



Physik der Kondensierten Materie 1

**Rudolf Gross
WS 2020/2021
Teil 6**

Vorlesungsstunde: 19.11.2020

Zusammenfassung: Teil 5, 17.11.2020/1

- *allgemeine Beugungstheorie: Wie groß ist die Streuamplitude Ψ_B bzw. Streuintensität $|\Psi_B|^2$ am Beobachtungspunkt B?*

$$\text{Streuamplitude } \Psi_B = \text{FT} [\mathbf{g} \otimes \mathbf{b} \otimes \rho_A] = \text{FT}(\mathbf{g}) \cdot \text{FT}(\mathbf{b}) \cdot \text{FT}(\rho_A)$$

Gitter: $g(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R})$

↓ FT

$$\begin{aligned} \text{FT}[g(\mathbf{r})] &= \int \sum_{\mathbf{R}} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}) e^{-i\Delta\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} d^3r \\ &= \sum_{\mathbf{R}} e^{-i\Delta\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} = \begin{cases} N & \text{für } \Delta\mathbf{k} = \mathbf{G} \\ 0 & \text{für } \Delta\mathbf{k} \neq \mathbf{G} \end{cases} \end{aligned}$$

Interferenzfunktion des Gitters

Basis: $b(\mathbf{r}) = \sum_j \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j)$

↓ FT

$$\begin{aligned} \text{FT}[b(\mathbf{r})] &= \int \sum_{\text{Zelle } j} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} d^3r \\ &= \sum_j e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}_j} \end{aligned}$$

Interferenzfunktion der Basis

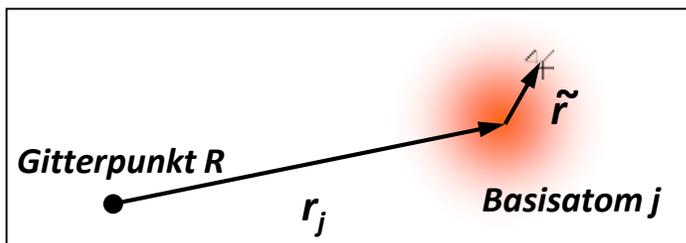
Streudichte von Atomen in Basis: $\rho_A^j(\tilde{\mathbf{r}})$

↓ FT

$$\begin{aligned} \text{FT}[\rho_A^j(\tilde{\mathbf{r}})] &= \\ f_j &= \int_{\text{Atom}} \rho_A^j(\tilde{\mathbf{r}}) e^{-i\mathbf{G}\cdot\tilde{\mathbf{r}}} d^3\tilde{r} \end{aligned}$$

Atomformfaktor

Gitter wählt mögliche Streuvektoren $\Delta\mathbf{k}$ aus: von Laue Bedingung
 → Peakposition liefert Information über Gitter



$$S_{\mathbf{G}} = \sum_j e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}_j} \int_{\text{Atom}} \rho_A^j(\tilde{\mathbf{r}}) e^{-i\mathbf{G}\cdot\tilde{\mathbf{r}}} d^3\tilde{r} = \sum_j f_j e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}_j}$$

Strukturfaktor

Strukturfaktor bestimmt Intensität der Streupeaks
 → Peakintensität liefert Information über Basis

- **Debye-Waller Faktor:** – Abnahme der Streuintensität mit steigendem T durch Zunahme von inelastischen Streuprozessen

$$I_{hkl} = I_0 \exp\left(-\frac{1}{3} G^2 \langle u^2(t) \rangle\right) = I_0 \exp\left(-\frac{k_B T}{M \omega^2} G^2\right)$$

- Streupeaks bleiben scharf
- diffuser Untergrund durch inelastische Streuung

$$\frac{1}{2} k \langle u^2(t) \rangle = \frac{1}{2} M \omega^2 \langle u^2(t) \rangle = \frac{3}{2} k_B T \Rightarrow \langle u^2(t) \rangle = \frac{3 k_B T}{M \omega^2}$$

- **experimentelle Methoden zur Strukturbestimmung:**

- Wellentypen: (i) *Photonen*: $\lambda = hc/E$

$\lambda \leq 2d \approx \text{\AA}$ Röntgenstrahlung
 $\approx 15 \text{ keV}$

(ii) *Materiewellen*: $\lambda = h/\sqrt{2ME}$

Elektronen, Neutronen
 $\approx 150 \text{ eV}$ $\approx 80 \text{ meV}$

- **Methoden der Röntgendiffraktometrie:**

- Erfüllen der Bragg-Bedingung

$$2d \sin \theta = n\lambda$$

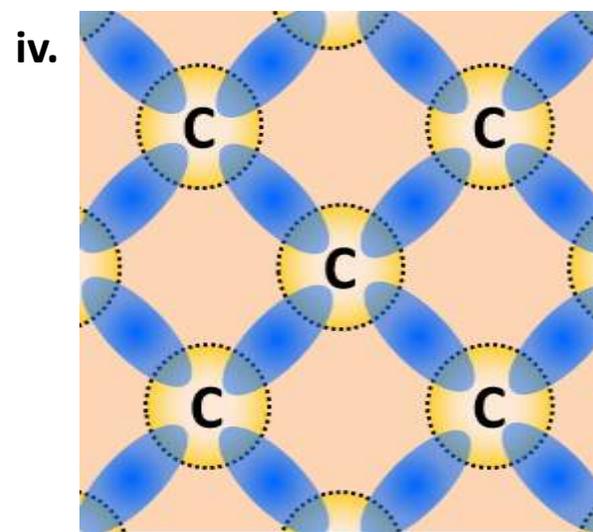
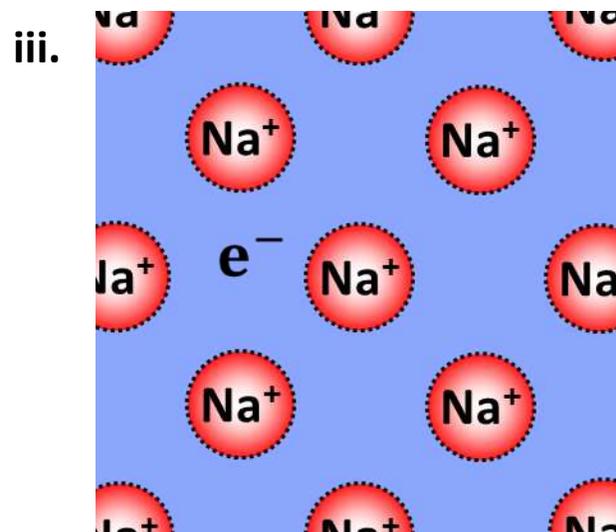
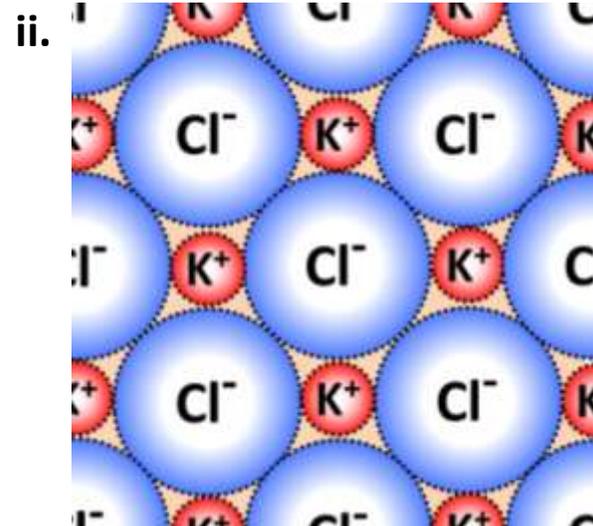
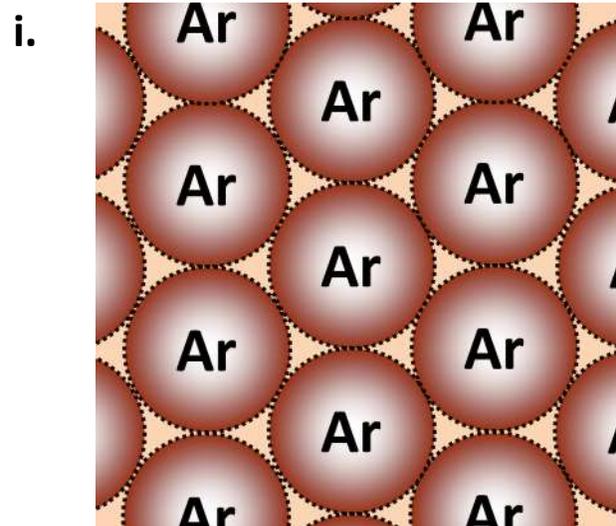
Variation von θ ←

→ Variation von λ

- *Laue-Verfahren*: θ fest, λ kontinuierlich
- *Drehkristallmethode*: θ variabel, λ fest
- *Debye-Scherrer-Verfahren*: θ kontinuierlich, λ fest

3 Bindungskräfte in Festkörpern

- relevante WW-Kraft: **nur elektrostatische WW**, Gravitation bzw. starke und schwache WW spielen keine Rolle



- i. **Van-der-Waals-Bindung**
Bindung zwischen neutralen Atomen mit Edelgaskonfiguration
- ii. **Ionische Bindung**
Bindung zwischen positiven und negativen Ionen, z.B. NaCl
- iii. **Metallische Bindung**
Atome geben Teil der Elektronen ab „See“ von freien Elektronen
- iv. **Kovalente Bindung**
Bindung zwischen neutralen Atomen, die keine Edelgas-konfiguration haben, mehrere Atome „teilen“ Elektronen
- v. **Wasserstoffbrückenbindung**
weitgehend ionischer Charakter
stark unterschiedliche Größe der Ionen bedeutend für organische Substanzen

3.1 Grundlagen

3.1.1 Bindungsenergie und Schmelztemperatur

Bindungsenergie:

- entspricht der Energiedifferenz zwischen der Summe der Energie aller freien Atome/ Moleküle und der Gesamtenergie des aus diesen Atomen/Molekülen aufgebauten kristallinen Festkörpers
- entspricht der Arbeit, die wir verrichten müssen, um Festkörper in seine atomaren Bestandteile zu zerlegen

– Bindungsenergie variiert um 3 Größenordnungen, z.B.

Ne: 1.92 kJ/mol

W: 859 kJ/mol

– Bindungsenergie ist in etwa proportional zur Schmelztemperatur

– Bindungsenergie ist in etwa umgekehrt proportional zur Kompressibilität $\kappa \propto dV/dp$

kleine Bindungsenergie \rightarrow weicher FK, große Kompressibilität κ

große Bindungsenergie \rightarrow harter FK, kleine Kompressibilität κ

WMI

3.1.1 Bindungsenergie und Schmelztemperatur

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18									
1	H	Schmelztemperatur (°C) Bindungsenergie (kJ/mol)																He									
	-259.14 0.05868																	He									
2	Li	Be	<table border="1" style="margin: auto;"> <tr> <td>Alkalimetalle</td> <td>Erdalkalimetalle</td> <td>Übergangsmetalle</td> </tr> <tr> <td>Seltene Erden</td> <td>andere Metalle</td> <td>Halbmetalle/Halbleiter</td> </tr> <tr> <td>Nichtmetalle</td> <td>Halogene</td> <td>Edelgase</td> </tr> </table>										Alkalimetalle	Erdalkalimetalle	Übergangsmetalle	Seltene Erden	andere Metalle	Halbmetalle/Halbleiter	Nichtmetalle	Halogene	Edelgase	B	C	N	O	F	Ne
	Alkalimetalle	Erdalkalimetalle											Übergangsmetalle														
Seltene Erden	andere Metalle	Halbmetalle/Halbleiter																									
Nichtmetalle	Halogene	Edelgase																									
	180.54 158	1278 320																									
3	Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar									
	97.8 107	650 145																									
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr									
	63.65 90.1	839 178	1539 376	1660 468	1890 512	1857 395	1245 282	1535 413	1495 424	1453 428	1083 336	419.58 130	29.78 271	937.4 372	817 285.3	217 237	-7.2 118	-157.2 11.2									
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe									
	38.89 82.2	764 166	1523 422	1852 603	2468 730	2617 658	2200 661	2250 650	1966 554	1552 376	961.93 284	320.9 112	156.61 243	231.9 303	630 265	449.5 211	113.5 107	-111.9 15.9									
6	Cs	Ba	*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn									
	28.5 77.5	725 183		2150 621	2996 782	3410 859	3180 775	3045 788	2410 670	1772 564	1064.43 368	-38.87 65	303.5 182	327.5 196	271.3 210	254 144	302	-71 19.5									
7	Fr	Ra	**	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Uun	Uuu	Uub															
	27	700 160		?	?	?	?	?	?	?	?	?															
			*	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu									
				920 431	795 417	935 357	1010 328	?	1072 206	822 179	1311 400	1360 391	1412 294	1470 302	1522 317	1545 233	824 154	1656 428									
			**	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr									
				1050 410	1750 598	1600	1132 536	640 456	639.5 347	994 264	1340 385	?	?	?	?	?	?	?									

