



Physik der Kondensierten Materie 1

**Rudolf Gross
WS 2020/2021
Teil 7**

Vorlesungsstunde: 24.11.2020

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:

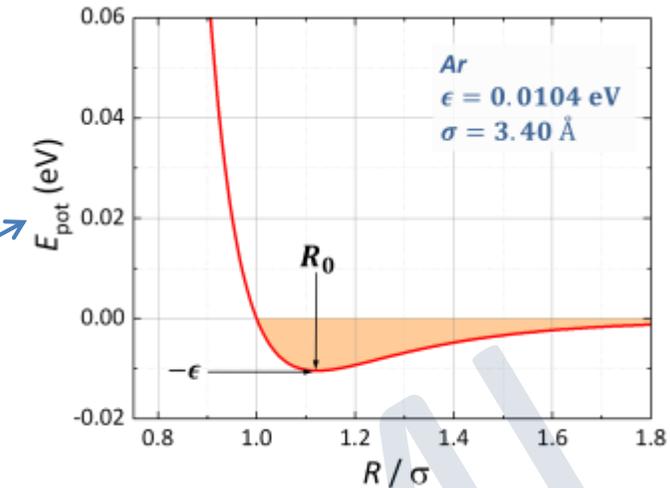
van der Waals, ionisch, metallisch, kovalent, Wasserstoffbrückenbindung

• 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. $\text{Na} \Rightarrow \text{Na}^+ + e^- + I$
 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: $E_{\text{Mad}} = \frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0 a} = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a} \approx -5 \text{ eV}$ für $q_{1,2} = \pm e$ und $a \approx 2.8 \text{ \AA}$

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

• Madelung-Konstante

- Aufsummieren über alle Paar-WW im Gitter:

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

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

Madelung-Konstante α

(hängt von Kristallstruktur ab, für CsCl-Struktur am größten, trotzdem andere Kristallstrukturen möglich wegen Fehlanpassung der Ionenradien)

- Beitrag von abstoßender WW

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

• Bindungsenergie pro Ionenpaar

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

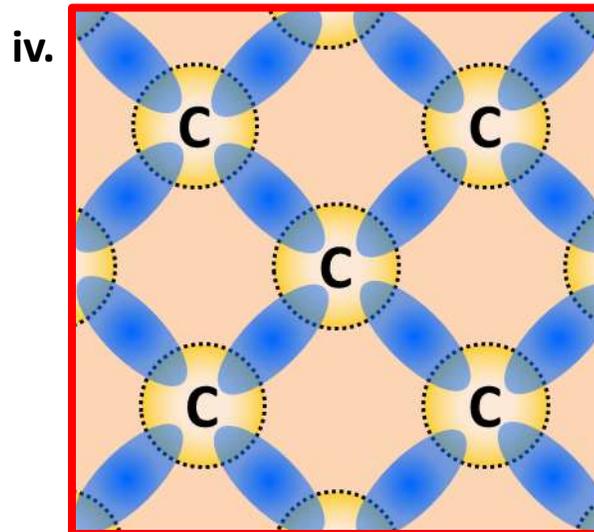
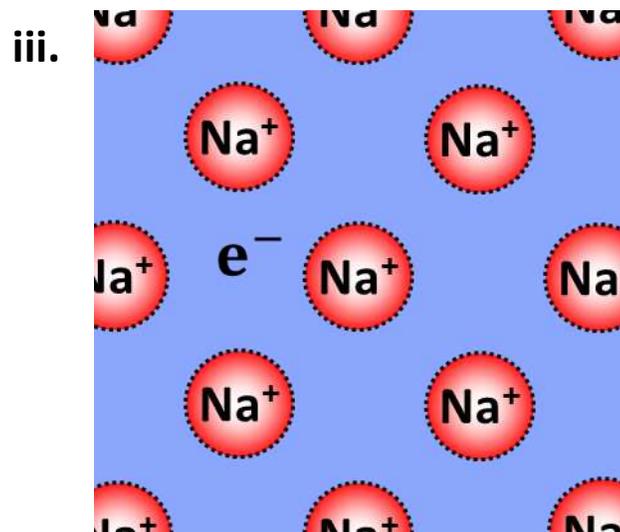
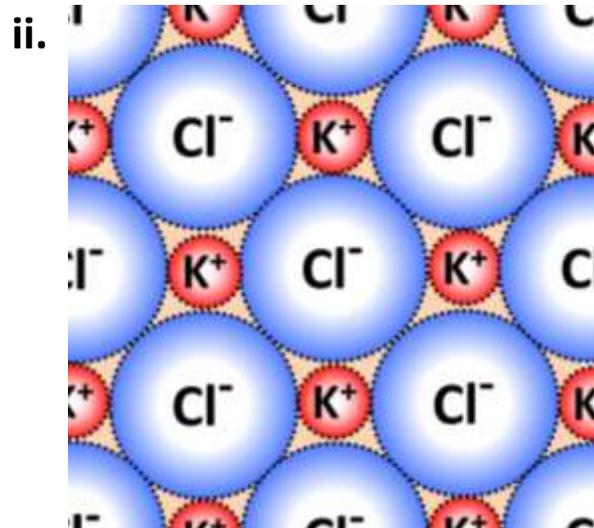
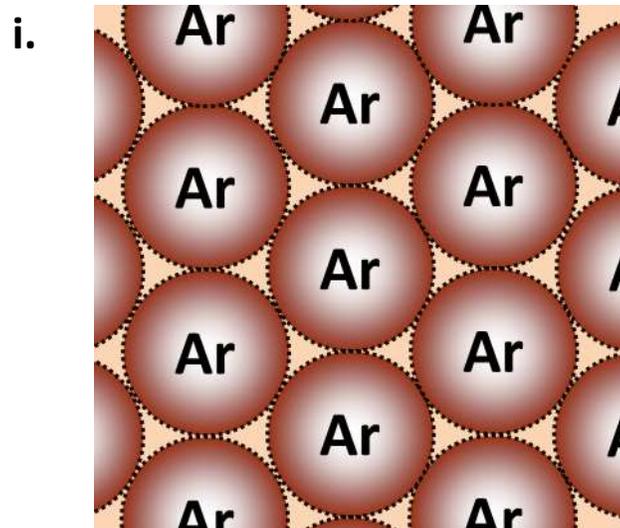
$$\tilde{U}(R_0) = E_{\text{Mad}} = -\alpha \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 R} \left(1 - \frac{\rho}{R_0}\right)$$

