(Kna - \omega t)} \quad (4.12)$$

Durch die Randbedingungen muss gelten:

$$e^{i(KNa)} = 1 \quad (4.13)$$

Und damit folgt für K :

$$K = \frac{2\pi n}{a N}, \quad n \text{ ganzzahlig} \quad (4.14)$$

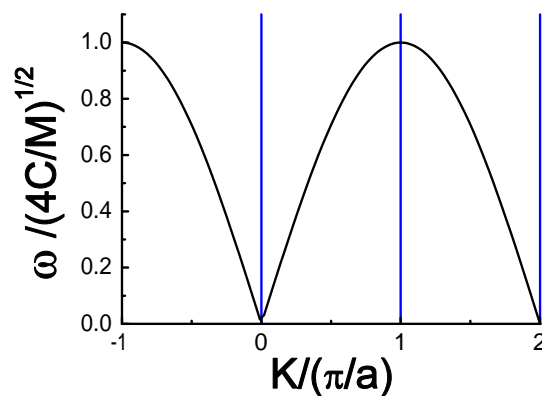
Daraus folgt, dass eine Änderung von K um $2\pi/a$ die Verschiebung Gl. (4.12) unverändert lässt. Somit gibt es genau N verschiedene Lösungen. Setzen wir den Lösungsansatz Gl.(4.12) in die DGL Gl.(4.10) ein ergibt sich:

$$\begin{aligned} -M\omega^2 e^{i(Kna - \omega t)} &= -C[2 - e^{-iKa} - e^{iKa}]e^{i(Kna - \omega t)} \\ &= -2C[1 - \cos(Ka)]e^{i(Kna - \omega t)} \end{aligned} \quad (4.15)$$

Somit ergibt sich für ein gegebenes K :

$$\omega(K) = \sqrt{\frac{2C(1 - \cos(Ka))}{M}} = 2\sqrt{\frac{C}{M}} \left| \sin\left(\frac{1}{2}Ka\right) \right| \quad (4.16)$$

Dispersionsrelation



Für den Real- und Imaginärteil der Teilchenverschiebung:

$$\Re(u(na, t)) = \cos(Kna - \omega t) \quad (4.17)$$

$$\Im(u(na, t)) = \sin(Kna - \omega t) \quad (4.18)$$

Bei der Lösung handelt es sich um eine ebene Welle, die sich mit der Phasengeschwindigkeit $c = \omega/K$ und der Gruppengeschwindigkeit $v = \partial\omega/\partial K$. Wie aus der Dispersionsrelation deutlich wird, ist ω für kleine Werte von K linear.

$$\omega(K) = a\sqrt{\frac{C}{M}}|K| \quad (4.19)$$

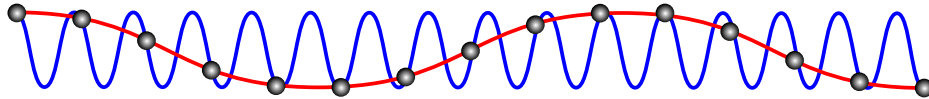
Dies ist das von Licht- und Schallwellen bekannte Verhalten. Das bedeutet, dass die Schallgeschwindigkeit unabhängig von der Frequenz ist. Die Gruppengeschwindigkeit verschwindet an den Zonengrenzen $\pm\pi/a$.

4.2.2.2 Beschränkung auf die erste Brillouin-Zone

Wir betrachten das Verhältnis der Auslenkungen zwischen benachbarten Gitterebenen. Dazu benutzen wir die Lösung aus Gl.(4.12):

$$\frac{u((n+1)a, t)}{u(na, t)} = \frac{e^{i(K(n+1)a - \omega t)}}{e^{i(Kna - \omega t)}} = e^{iKa} \quad (4.20)$$

Somit ergeben sich nur sinnvolle Werte für K -Werte, die innerhalb der ersten Brillouin-Zone liegen. Der Bereich $-\pi$ bis π der Phase Ka beinhaltet alle unabhängigen Werte von



Somit gilt:

$$-\pi \leq Ka \leq \pi \quad \text{d.h.} \quad -\frac{\pi}{a} \leq K \leq \frac{\pi}{a} \quad (4.21)$$

4.2.2.3 Experimentelle Bestimmung der Kraftkonstante

Die Reichweite der Wechselwirkungen in Kristallen kann in bestimmten Fällen sehr weit reichen (bis zu 20 Gitterebenen). Ist die Dispersionsrelation bekannt so kann man Aussagen über die Reichweite der Wechselwirkungen machen. Eine verallgemeinerte Dispersionsrelation die Wechselwirkungen über die nächsten p Ebenen hinweg beinhaltet lautet:

$$\omega^2 = \frac{2}{M} \sum_{p>0} C_p(1 - \cos(pKa)) \quad (4.22)$$

Diese Gleichung kann nach de Kraftkonstanten aufgelöst werden, indem man

1. auf beiden Seiten mit $\cos(rKa)$ multipliziert (r ist ganzzahlig)
2. über den gesamten Bereich unabhängiger K -Werte integriert.

$$\begin{aligned}
M \int_{-\pi/a}^{\pi/a} \omega_K^2 \cos(rKa) dK &= 2 \sum_{p>0} C_p \int_{-\pi/a}^{\pi/a} (1 - \cos(pKa)) \cos(rKa) dK \\
&= 2 \sum_{p>0} C_p \frac{2(r^2 - p^2) \sin[r\pi/a] - (r^2 + rp) \sin[(r - p)\pi/a]}{r(r + p)(r - p)} \\
&\quad - \frac{(r^2 - rp) \sin[(r + p)\pi/a]}{r(r + p)(r - p)} \quad (4.23)
\end{aligned}$$

für die Summe gilt folgendes, da p und r ganzzahlig sind:

$$\begin{aligned}
&\frac{2(r^2 - p^2) \sin[r\pi/a] - (r^2 + rp) \sin[(r - p)\pi/a] - (r^2 - rp) \sin[(r + p)\pi/a]}{r(r + p)(r - p)} = \\
&= \begin{cases} 0 & \text{für } r \neq p \\ \frac{2 \sin(r\pi/a) - \sin(r\pi/a) \cos(r\pi/a) - r\pi/a}{r} = -\pi/a & \text{für } r = p \end{cases} \quad (4.24)
\end{aligned}$$

Das Integral verschwindet außer für $p = r$ und somit ergibt sich. Somit ergibt sich für Gl.(4.23);

$$M \int_{-\pi/a}^{\pi/a} \omega_K^2 \cos(pKa) dK = -2\pi \frac{C_p}{a} \quad (4.25)$$

Nach C_p aufgelöst folgt:

$$C_p = -\frac{Ma}{2\pi} \int_{-\pi/a}^{\pi/a} \omega_K^2 \cos(pKa) dK. \quad (4.26)$$

Dies ist die Kraftkonstante für ein Kristall mit einatomiger Basis.

4.2.2.4 Transversale Phononen

Neben den im vorangehenden Unterabschnitt diskutierten longitudinalen Phononen gibt es natürlich die im wesentlichen gleich zu behandelten transversalen Phononen.