3.1.2 Elektronische Struktur der Atome

- kurze Wiederholung der wichtigsten Aspekte

- **Schrödinger-Gleichung** für Zentralpotenzial $V(r) = -\frac{ze^2}{r}$

$$\mathcal{H} \Psi(\mathbf{r}) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r) \right] \Psi(\mathbf{r}) = E \Psi(\mathbf{r})$$

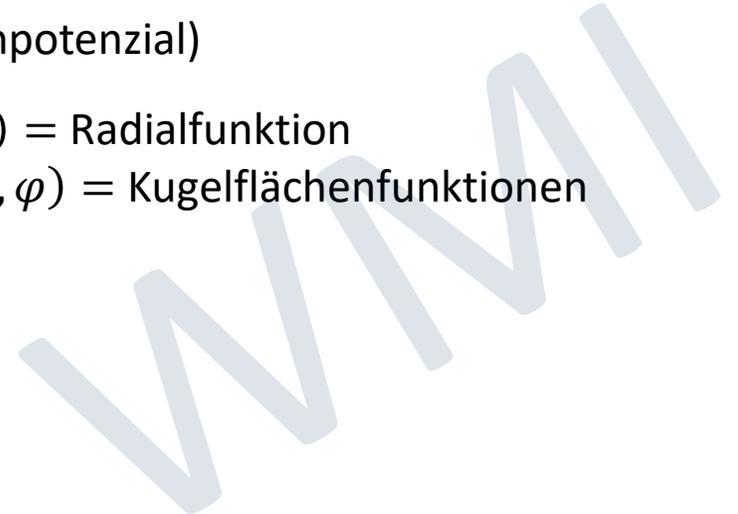
- **Lösungen:**

- einfache Lösungen nur für H-Atom (Zweikörperproblem)
- andere Atome: Näherung als effektives Zweikörperproblem mit einem Elektron und einem effektiven Zentralpotenzial $V_{\text{eff}}(r)$ (durch restliche Elektronen abgeschirmtes Kernpotenzial)

$$\Psi_{nlm}(\mathbf{r}) = \Psi_{nlm}(r, \vartheta, \varphi) = R_{nl}(r) \cdot Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$$

$R_{nl}(r)$ = Radialfunktion

$Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$ = Kugelflächenfunktionen



3.1.2 Elektronische Struktur der Atome

- Klassifizierung der Zustände mit Quantenzahlen n, l, m :

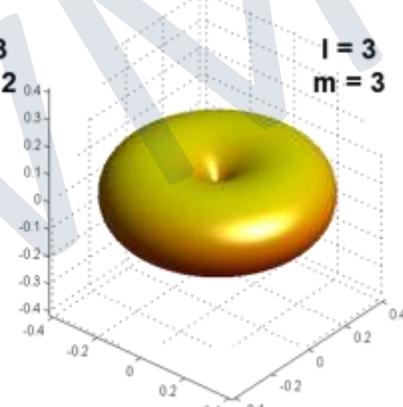
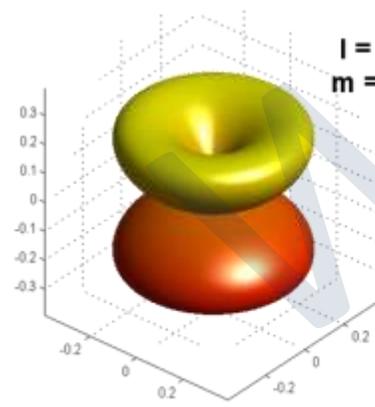
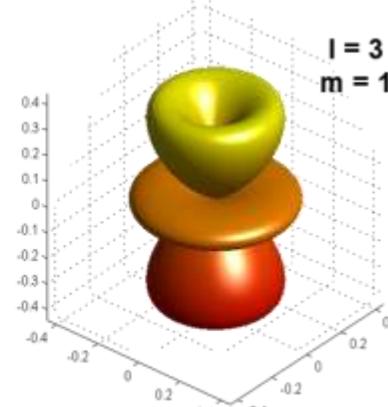
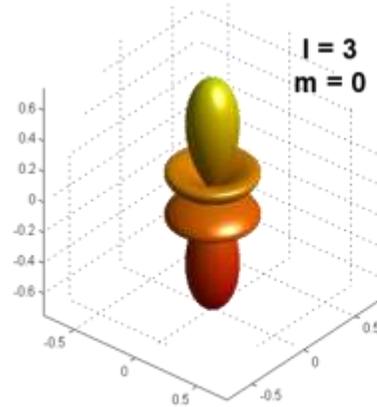
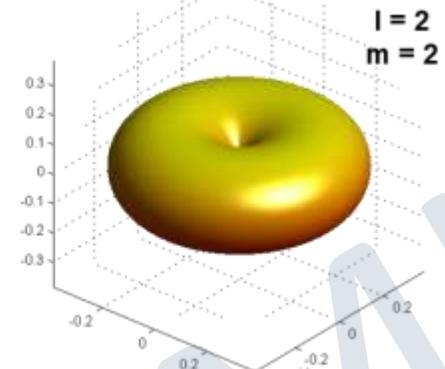
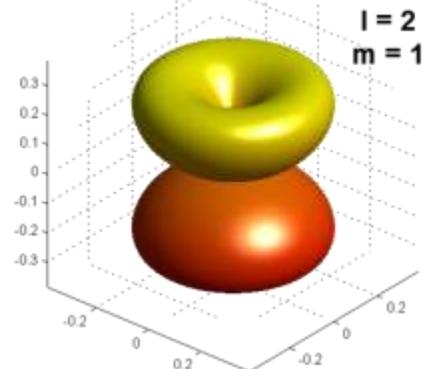
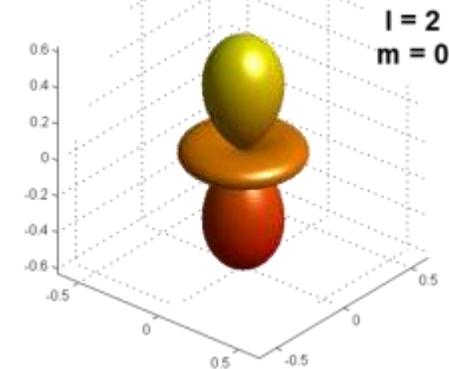
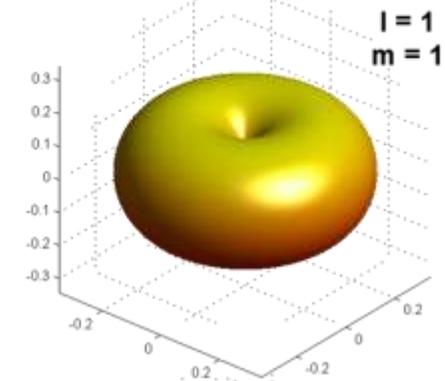
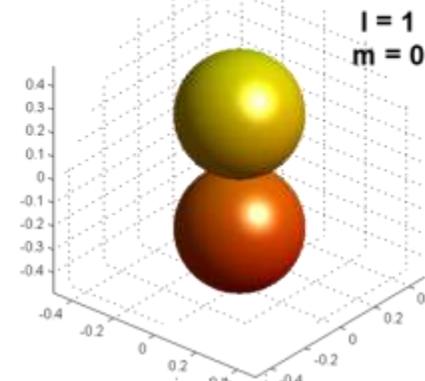
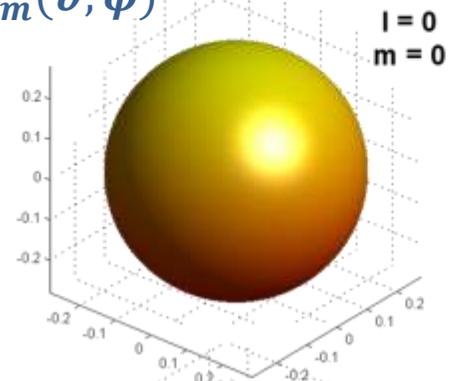
Quantenzahl	Bezeichnung	Schale
Hauptquantenzahl	$n = 1, 2, 3, \dots$	K, L, M, N, ... Schale
Bahndrehimpulsquantenzahl	$l = 0, 1, 2, \dots, n - 1$	s, p, d, f, ... Unterschale
Orientierungsquantenzahl oder magnetische Quantenzahl	$m = -l, \dots, +l$	

- Spin** wird von nicht-relativistischer Schrödinger-Gleichung nicht erfasst, zusätzliche **Spin-Quantenzahl** $m_s = \pm \frac{1}{2}$
- mit Spin gibt es zu jeder Hauptquantenzahl $2 \cdot \sum_{\ell=0}^{n-1} 2\ell + 1 = 2 \cdot n^2$ Zustände

n	Schale	Unterschale			
		$l = 0$ s	1 p	2 d	3 f
1	K	2			
2	L	2	6		
3	M	2	6	10	
4	N	2	6	10	14

3.1.2 Elektronische Struktur der Atome

- einige Kugelflächenfunktionen $Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$



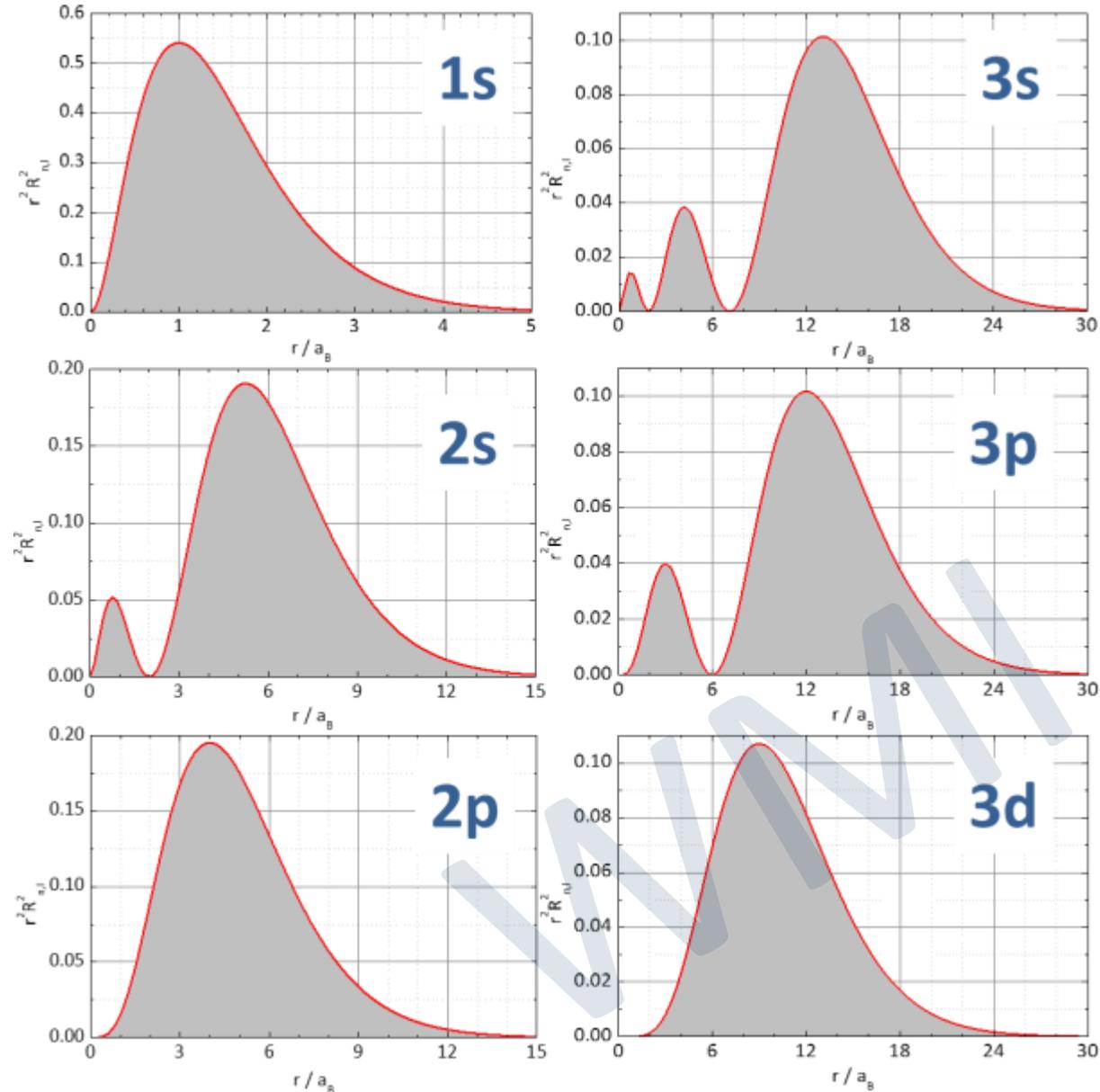
3.1.2 Elektronische Struktur der Atome

- radiale Aufenthaltswahrscheinlichkeit

$$W(r)dr = \int_0^\pi \int_0^{2\pi} |\Psi_{nlm}|^2 r^2 dr \sin\vartheta d\vartheta d\varphi$$

$$W(r)dr = r^2 R_{nl}^2(r) dr$$

- Wahrscheinlichkeit, Elektron in Kugelschale mit Radius r und Dicke dr zu finden
- $W(r)dr$ unterscheidet sich von Radialfunktion $R_{nl}(r)$ durch Multiplikation mit Kugelschalenvolumen $r^2 dr$
- da $r^2 dr \rightarrow 0$ für $r \rightarrow 0$, geht auch $W(r)dr \rightarrow 0$, obwohl $R_{nl}(0)$ endlich sein kann