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

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	$\alpha_{\text{ZnS}} = 1.633806$

3.4 Kovalente Bindung



Van-der-Waals-Bindung (i) und ionische Bindung (ii):

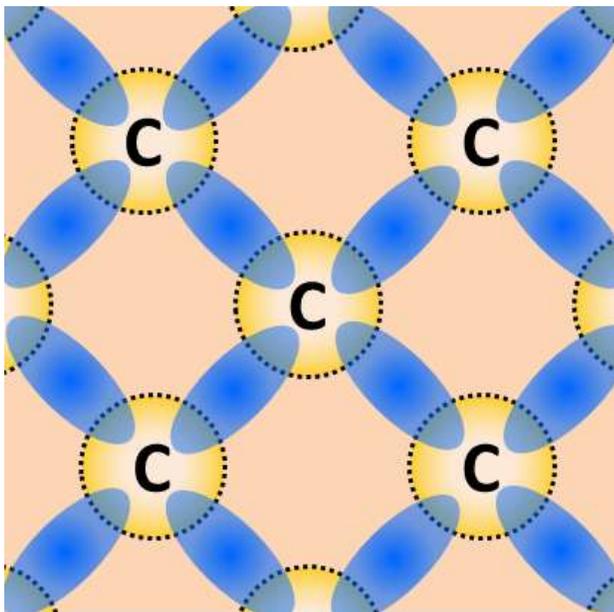
Elektronenkonfiguration der Atome bzw. Ionen weicht kaum von derjenigen von freien Atomen bzw. Ionen ab

- nahe an Edelgaskonfiguration
- Elektronen sind klar bei einem Atom/Ion lokalisiert
- kein Austausch der Elektronen mit Nachbaratom bzw. Ion

Kovalente Bindung (iv):

- nur teilweise gefüllte Schalen (Valenzelektronen)
- keine Edelgaskonfiguration
- Elektronen sind nicht mehr bei einem Atom lokalisiert
 - **Delokalisierung auf Nachbarplatz**
 - **quantenmechanische Austausch-WW**

3.4 Kovalente Bindung

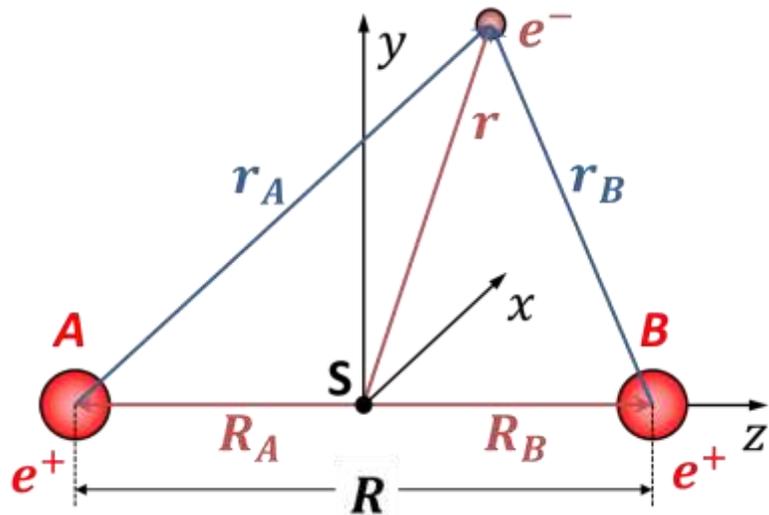


- bei vollen Schalen:
 - Überlapp der Elektronenhüllen führt zu Energieerhöhung
 - **Pauli-Prinzip** → **Ausweichen auf energetisch höhere Zustände**
- bei teilweise gefüllten Schalen:
 - Überlapp der Elektronenhüllen kann zu Energieabsenkung führen
 - kein Ausweichen auf energetisch höhere Zustände notwendig
 - **Delokalisierung resultiert in Energieabsenkung**