3.1.2 Elektronische Struktur der Atome

• Klassifizierung der elektronischen Zustände der Hüllenatome → **Periodensystem der Elemente**

- auffüllen der Zustände (Fermionen!) beginnend mit niedrigster Energie
- **7 Perioden** (Reihen): (Hauptquantenzahl n)
- **8 Spalten:** nach zwei s -Elektronen kommen sechs p -Elektronen
- **Nebengruppen:** zehn d -Elektronen
- **Lanthaniden, Actiniden:** vierzehn f -Elektronen

Haupt- und Nebengruppen																				
neu	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18		
alt	IA	IIA	IIIB	IVB	VB	VIB	VII B	VIII	VIII	VIII	IB	IIB	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA		
1	1,00794 1H 1s ¹ Wasserstoff	<div style="text-align: center;"> <h3>Periodensystem der Elemente</h3> <div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px;"> <p><i>rel. Atommasse</i> 12,011</p> <p><i>Ordnungszahl</i> 6C</p> <p><i>Elementname</i> Kohlenstoff</p> </div> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px;"> <p><i>Elementsymbol:</i> Ra kein stabiles Isotop bekannt Ne gasförmig Hg flüssig (bei 20°C) Al fest</p> </div> </div> </div>												4,002602 2He 1s ² Helium						
2	6,941 3Li [He] 2s ¹ Lithium													9,012182 4Be [He] 2s ² Beryllium	10,811 5B [He] 2s ² 2p ¹ Bor	12,011 6C [He] 2s ² 2p ² Kohlenstoff	14,00674 7N [He] 2s ² 2p ³ Stickstoff	15,9994 8O [He] 2s ² 2p ⁴ Sauerstoff	18,9984032 9F [He] 2s ² 2p ⁵ Fluor	20,1797 10Ne [He] 2s ² 2p ⁶ Neon
3	22,989768 11Na [Ne] 3s ¹ Natrium													24,3050 12Mg [Ne] 3s ² Magnesium	26,981538 13Al [Ne] 3s ² 3p ¹ Aluminium	28,0855 14Si [Ne] 3s ² 3p ² Silicium	30,973762 15P [Ne] 3s ² 3p ³ Phosphor	32,066 16S [Ne] 3s ² 3p ⁴ Schwefel	35,4527 17Cl [Ne] 3s ² 3p ⁵ Chlor	39,948 18Ar [Ne] 3s ² 3p ⁶ Argon
4	39,0983 19K [Ar] 4s ¹ Kalium	40,078 20Ca [Ar] 4s ² Calcium	44,955910 21Sc [Ar] 3d ¹ 4s ² Scandium	47,867 22Ti [Ar] 3d ² 4s ² Titan	50,9415 23V [Ar] 3d ³ 4s ² Vanadium	51,9961 24Cr [Ar] 3d ⁵ 4s ¹ Chrom	54,938049 25Mn [Ar] 3d ⁵ 4s ² Mangan	55,845 26Fe [Ar] 3d ⁶ 4s ² Eisen	58,93320 27Co [Ar] 3d ⁷ 4s ² Cobalt	58,6834 28Ni [Ar] 3d ⁸ 4s ² Nickel	63,546 29Cu [Ar] 3d ¹⁰ 4s ¹ Kupfer	65,39 30Zn [Ar] 3d ¹⁰ 4s ² Zink	69,723 31Ga [Ar] 3d ¹⁰ 4s ² 4p ¹ Gallium	72,61 32Ge [Ar] 3d ¹⁰ 4s ² 4p ² Germanium	74,92160 33As [Ar] 3d ¹⁰ 4s ² 4p ³ Arsen	78,96 34Se [Ar] 3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁴ Selen	79,904 35Br [Ar] 3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁵ Brom	83,80 36Kr [Ar] 3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁶ Krypton		
5	85,4678 37Rb [Kr] 5s ¹ Rubidium	87,62 38Sr [Kr] 5s ² Strontium	88,90586 39Y [Kr] 4d ¹ 5s ² Yttrium	91,224 40Zr [Kr] 4d ² 5s ² Zirkonium	92,90638 41Nb [Kr] 4d ⁴ 5s ¹ Niobium	95,94 42Mo [Kr] 4d ⁵ 5s ¹ Molybdän	[98] 43Tc [Kr] 4d ⁵ 5s ² Technetium	101,07 44Ru [Kr] 4d ⁷ 5s ¹ Ruthenium	102,90550 45Rh [Kr] 4d ⁸ 5s ¹ Rhodium	106,42 46Pd [Kr] 4d ¹⁰ 5s ⁰ Palladium	107,8682 47Ag [Kr] 4d ¹⁰ 5s ¹ Silber	112,411 48Cd [Kr] 4d ¹⁰ 5s ² Cadmium	114,816 49In [Kr] 4d ¹⁰ 5s ² 5p ² Indium	118,710 50Sn [Kr] 4d ¹⁰ 5s ² 5p ² Zinn	121,760 51Sb [Kr] 4d ¹⁰ 5s ² 5p ³ Antimon	127,60 52Te [Kr] 4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁴ Tellur	126,90447 53I [Kr] 4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁵ Jod	131,29 54Xe [Kr] 4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁶ Xenon		
6	132,90543 55Cs [Xe] 6s ¹ Cäsium	137,327 56Ba [Xe] 6s ² Strontium	57 – 71 La-Lu Lanthanoide	178,49 72Hf [Xe] 4f ¹⁴ 5d ² 6s ² Hafnium	180,9479 73Ta [Xe] 4f ¹⁴ 5d ³ 6s ² Tantal	183,84 74W [Xe] 4f ¹⁴ 5d ⁴ 6s ² Wolfram	186,207 75Re [Xe] 4f ¹⁴ 5d ⁵ 6s ² Rhenium	190,23 76Os [Xe] 4f ¹⁴ 5d ⁶ 6s ² Osmium	192,217 77Ir [Xe] 4f ¹⁴ 5d ⁷ 6s ² Iridium	195,078 78Pt [Xe] 4f ¹⁴ 5d ⁹ 6s ¹ Platin	196,96655 79Au [Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ¹ Gold	200,59 80Hg [Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² Quecksilber	204,3833 81Tl [Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ¹ Thallium	207,2 82Pb [Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ² Blei	208,98038 83Bi [Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ³ Bismut	[209] 84Po [Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ⁴ Polonium	[210] 85At [Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ⁵ Astat	[222] 86Rn [Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ⁶ Radon		
7	[223] 87Fr [Rn] 7s ¹ Francium	[226] 88Ra [Rn] 7s ² Radium	89 – 103 Ac-Lr Actinoide	[261] 104Rf [Rn] 5f ¹⁴ 6d ² 7s ² Rutherfordium	[262] 105Db [Rn] 5f ¹⁴ 6d ³ 7s ² Dubnium	[263] 106Sg [Rn] 5f ¹⁴ 6d ⁴ 7s ² Seaborgium	[264] 107Bh [Rn] 5f ¹⁴ 6d ⁵ 7s ² Bohrium	[265] 108Hs [Rn] 5f ¹⁴ 6d ⁶ 7s ² Hassium	[268] 109Mt [Rn] 5f ¹⁴ 6d ⁷ 7s ² Meitnerium	[269] 110Uun [Rn] 5f ¹⁴ 6d ⁸ 7s ² Ununbium	[272] 111Uuu [Rn] 5f ¹⁴ 6d ⁹ 7s ² Unununium	[277] 112Uub [Rn] 5f ¹⁴ 6d ¹⁰ 7s ² Ununbium	[289] 113Uut [Rn] 5f ¹⁴ 6d ¹⁰ 7s ² 7p ¹ Ununtrium	[289] 114Uuq [Rn] 5f ¹⁴ 6d ¹⁰ 7s ² 7p ² Ununquadium	[289] 115Uup [Rn] 5f ¹⁴ 6d ¹⁰ 7s ² 7p ³ Ununpentium	[289] 116Uuh [Rn] 5f ¹⁴ 6d ¹⁰ 7s ² 7p ⁴ Ununhexium	[293] 117Uus [Rn] 5f ¹⁴ 6d ¹⁰ 7s ² 7p ⁵ Ununseptium	[293] 118Uuo [Rn] 5f ¹⁴ 6d ¹⁰ 7s ² 7p ⁶ Ununoctium		

Die Elemente mit den Ordnungszahlen 113, 115 und 117 wurden noch nicht synthetisiert

6	138,9055 57La [Xe] 5d ¹ 6s ² Lanthan	140,116 58Ce [Xe] 4f ¹ 6s ² Cer	140,90765 59Pr [Xe] 4f ² 6s ² Praseodym	144,24 60Nd [Xe] 4f ³ 6s ² Neodym	[145] 61Pm [Xe] 4f ⁵ 6s ² Promethium	150,36 62Sm [Xe] 4f ⁶ 6s ² Samarium	151,964 63Eu [Xe] 4f ⁷ 6s ² Europium	157,25 64Gd [Xe] 4f ⁷ 6s ² Gadolinium	158,92534 65Tb [Xe] 4f ⁹ 6s ² Terbium	162,50 66Dy [Xe] 4f ¹⁰ 6s ² Dysprosium	164,93032 67Ho [Xe] 4f ¹¹ 6s ² Holmium	167,26 68Er [Xe] 4f ¹² 6s ² Erbium	168,93421 69Tm [Xe] 4f ¹³ 6s ² Thulium	173,04 70Yb [Xe] 4f ¹⁴ 6s ² Ytterbium	174,967 71Lu [Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ² Lutetium
7	91,224 89Ac [Rn] 6d ¹ 7s ² Actinium	92,90638 90Th [Rn] 6d ² 7s ² Thorium	95,94 91Pa [Rn] 5f ² 6d ¹ 7s ² Protactinium	91,224 92U [Rn] 5f ³ 6d ¹ 7s ² Uran	92,90638 93Np [Rn] 5f ⁴ 6d ¹ 7s ² Neptunium	95,94 94Pu [Rn] 5f ⁶ 7s ² Plutonium	91,224 95Am [Rn] 5f ⁷ 7s ² Americium	92,90638 96Cm [Rn] 5f ⁷ 6d ¹ 7s ² Curium	95,94 97Bk [Rn] 5f ⁹ 7s ² Berkelium	91,224 98Cf [Rn] 5f ¹⁰ 7s ² Californium	92,90638 99Es [Rn] 5f ¹¹ 7s ² Einsteinium	95,94 100Fm [Rn] 5f ¹² 7s ² Fermium	91,224 101Md [Rn] 5f ¹³ 7s ² Mendelevium	92,90638 102No [Rn] 5f ¹⁴ 7s ² Nobelium	95,94 103Lr [Rn] 5f ¹⁴ 6d ¹ 7s ² Lawrencium

3.1.2 Elektronische Struktur der Atome

- **Besonderheiten** beim Auffüllen der Schalen:
 - $3p \rightarrow 4s \rightarrow 3d$ (ebenso für $4d$ und $5d$)
 - $6s \rightarrow 4f$ (ebenso für $5f$)
- **Grund:** s-Elektronen haben endliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit am Kern
 - kleinerer Abschirmeffekt der übrigen Elektronen
 - niedrigere Energieniveaus
→ Abweichung vom H-Atom!

Haupt- und Nebengruppen																															
neu	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18													
alt	IA	IIA	IIIB	IVB	VB	VIB	VII B	VIII	VIII	VIII	IB	IIB	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA													
1	1,00794 1H 1s ¹ Wasserstoff		Periodensystem der Elemente <div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px;"> rel. Atommasse 12,011 Ordnungszahl 6C Elementname Kohlenstoff </div> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px;"> Elementsymbol Elektronen- Konfiguration </div> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px;"> Elementsymbol: Ra kein stabiles Isotop bekannt Ne gasförmig Hg flüssig (bei 20°C) Al fest </div> </div>																												4,002602 2He 1s ² Helium
2	6,941 3Li [He] 2s ¹ Lithium	9,012182 4Be [He] 2s ² Beryllium																						10,811 5B [He] 2s ² 2p ¹ Bor	12,011 6C [He] 2s ² 2p ² Kohlenstoff	14,00674 7N [He] 2s ² 2p ³ Stickstoff	15,9994 8O [He] 2s ² 2p ⁴ Sauerstoff	18,9984032 9F [He] 2s ² 2p ⁵ Fluor	20,1797 10Ne [He] 2s ² 2p ⁶ Neon		
3	22,89768 11Na [Ne] 3s ¹ Natrium	24,3050 12Mg [Ne] 3s ² Magnesium																						26,981539 13Al [Ne] 3s ² 3p ¹ Aluminium	28,0855 14Si [Ne] 3s ² 3p ² Silicium	30,973762 15P [Ne] 3s ² 3p ³ Phosphor	32,066 16S [Ne] 3s ² 3p ⁴ Schwefel	35,4527 17Cl [Ne] 3s ² 3p ⁵ Chlor	39,948 18Ar [Ne] 3s ² 3p ⁶ Argon		
4	39,0983 19K [Ar] 4s ¹ Kalium	40,078 20Ca [Ar] 4s ² Calcium											44,955910 21Sc [Ar] 3d ¹ 4s ² Scandium	47,867 22Ti [Ar] 3d ² 4s ² Titan	50,9415 23V [Ar] 3d ³ 4s ² Vanadium	51,9961 24Cr [Ar] 3d ⁵ 4s ¹ Chrom	54,938049 25Mn [Ar] 3d ⁵ 4s ² Mangan	55,845 26Fe [Ar] 3d ⁶ 4s ² Eisen	58,93320 27Co [Ar] 3d ⁷ 4s ² Cobalt	58,6834 28Ni [Ar] 3d ⁸ 4s ² Nickel	63,546 29Cu [Ar] 3d ¹⁰ 4s ¹ Kupfer	65,39 30Zn [Ar] 3d ¹⁰ 4s ² Zink	69,723 31Ga [Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ¹ Gallium	72,61 32Ge [Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ² Germanium	74,92160 33As [Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ³ Arsen	78,96 34Se [Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁴ Selen	79,904 35Br [Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁵ Brom	83,80 36Kr [Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁶ Krypton			
5	85,4678 37Rb [Kr] 5s ¹ Rubidium	87,62 38Sr [Kr] 5s ² Strontium	88,90586 39Y [Kr] 4d ¹ 5s ² Yttrium	91,224 40Zr [Kr] 4d ² 5s ² Zirkonium	92,90638 41Nb [Kr] 4d ⁴ 5s ² Niobium	95,94 42Mo [Kr] 4d ⁵ 5s ¹ Molybdän	[98] 43Tc [Kr] 4d ⁵ 5s ² Technetium	101,07 44Ru [Kr] 4d ⁷ 5s ¹ Ruthenium	102,90550 45Rh [Kr] 4d ⁸ 5s ¹ Rhodium	106,42 46Pd [Kr] 4d ¹⁰ 5s ¹ Palladium	107,8682 47Ag [Kr] 4d ¹⁰ 5s ¹ Silber	112,411 48Cd [Kr] 4d ¹⁰ 5s ² Cadmium	114,816 49In [Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p ² Indium	118,710 50Sn [Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p ² Zinn	121,760 51Sb [Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p ³ Antimon	127,60 52Te [Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁴ Tellur	126,90447 53I [Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁵ Jod	131,29 54Xe [Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁶ Xenon													
6	132,90543 55Cs [Xe] 6s ¹ Cäsium	137,327 56Ba [Xe] 6s ² Strontium	57 – 71 La-Lu Lanthanoide	178,49 72Hf [Xe]4f ¹⁴ 5d ² 6s ² Hafnium	180,9479 73Ta [Xe]4f ¹⁴ 5d ³ 6s ² Tantal	183,84 74W [Xe]4f ¹⁴ 5d ⁴ 6s ² Wolfram	186,207 75Re [Xe]4f ¹⁴ 5d ⁵ 6s ² Rhenium	190,23 76Os [Xe]4f ¹⁴ 5d ⁶ 6s ² Osmium	192,217 77Ir [Xe]4f ¹⁴ 5d ⁷ 6s ² Iridium	195,078 78Pt [Xe]4f ¹⁴ 5d ⁹ 6s ¹ Platin	196,96655 79Au [Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ¹ Gold	200,59 80Hg [Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² Quecksilber	204,3833 81Tl [Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ¹ Thallium	207,2 82Pb [Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ² Blei	208,98038 83Bi [Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ³ Bismut	[209] 84Po [Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ⁴ Polonium	[210] 85At [Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ⁵ Astat	[222] 86Rn [Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ⁶ Radon													
7	[223] 87Fr [Rn] 7s ¹ Fräncium	[226] 88Ra [Rn] 7s ² Radium	89 – 103 Ac-Lr Actinoide	[261] 104Rf [Rn]5f ¹⁴ 6d ² 7s ² Rutherfordium	[262] 105Db [Rn]5f ¹⁴ 6d ³ 7s ² Dubnium	[263] 106Sg [Rn]5f ¹⁴ 6d ⁴ 7s ² Seaborgium	[264] 107Bh [Rn]5f ¹⁴ 6d ⁵ 7s ² Bohrium	[265] 108Hs [Rn]5f ¹⁴ 6d ⁶ 7s ² Hassium	[268] 109Mt [Rn]5f ¹⁴ 6d ⁷ 7s ² Meitnerium	[289] 110Uun [Rn]5f ¹⁴ 6d ⁷ 7s ² Ununium	[272] 111Uuu [Rn]5f ¹⁴ 6d ⁸ 7s ² Unununium	[277] 112Uub [Rn]5f ¹⁴ 6d ¹⁰ 7s ² Ununbium	[289] 113Uut [Rn]5f ¹⁴ 6d ¹⁰ 7s ² 7p ¹ Ununtrium	[289] 114Uuq [Rn]5f ¹⁴ 6d ¹⁰ 7s ² 7p ² Ununquadium	[289] 115Uup [Rn]5f ¹⁴ 6d ¹⁰ 7s ² 7p ³ Ununseptimium	[289] 116Uuh [Rn]5f ¹⁴ 6d ¹⁰ 7s ² 7p ⁴ Ununhexium	[289] 117Uus [Rn]5f ¹⁴ 6d ¹⁰ 7s ² 7p ⁵ Ununseptium	[293] 118Uuo [Rn]5f ¹⁴ 6d ¹⁰ 7s ² 7p ⁶ Ununoctium													

Die Elemente mit den Ordnungszahlen 113, 115 und 117 wurden noch nicht synthetisiert

6	138,9055 57La [Xe] 5d ¹ 6s ² Lanthan	140,116 58Ce [Xe] 4f ¹ 6s ² Cer	140,90765 59Pr [Xe] 4f ² 6s ² Praseodym	144,24 60Nd [Xe] 4f ³ 6s ² Neodym	[145] 61Pm [Xe] 4f ⁴ 6s ² Promethium	150,36 62Sm [Xe] 4f ⁶ 6s ² Samarium	151,964 63Eu [Xe] 4f ⁷ 6s ² Europium	157,25 64Gd [Xe] 4f ⁷ 6s ² Gadolinium	158,92534 65Tb [Xe] 4f ⁹ 6s ² Terbium	162,50 66Dy [Xe] 4f ¹⁰ 6s ² Dysprosium	164,93032 67Ho [Xe] 4f ¹¹ 6s ² Holmium	167,26 68Er [Xe] 4f ¹² 6s ² Erbium	168,93421 69Tm [Xe] 4f ¹³ 6s ² Thulium	173,04 70Yb [Xe] 4f ¹⁴ 6s ² Ytterbium	174,967 71Lu [Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ² Lutetium
7	91,224 89Ac [Rn] 6d ¹ 7s ² Actinium	92,00638 90Th [Rn] 6d ² 7s ² Thorium	95,94 91Pa [Rn] 5f ¹ 6d ¹ 7s ² Protactinium	91,224 92U [Rn] 5f ³ 6d ¹ 7s ² Uran	[264] 93Np [Rn] 5f ⁴ 6d ¹ 7s ² Neptunium	95,94 94Pu [Rn] 5f ⁶ 7s ² Plutonium	91,224 95Am [Rn] 5f ⁷ 7s ² Americium	92,00638 96Cm [Rn] 5f ⁷ 6d ¹ 7s ² Curium	95,94 97Bk [Rn] 5f ⁹ 7s ² Berkelium	91,224 98Cf [Rn] 5f ¹⁰ 7s ² Californium	92,00638 99Es [Rn] 5f ¹¹ 7s ² Einsteinium	95,94 100Fm [Rn] 5f ¹² 7s ² Fermium	01,224 101Md [Rn] 5f ¹³ 7s ² Mendelevium	92,00638 102No [Rn] 5f ¹⁴ 7s ² Nobelium	95,94 103Lr [Rn] 5f ¹⁴ 6d ¹ 7s ² Lawrencium

$$E_n = -\frac{me^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 2\hbar^2 n^2} = -13.6 \text{ eV} \cdot \frac{1}{n^2}$$

(Rydberg-Energie)

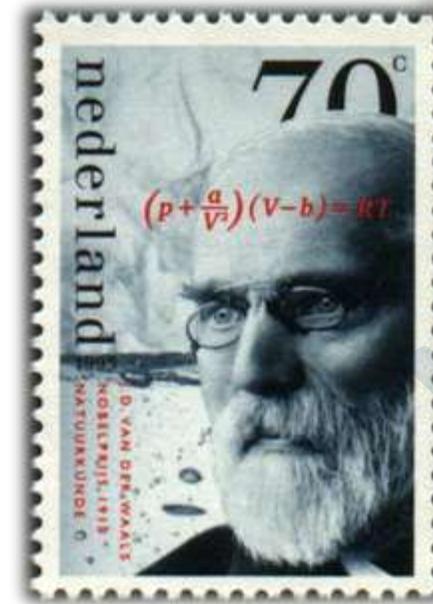
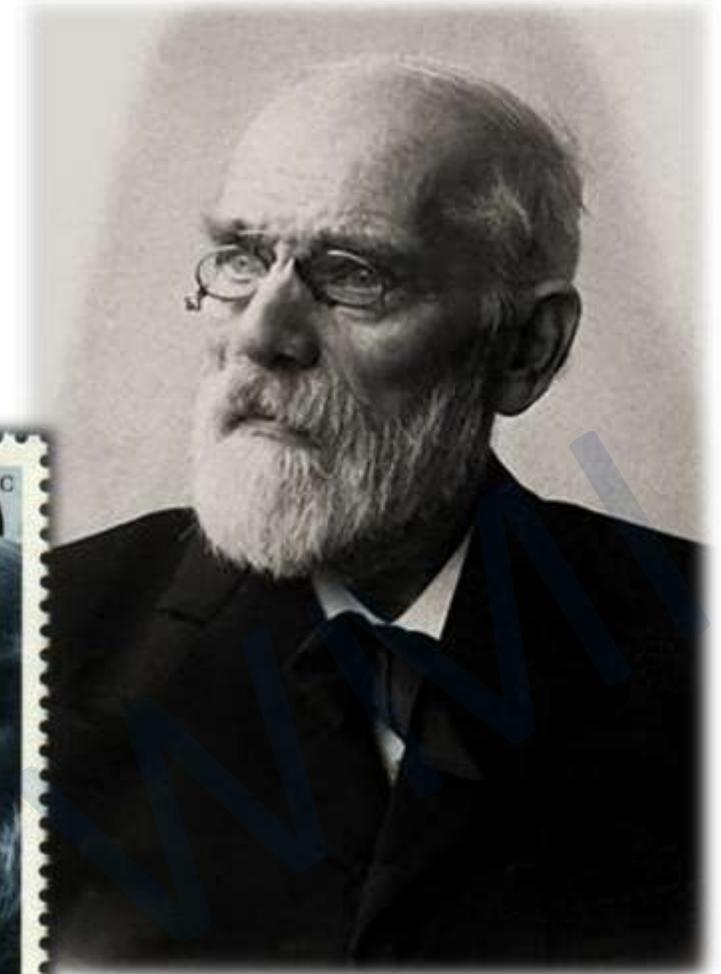
$$a_B = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{me^2} \approx 0.529 \text{ \AA}$$

(Bohrscher Radius)

3.2 Van der Waals Bindung

Beobachtung:

- geringe Bindungsenergie: $\approx 0.1 \text{ eV / Atom}$ für neutrale Atome mit kugelsymmetrischer Ladungsverteilung (Edelgase)
- Vorschlag von van der Waals: **induzierte Dipol-Dipol-Wechselwirkung**



Johannes Diderik Van der Waals (1837 - 1923)

Nobelpreis für Physik 1910

„für seine Arbeiten über die Zustandsgleichung der Gase und Flüssigkeiten“ (Van-der-Waals-Gleichung)“

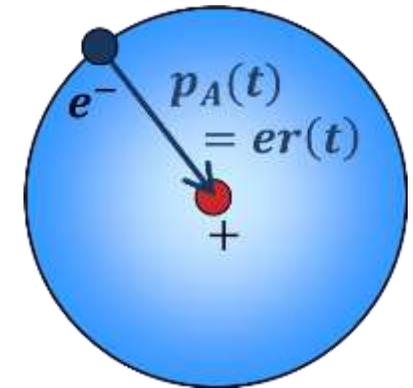
3.2 Van der Waals Bindung

- **neutrales Atom** in \mathbf{E} -Feld, mittleres Dipolmoment verschwindet: $\langle \mathbf{p}_A \rangle = \mathbf{0}$

→ induziertes Dipolmoment $\mathbf{p}_A^{\text{ind}} \propto \mathbf{E}$

$$\mathbf{p}_A^{\text{ind}} = \alpha_A \mathbf{E}$$

Proportionalitätskonstante ist Polarisierbarkeit α_A des Atoms A



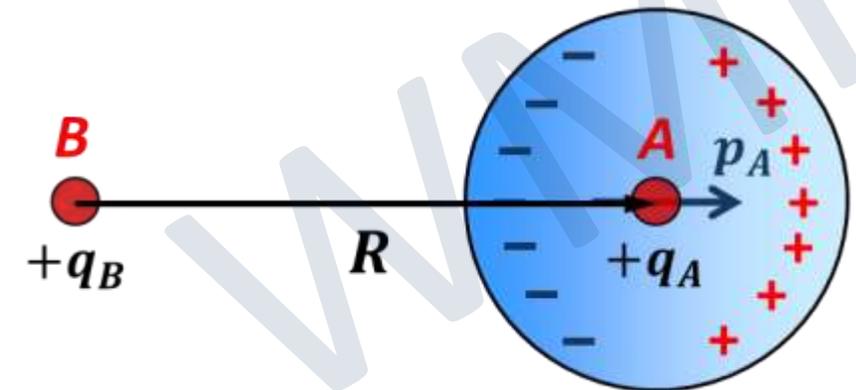
$$\langle \mathbf{p}_A \rangle = \mathbf{0}$$

- **Annahme:**
 \mathbf{E} -Feld wird erzeugt durch Ladung q_B eines Ions B im Abstand R

$$\mathbf{p}_A^{\text{ind}} = \alpha_A \mathbf{E}_{B,\text{ion}} = \alpha_A \frac{q_B}{4\pi\epsilon_0 R} \hat{\mathbf{R}}$$

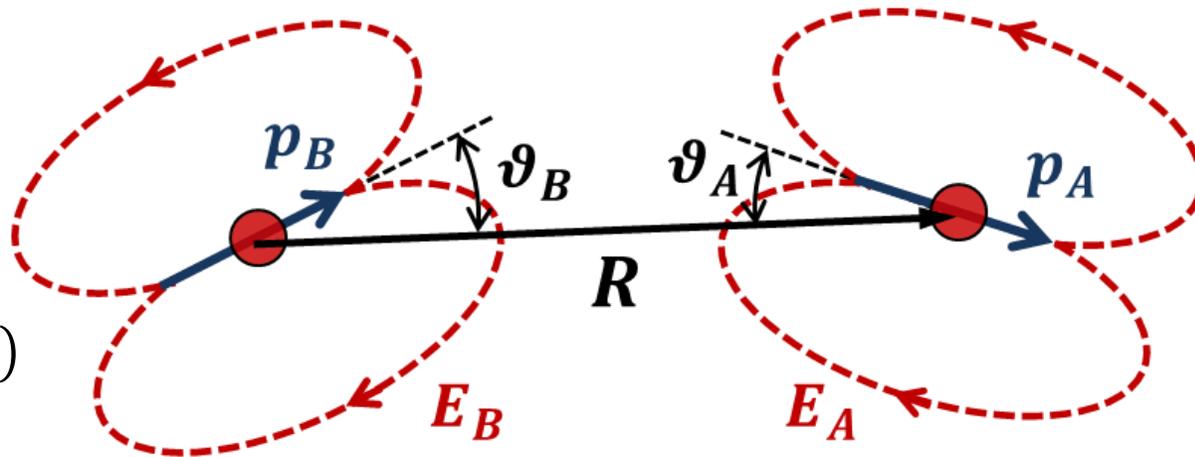
- potentielle Energie des Atoms A

$$E_{\text{pot}} = -\mathbf{p}_A^{\text{ind}} \cdot \mathbf{E}_{B,\text{ion}} = -(\alpha_A \mathbf{E}_{B,\text{ion}}) \cdot \mathbf{E}_{B,\text{ion}} \propto \mathbf{E}_{B,\text{ion}}^2$$



3.2.1 WW zwischen fluktuierenden Dipolen

- **Annahme:**
 - Feld $\mathbf{E}(\mathbf{p}_B)$ am Ort des Atoms A wird erzeugt durch neutrales Atom B mit Dipolmoment \mathbf{p}_B
 - $\mathbf{E}(\mathbf{p}_B)$ induziert Dipolmoment \mathbf{p}_A von Atom A, welches wiederum Feld $\mathbf{E}(\mathbf{p}_A)$ am Ort des Atoms B erzeugt



$$\mathbf{E}(\mathbf{p}_B) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0 R^3} (3p_B \cos\vartheta_B \hat{\mathbf{R}} - \mathbf{p}_B)$$

$$\mathbf{E}(\mathbf{p}_A) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0 R^3} (3p_A \cos\vartheta_A \hat{\mathbf{R}} - \mathbf{p}_A)$$

- **Wechselwirkungsenergie** (gleiche Atome: $p_A = p_B = p$, $\alpha_A = \alpha_B = \alpha$)

$$E_{\text{pot}}^{\text{dd}}(R) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{p_A p_B - 3(\hat{\mathbf{R}} \cdot \mathbf{p}_A)(\hat{\mathbf{R}} \cdot \mathbf{p}_B)}{R^3}$$



$$E_{\text{pot}}^{\text{dd}}(R) \propto -\frac{p_A p_B}{R^3} = -\frac{p}{R^3} \frac{\alpha p}{R^3} \propto -\frac{\alpha p^2}{R^6}$$

$$E_{\text{pot}}^{\text{dd}}(R) = -C \frac{\alpha}{R^6}$$

induzierte Dipol-Dipol-Wechselwirkung

- **attraktive Wechselwirkung**
- schwach
- kurzreichweitig

3.2.2 Abstoßende Wechselwirkung

- Überlapp der Wellenfunktionen für kleine Abstände R führt zu Abstoßung → **Pauli-Prinzip**
 → Elektronen müssen auf energetisch höherliegende Zustände ausweichen
- empirische Beschreibung der Abstoßung durch b/R^{12} -Term → $E_{\text{pot}}(R) = \frac{b}{R^{12}} - \frac{a}{R^6}$

Lennard-Jones-Potenzial (Paarwechselwirkung)

$$E_{\text{pot}}(R) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{R}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{R}\right)^6 \right] \quad \begin{array}{l} a = 4\epsilon\sigma^6 \\ b = 4\epsilon\sigma^{12} \end{array}$$

- Potenzialminimum:**

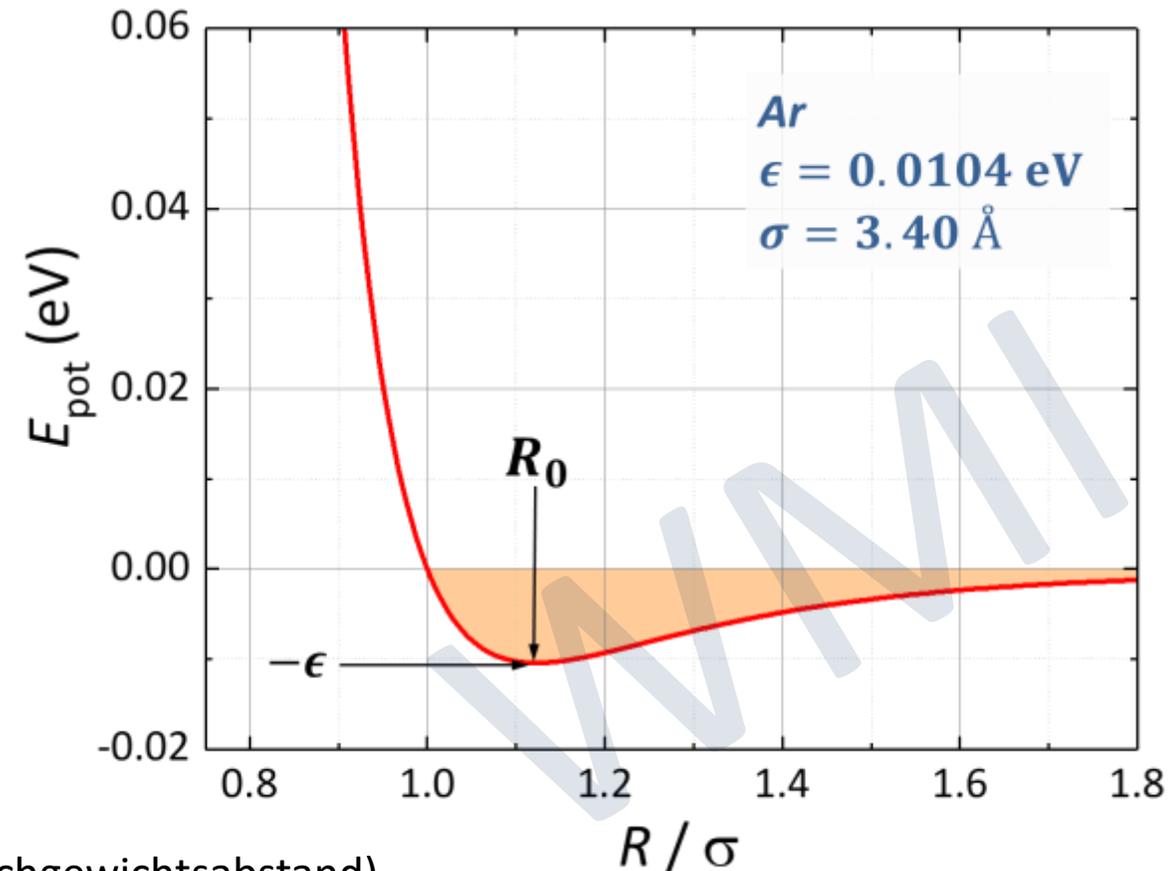
$$\frac{\partial E_{\text{pot}}}{\partial R} = 0 = 4\epsilon \left[\frac{6\sigma}{R^7} - \frac{12\sigma}{R^{13}} \right]$$



$$\begin{array}{l} \tilde{R}_0 = 2^{1/6} \cdot \sigma = 1.1225 \sigma \\ E_{\text{pot}}(\tilde{R}_0) = -\epsilon \end{array}$$

Gleichgewichtsabstand
für Paarwechselwirkung

ϵ und σ sind intuitivere Variablen (Potenzialtiefe und Gleichgewichtsabstand)



3.2.3 Gesamtbindungsenergie

- Festkörper besteht nicht aus isolierten Atompaaaren, sondern aus einem Gitter
 → **Aufsummieren über alle Paarwechselwirkungen im Gitter**

$$U_{\text{tot}} = \frac{N}{2} \sum_{i \neq j} 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right]$$

Hinweis:

Die Summe beschreibt gerade die Bindungsenergie eines einzelnen Atoms j , das mit allen anderen Atomen i wechselwirkt. Um die Gesamtenergie zu erhalten, müssen wir diesen Beitrag mit $N/2$ multiplizieren

$$U_{\text{tot}}(R) = 2N\epsilon \left[A_{12} \left(\frac{\sigma}{R} \right)^{12} - A_6 \left(\frac{\sigma}{R} \right)^6 \right]$$

mit $r_{ij} = \alpha_{ij}R$, $R =$ Abstand nächster Nachbarn

$$A_k = \sum_{i \neq j} \frac{1}{\alpha_{ij}^k}, \quad k = 6, 12$$

Gittersummen, charakteristisch für Gittertyp

Kristallstruktur	A_6	A_{12}
fcc	14.4539	12.1319
hcp	14.4549	12.1323
bcc	12.253	9.114

3.2.3 Gleichgewichtsgitterkonstante

- Gleichgewichtsatomabstand R_0

$$\frac{\partial U_{\text{tot}}}{\partial R} = 0 = -2N\epsilon \left[12A_{12} \frac{\sigma^{12}}{R^{13}} - 6A_6 \frac{\sigma^6}{R^7} \right]$$



$$R_0 = \left(2 \frac{A_{12}}{A_6} \right)^{1/6} \cdot \sigma$$

- Gesamte Bindungsenergie $U_{\text{tot}}(R_0)$

$$U_{\text{tot}}(R_0) = 2N\epsilon \left[A_{12} \left(\frac{\sigma}{R_0} \right)^{12} - A_6 \left(\frac{\sigma}{R_0} \right)^6 \right]$$



$$U_{\text{tot}}(R_0) = -\frac{1}{2} N\epsilon \frac{A_6^2}{A_{12}}$$

- fcc- versus hcp-Struktur

$$U_{\text{tot}}(R_0) = -N\epsilon \begin{cases} 8.61016 & \text{fcc - Struktur} \\ 8.61107 & \text{hcp - Struktur} \end{cases}$$

$$R_0 = 1.09 \cdot \sigma$$

Kristallstruktur	A_6	A_{12}
fcc	14.4539	12.1319
hcp	14.4549	12.1323
bcc	12.253	9.114

Hinweis:

Edelgase haben fcc-Struktur statt hcp-Struktur, obwohl U_{tot} größer für hcp-Struktur

→ Nullpunktschwingungen spielen eine nicht vernachlässigbare Rolle

→ genauere Bandstrukturechnungen werden benötigt

(Modifizierung der van der Waals Bindungsenergie durch den Überlapp von angeregten atomaren Zuständen mit den Nachbaratomen im Kristall)

3.2.3 Gleichgewichtsgitterkonstante

- Effekt von Nullpunktsfluktuationen

$$\frac{1}{2} k x_{\max}^2 = \frac{1}{2} M \omega^2 x_{\max}^2 = \frac{\hbar \omega}{2} \quad \Rightarrow \quad x_{\max}^2 = \frac{\hbar}{M \omega} \quad \Rightarrow \quad x_{\max} \sim (0.3 - 0.4) \times \text{Gitterkonstante für He}$$

→ He wird bei Normaldruck nicht fest !!

- in harmonischer Näherung können wir Federkonstante $k = (\partial^2 U_{\text{tot}} / \partial R^2)_{R=R_0}$ verwenden

$$E_0 = \frac{\hbar \omega}{2} = \frac{\hbar}{2} \sqrt{\frac{k}{M}} = \frac{\hbar}{2} \sqrt{\frac{(\partial^2 U_{\text{tot}} / \partial R^2)_{R=R_0}}{M}}$$

Nullpunktsenergie

Materialparameter von Edelgaskristallen

	Ne	Ar	Kr	Xe
ϵ (eV)	0.0031	0.0104	0.0141	0.0200
σ (Å)	2.74	3.40	3.65	3.98
R_0 / σ	1.14	1.11	1.10	1.09
U_{tot} / N (meV)	-26	-89	-127	-174
E_0 (meV)	8	9	7	6
$(U_{\text{tot}} / N) + E_0$ (meV)	-18	-80	-120	-168

exp. Bindungsenergie -20 -81 -116 -166

$R_0^{\text{exp}} \geq R_0 = 1.09 \cdot \sigma$ wegen Nullpunktsfluktuationen

3.2.4 Kompressibilität

- Definition:

$$\kappa = -\frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_{T=const} = \frac{1}{B}$$

$\kappa =$ **Kompressibilität**, $B =$ **Kompressions- oder Bulk-Modul**

(gibt Kraft/Fläche an, die pro relativer V -Änderung benötigt wird)

- Zusammenhang mit innerer Energie:

- innere Energie bei $T = 0$: $dU = TdS - pdV = -pdV$
- mit $p = -\partial U / \partial V$ erhalten wir:

$$B = -V \frac{\partial p}{\partial V} = V \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} = v \frac{\partial^2 u}{\partial v^2}$$

$$u = U/N, \quad v = V/N$$

Bulk-Modul wird durch Krümmung des Potentials bestimmt (bei 1D harmonischem Oszillator entspricht dies der Federkonstante)

- Bulk-Modul von fcc-Gitter (ohne Rechnung):

$$B_0 = \frac{4\epsilon}{\sigma^3} A_{12} \left(\frac{A_6}{A_{12}} \right)^{5/2} = 75.2 \frac{\epsilon}{\sigma^3}$$

	Ne	Ar	Kr	Xe
B_0^{theor} (10^8 Pa)	18.1	31.8	34.6	38.1
B_0^{exp} (10^8 Pa)	11	27	35	36

3.3 Ionische Bindung

- **elektrostatische Wechselwirkung** zwischen entgegengesetzt geladenen Ionen

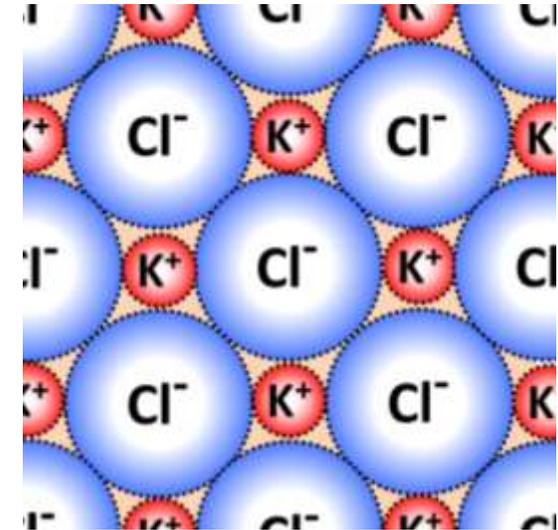
- **wichtig:**

i. Ionisationsenergie I

Energie, die benötigt wird, um Atom ein Elektron zu nehmen

ii. Elektronenaffinität A

Energie, die gewonnen wird, wenn man Atom ein zusätzliche Elektron gibt
äquivalent: Energie, die erforderlich ist, um ein Elektron aus einem einfach negativ geladenen Ion zu lösen → Ionisierungsenergie eines Anions



- **Energiebilanz für NaCl-Kristall:**

1. $\text{Na} \rightarrow \text{Na}^+ + e^- + I$
2. $e^- + \text{Cl} \rightarrow \text{Cl}^- + A$
3. $\text{Na}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{Na}^+\text{Cl}^- + E_{\text{Mad}}$

Ionisationsenergie: $I(\text{Na}) = 5.14 \text{ eV}$

Elektronenaffinität: $A(\text{Cl}) = -3.61 \text{ eV}$

Madelung-Energie:

resultiert aus elektrostatischer WW der negativen und positiven Ionen

Größenordnung der **Madelung-Energie:**

WW zwischen Punktladungen: $E_{\text{Mad}} = \frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0 a} = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a} \simeq -5 \text{ eV}$ für $a \simeq 2.8 \text{ \AA}$

Bindungsenergie:

$$E_B = E_{\text{Mad}} + A + I$$

3.3 Ionische Bindung

günstiger Fall für ionische Bindung

geringe Ionisationsenergie

hohe Elektronenaffinität

Atom	A (eV)	I (eV)	Atom	A (eV)	I (eV)
H	-0.7542	13.598	Si	-1.39	7.900
Li	-0.62	5.392	P	-0.74	10.487
C	-1.27	11.260	S	-2.08	10.360
O	-1.46	13.618	Cl	-3.61	12.968
F	-3.40	17.427	Br	-3.36	11.814
Na	-0.55	5.139	I	-3.06	10.451
Al	-0.46	5.986	K	-0.50	4.341

Group	1	2	3	14	15	16	17	18
Period								
1 K	1 H							2 He
2 L	3 Li	4 Be		5 B	6 C	7 N	8 O	9 F
3 M	11 Na	12 Mg		13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl
4	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe
5	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru
6	55 Cs	56 Ba	71 Lu	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os
7	87 Fr	88 Ra	103 Lr	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs
* Lanthanoids			57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm
** Actinoids			89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu

3.3.1 Madelung-Energie

- **Coulomb-Wechselwirkung** ist langreichweitig
 → gesamte Bindungsenergie durch Aufsummieren über alle Ionen

$$U_{\text{tot}} = \frac{N}{2} \sum_{i \neq j} \left[\mp \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + \lambda e^{-r_{ij}/\rho} \right]$$

bei Aufsummation über Ionenpaare fehlt der Faktor ½ !

- empirisches **Born-Mayer** oder **Buckingham-Potenzial** zur Berücksichtigung der kurzreichweitigen Abstoßung wegen Pauli-Prinzip
- λ, ρ : empirische Material-Konstanten

- **van der Waals Wechselwirkung** zwischen Na^+ - und Cl^- -Ionen wird vernachlässigt (um 2 GO kleiner)



Erwin Rudolf Madelung (1881 - 1972)

3.3.1 Madelung-Energie

- Diskussion der verschiedenen Beiträge

$$U_{\text{tot}} = \frac{N}{2} \sum_{i \neq j} \left[\mp \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + \lambda e^{-r_{ij}/\rho} \right]$$

- Beitrag von **Coulomb-Wechselwirkung**

→ benutzen von $r_{ij} = \tilde{\alpha}_{ij} R$

$$U^C(R) = -\frac{N}{2} \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 R} \sum_{i \neq j} \pm \frac{1}{\tilde{\alpha}_{ij}} = -\alpha \frac{N}{2} \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 R}$$

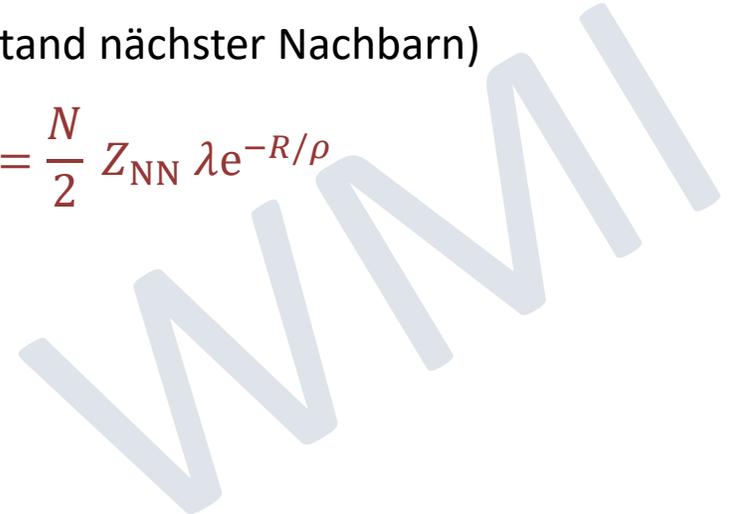
Madelung-Konstante $\alpha = \sum_{i \neq j} \pm \frac{1}{\tilde{\alpha}_{ij}}$

- Reichweite der **abstoßenden WW** sehr klein

→ Aufsummation nur über Zahl Z_{NN} der NN

$r_{ij} = R$ (Abstand nächster Nachbarn)

$$U^P(R) = \frac{N}{2} Z_{\text{NN}} \lambda e^{-R/\rho}$$

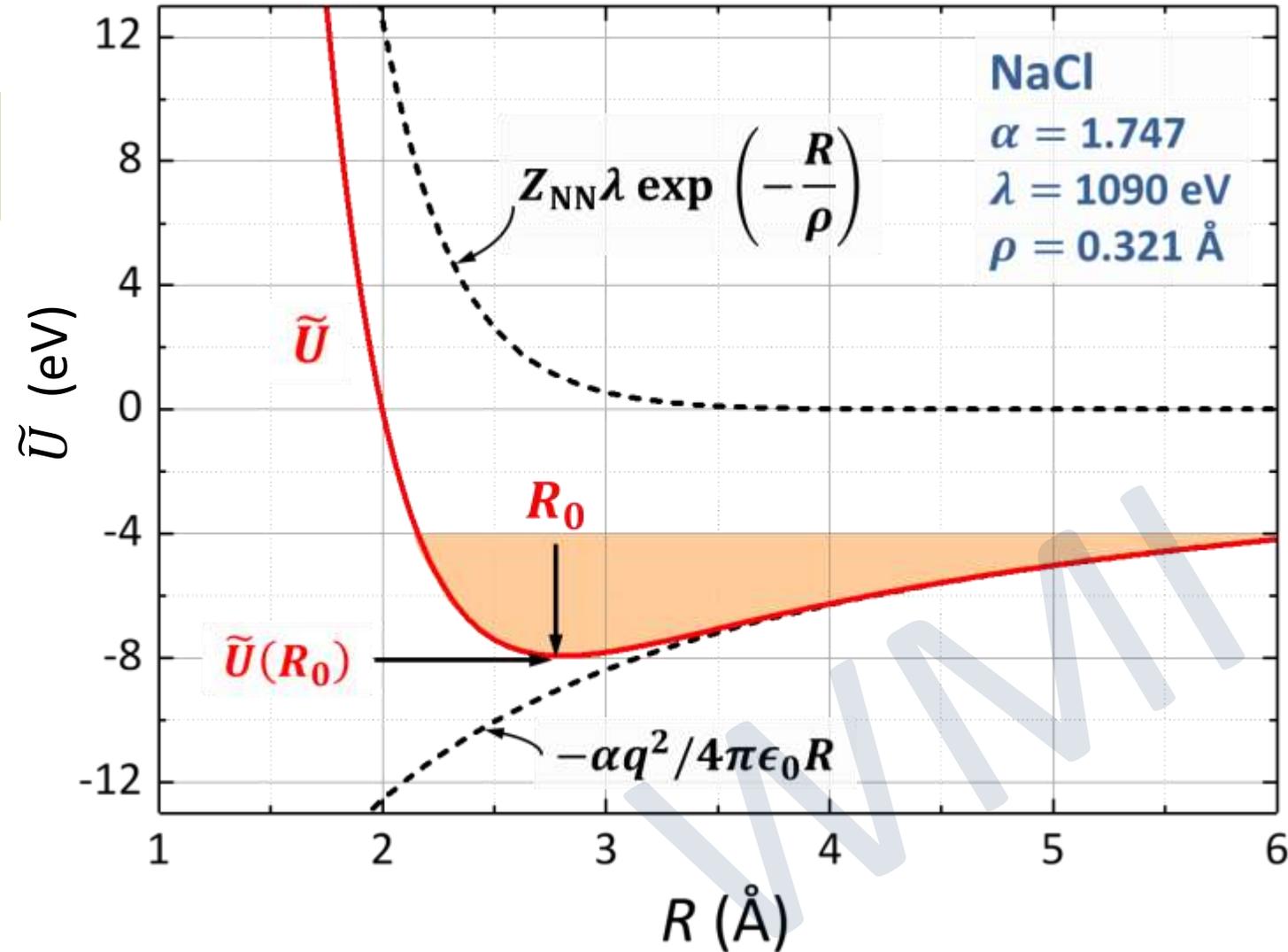


3.3.1 Madelung-Energie

- Bindungsenergie pro Ionenpaar $\tilde{U}(R)$
teilen von U_{tot} durch $N/2$

$$\tilde{U}(R) = -\alpha \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 R} + Z_{\text{NN}}\lambda e^{-R/\rho}$$

Coulomb-Energie von benachbarten Ionenpaaren multipliziert mit Madelung-Konstante α



3.3.1 Madelung-Energie

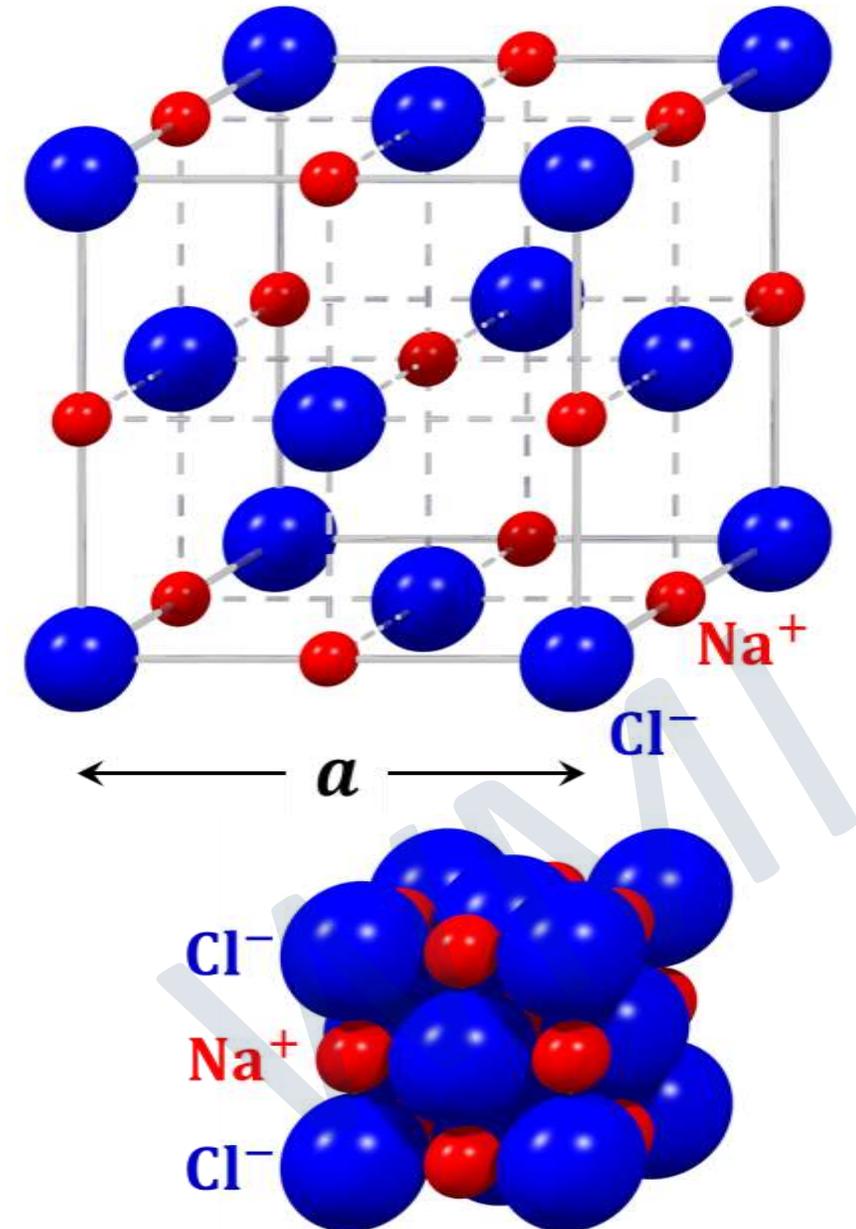
- Berechnung der Madelung-Konstante für NaCl-Struktur (fcc)

– **Madelung-Konstante** hängt ab von Kristallstruktur

Beispiel: Na im NaCl

- 6 Cl⁻-Ionen im Abstand $R = a/2$
- 12 Na⁺-Ionen im Abstand $R\sqrt{2}$
- 8 Cl⁻-Ionen im Abstand $R\sqrt{3}$
- 6 Na⁺-Ionen im Abstand $R\sqrt{4}$
- ...

$$\rightarrow \alpha = 6 - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \frac{6}{\sqrt{4}} + \dots = 1.747565$$



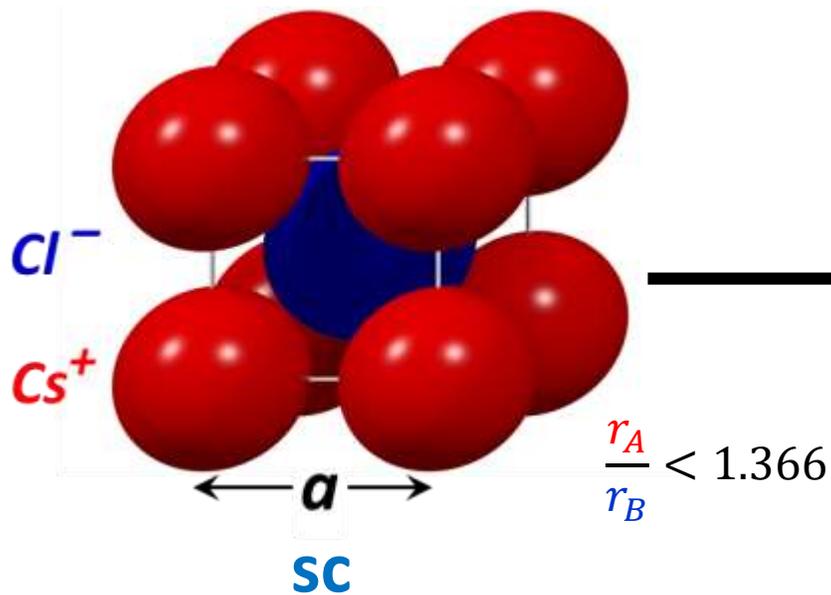
3.3.1 Madelung-Energie

- Madelung-Konstante für verschiedene Kristallstrukturen

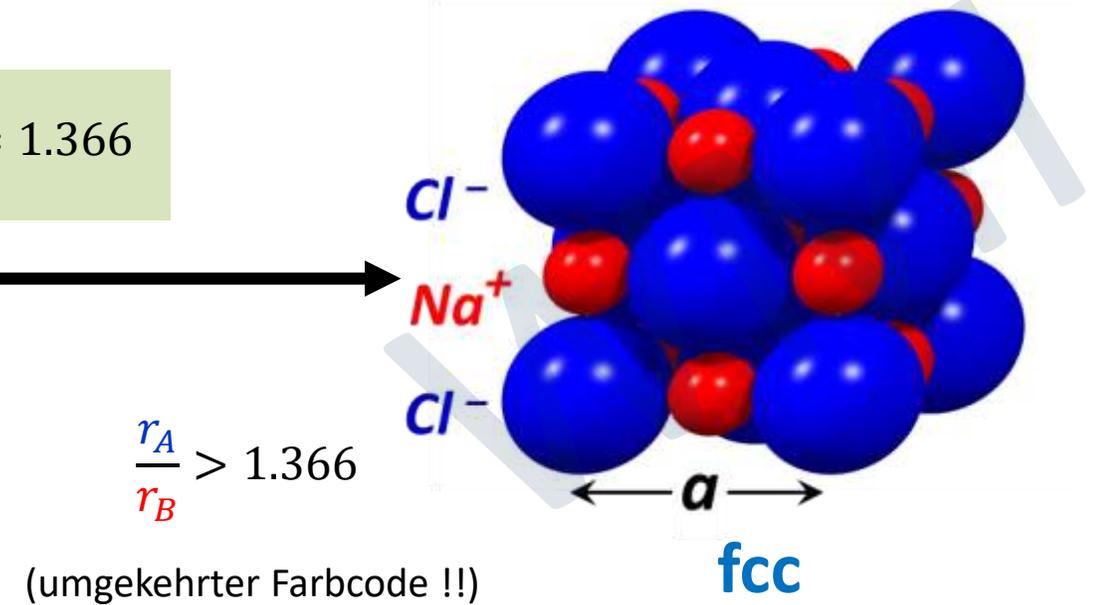
Struktur	Madelung-Konstante
NaCl-Struktur	$\alpha_{\text{NaCl}} = 1.747565$
CsCl-Struktur	$\alpha_{\text{CsCl}} = 1.762675$
ZnS-Struktur	$\alpha_{\text{ZnS}} = 1.633806$

Madelung-Konstante ist für CsCl (sc) -Struktur am größten

- alle Ionenkristalle sollten CsCl-Struktur haben, was aber nicht der Fall ist
- Problem: **Verhältnis der Radien der beteiligten Ionen**
- unterschiedlich geladenen Ionen müssen sich „berühren“ können, da sonst Bindungsenergie reduziert ist

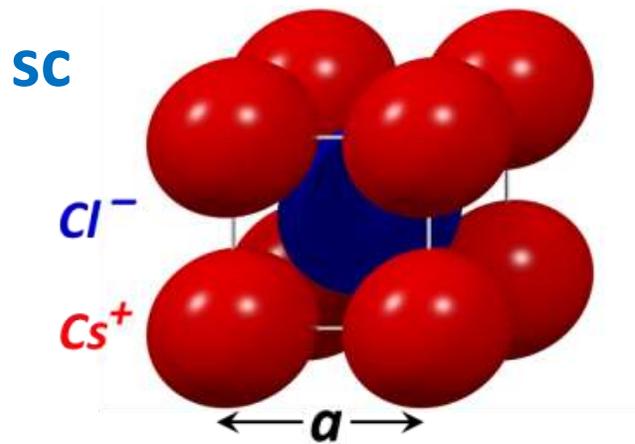


$$\frac{r_A}{r_B} = \frac{1}{(\sqrt{3} - 1)} = 1.366$$

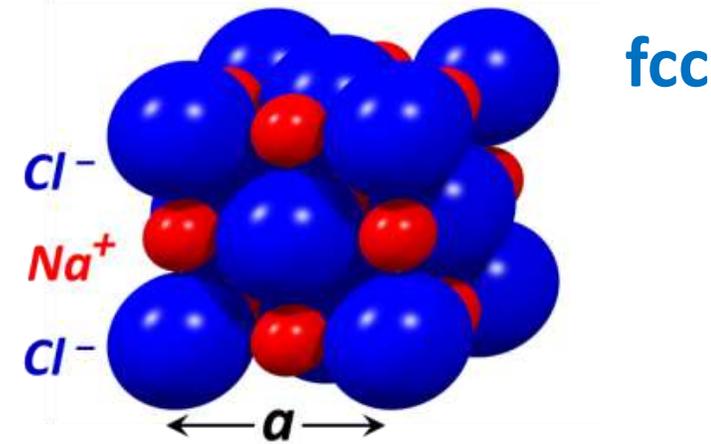


3.3.1 Madelung-Energie

- Herleitung des kritischen Ionenverhältnisses



$$\frac{r_A}{r_B} = \frac{1}{(\sqrt{3} - 1)} = 1.366$$



Raumdiagonale: $a\sqrt{3} = 2(r_A + r_B)$

CsCl-Struktur nur dann optimal, wenn sich blaue und rote Kugeln berühren können

→ $a \geq 2r_A$

→ **kritisches Radienverhältnis**

$$2(r_A + r_B) = a\sqrt{3} \geq 2r_A\sqrt{3}$$

$$\frac{r_A}{r_B} + 1 \geq \frac{r_A}{r_B} \sqrt{3} \quad \Rightarrow \quad \frac{r_A}{r_B} \leq \frac{1}{(\sqrt{3} - 1)} = 1.366$$

	H	F	Cl	Br	I
Li					
Na			NaCl		
K					
Rb					
Cs				CsCl	

3.3.2 Gleichgewichtsgitterkonstante

- Bestimmung von Gleichgewichtsgitterkonstante R_0 durch Maximierung der Bindungsenergie

– Bindungsenergie pro Ionenpaar:

$$\tilde{U}(R) = -\alpha \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 R} + Z_{\text{NN}}\lambda e^{-R/\rho}$$

➔
$$\frac{\partial \tilde{U}(R)}{\partial R} = 0 = \alpha \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 R^2} - \frac{1}{\rho} Z_{\text{NN}}\lambda e^{-R/\rho}$$

$$R_0^2 e^{-R_0/\rho} = \rho\alpha \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 Z_{\text{NN}}\lambda}$$

➔ wir müssen λ und ρ kennen, um R_0 zu bestimmen

➔ in der Praxis bestimmt man λ und ρ durch Messung von R_0 und Kompressibilität κ

– Einsetzen von Ausdruck für $e^{-R_0/\rho}$ in Ausdruck für \tilde{U} ergibt:

$$\tilde{U}(R_0) = E_{\text{Mad}} = -\alpha \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 R_0} \left(1 - \frac{\rho}{R_0} \right)$$

3.3.3 Kompressibilität und Bulk-Modul

- Kompressibilität κ und Bulk-Modul B

$$B = \frac{1}{\kappa} = -V \frac{\partial p}{\partial V} = V \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} = v \frac{\partial^2 u}{\partial v^2}$$

- Berechnung erfordert etwas Aufwand

$$B = \frac{1}{\kappa} = V \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} = V \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial U}{\partial R} \frac{\partial R}{\partial V} \right) = V \left[\frac{\partial^2 U}{\partial R^2} \left(\frac{\partial R}{\partial V} \right)^2 + \frac{\partial U}{\partial R} \frac{\partial^2 R}{\partial V^2} \right]$$

- nach einigen Rechenschritten erhalten wir für NaCl (fcc-Struktur)

$$B = \frac{1}{\kappa} = \frac{1}{18R_0} \left(\frac{Z_{\text{NN}} \lambda}{\rho^2} e^{-R_0/\rho} - \frac{\alpha q^2}{2\pi \epsilon_0 R_0^3} \right)$$

WMI

3.3.3 Kompressibilität und Bulk-Modul

Kristall	R_0 (Å)	κ (10^{-11} m ² /N)	ρ (Å)	λ (eV)	$\tilde{U}^{\text{theor.}}$ (eV)	$\tilde{U}^{\text{exp.}}$ (eV)
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
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

Zum Vergleich:

**Bindungsenergie von
van der Waals-Kristallen**

Ne: $\tilde{U}^{\text{exp}} = -20$ meV
 Ar: $\tilde{U}^{\text{exp}} = -81$ meV
 Kr: $\tilde{U}^{\text{exp}} = -120$ meV
 Xe: $\tilde{U}^{\text{exp}} = -166$ meV

$\rho \sim 0.1 R_0 \rightarrow$ abstoßendes Potenzial ist sehr kurzreichweitig

Wichtig: wir können einen Ionenkristall nicht einfach in seine Bestandteile zerlegen
 \rightarrow Experimentelle Bestimmung von \tilde{U} indirekt über Born-Haberschen Kreisprozess

Zusammenfassung: Teil 6, 19.11.2020/1

• Bindungsenergie

- entspricht der Energiedifferenz zwischen der Summe der Energie aller freien Atome/ Moleküle und der Gesamtenergie des aus diesen Atomen/Molekülen aufgebauten kristallinen Festkörpers
- entspricht Arbeit, die wir verrichten müssen, um Festkörper in seine atomaren Bestandteile zu zerlegen

• Bindungstypen:

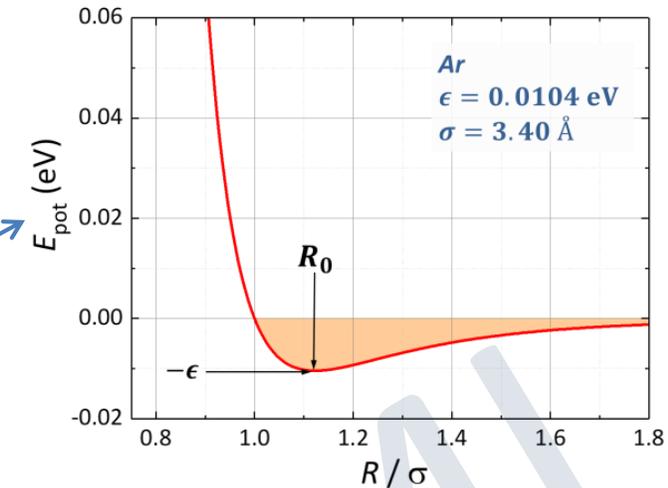
van der Waals, ionisch, metallisch, kovalent, Wasserstoffbrückenbindung

• Van der Waals Bindung

- attraktive WW: induzierte Dipol-Dipol-WW
- repulsive Abstoßung wegen Pauli-Prinzip: empirische Beschreibung durch $1/R^{12}$ Term
 → **Lennard-Jones Potenzial**
 (Paarwechselwirkung)

$$E_{\text{pot}}(R) = -C \frac{\alpha}{R^6}$$

$$E_{\text{pot}}(R) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{R} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{R} \right)^6 \right]$$



• Van der Waals Bindung: gesamte Bindungsenergie → Aufsummieren über Gitter

- Aufsummieren über alle Paare i, j in Gitter:

$$U_{\text{tot}} = \frac{N}{2} \sum_{i \neq j} 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right]$$

- mit $r_{ij} = \alpha_{ij}R$ und $A_k = \sum_{i \neq j} \frac{1}{\alpha_{ij}^k}$, $k = 6, 12$

$$U_{\text{tot}} = \frac{N}{2} \sum_{i \neq j} 4\epsilon \left[A_{12} \left(\frac{\sigma}{R} \right)^{12} - A_6 \left(\frac{\sigma}{R} \right)^6 \right]$$

Gittersummen A_k

Gittersummen A_k

Kristallstruktur	A_6	A_{12}
fcc	14.4539	12.1319
hcp	14.4549	12.1323
bcc	12.253	9.114

- **Gleichgewichtsabstand**

$$\frac{dU_{\text{tot}}}{dR} = 0 \rightarrow R_0 = \left(2 \frac{A_{12}}{A_6} \right)^{1/6} \cdot \sigma$$

$$U_{\text{tot}}(R_0) = -\frac{1}{2} N \epsilon \frac{A_6^2}{A_{12}}$$

- **Kristallstruktur**

Edelgase haben fcc-Struktur statt hcp-Struktur, obwohl U_{tot} maximal für hcp-Struktur

→ **Nullpunktschwingungen und Überlapp der Elektronenhüllen nicht berücksichtigt**

$$U_{\text{tot}}(R_0) = -N \epsilon \begin{cases} 8.61016 & \text{fcc - Struktur} \\ 8.61107 & \text{hcp - Struktur} \end{cases}$$

- **Nullpunktsschwingungen**

Abschätzung: aus $\frac{1}{2} \hbar \omega = \frac{1}{2} k x_{\text{max}}^2$ folgt $x_{\text{max}}^2 = \hbar / M \omega$ ($x_{\text{max}} \sim 0.3a$ für He → wird nicht fest)

- **Kompressibilität:**

$$\kappa = - \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial p} \Bigg|_{T=\text{const}} = \frac{1}{B}$$

Kompressions-Modul $B = -V \frac{\partial p}{\partial V} \Bigg|_{T=\text{const}} = V \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \Bigg|_{T=\text{const}}$

Zusammenfassung: Teil 6, 19.11.2020/3

• Ionische Bindung

- Energiebilanz für NaCl-Ionenbindung:
 1. $\text{Na} \Rightarrow \text{Na}^+ + \text{e}^- + I$
 2. $\text{e}^- + \text{Cl} \Rightarrow \text{Cl}^- + A$
 3. $\text{Na}^+ + \text{Cl}^- \Rightarrow \text{Na}^+ \text{Cl}^- + E_{\text{Mad}}$

Ionisationsenergie: $I(\text{Na}) = 5.14 \text{ eV}$

Elektronenaffinität: $A(\text{Cl}) = -3.61 \text{ eV}$

Madelung-Energie: resultiert aus elektrostatischer WW der negativen und positiven Ionen

- Größenordnung der Madelung-Energie: $E_{\text{Mad}} = \frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0 a} = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a} \approx -5 \text{ eV}$ für $q_{1,2} = \pm e$ und $a \approx 2.8 \text{ \AA}$

- Bindungsenergie eines Ionenpaares: $E_{\text{B}} = E_{\text{Mad}} + A + I$

• Madelung-Konstante

- Aufsummieren über alle Paar-WW im Gitter:

- Beitrag von Coulomb-WW, mit $r_{ij} = \tilde{\alpha}_{ij} R$ ($R = \text{NN-Abstand}$)

$$U^{\text{C}}(R) = -\frac{N}{2} \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 R} \sum_{i \neq j} \pm \frac{1}{\tilde{\alpha}_{ij}} = -\alpha \frac{N}{2} \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 R}$$

Madelung-Konstante α

- Beitrag von abstoßender WW

$$U^{\text{P}}(R) = \frac{N}{2} Z_{\text{NN}} \lambda e^{-R/\rho} \quad (\text{nur nächste Nachbar-WW relevant wegen kurzer Reichweite})$$

• Bindungsenergie pro Ionenpaar

$$\tilde{U}(R) = -\alpha \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 R} + Z_{\text{NN}} \lambda e^{-R/\rho}$$

$$\tilde{U}(R_0) = E_{\text{Mad}} = -\alpha \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 R} \left(1 - \frac{\rho}{R_0}\right)$$

$$U_{\text{tot}} = \frac{N}{2} \sum_{i \neq j} \left[\mp \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + \lambda e^{-r_{ij}/\rho} \right]$$

empirisches Born-Mayer oder Buckingham-Potenzial zur Berücksichtigung der kurzreichweitigen Abstoßung

Struktur	Madelung-Konstante
NaCl-Struktur	$\alpha_{\text{NaCl}} = 1.747565$
CsCl-Struktur	$\alpha_{\text{CsCl}} = 1.762675$
ZnS-Struktur	$\alpha_{\text{ZnS}} = 1.633806$