- kovalente Bindung bereits in Physik IV diskutiert
- nachfolgend nur **kurze Wiederholung** der wesentlichen Fakten



3.4.1 Das H_2^+ - MolekÜlion



Schrödinger-Gleichung:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_e^2 - \underbrace{\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{r_A} + \frac{1}{r_B} - \frac{1}{R} \right)}_{\text{Wechselwirkungspotenzial}} \right] \Psi(\mathbf{r}, R) = E \Psi(\mathbf{r}, R)$$

Wechselwirkungspotenzial

- Lösung der **Schrödinger-Gleichung** mit Ansatz

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

$\phi_A(r_A), \phi_B(r_B)$: atomare Wellenfunktionen, z.B. Wasserstoff 1s-Orbitale

$$\mathbf{r}_A = \mathbf{r} + \frac{\mathbf{R}}{2}, \mathbf{r}_B = \mathbf{r} - \frac{\mathbf{R}}{2} \quad c_A, c_B: \text{Konstanten}$$

LCAO-Ansatz: Linear Combination of Atomic Orbitals

- Normierung der Wellenfunktion

$$\int |\Psi(\mathbf{r}, R)|^2 d^3r = 1 = \underbrace{c_A^2 \int |\phi_A(\mathbf{r}_A)|^2 d^3r}_{=1} + \underbrace{c_B^2 \int |\phi_B(\mathbf{r}_B)|^2 d^3r}_{=1} + \underbrace{2c_A c_B \Re \int \phi_A^* \phi_B d^3r}_{\text{Überlappintegral } S_{AB}} \rightarrow c_A^2 + c_B^2 + 2c_A c_B S_{AB} = 1$$

Überlappintegral S_{AB}
Überlapp der Wellenfunktionen

3.4.1 Das H_2^+ - Molekulation

- Lösungen: symmetrische und antisymmetrische Molekülorbitale

$$\Psi^s = \frac{1}{\sqrt{2 + 2S_{AB}}} (\phi_A + \phi_B)$$

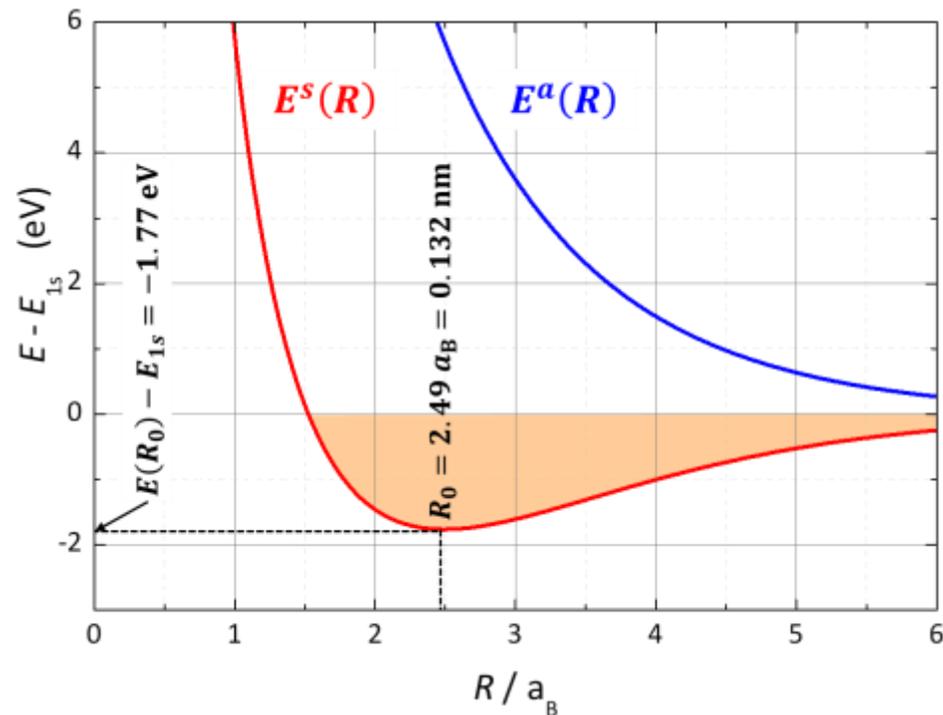
$$\Psi^a = \frac{1}{\sqrt{2 - 2S_{AB}}} (\phi_A - \phi_B)$$

- Erwartungswert der Energie

$$\langle E \rangle = \int \Psi^* \mathcal{H} \Psi d^3r \quad \Rightarrow \quad \text{Energiefunktionen}$$

$$E^s(R) = \frac{H_{AA} + H_{AB}}{1 + S_{AB}}$$

$$E^a(R) = \frac{H_{AA} - H_{AB}}{1 - S_{AB}}$$



Coulombintegral (entsprechen klassischen Coulomb-Termen)

$$H_{AA} = H_{BB} = \int \phi_A^* \mathcal{H} \phi_A d^3r = \int \phi_B^* \mathcal{H} \phi_B d^3r$$

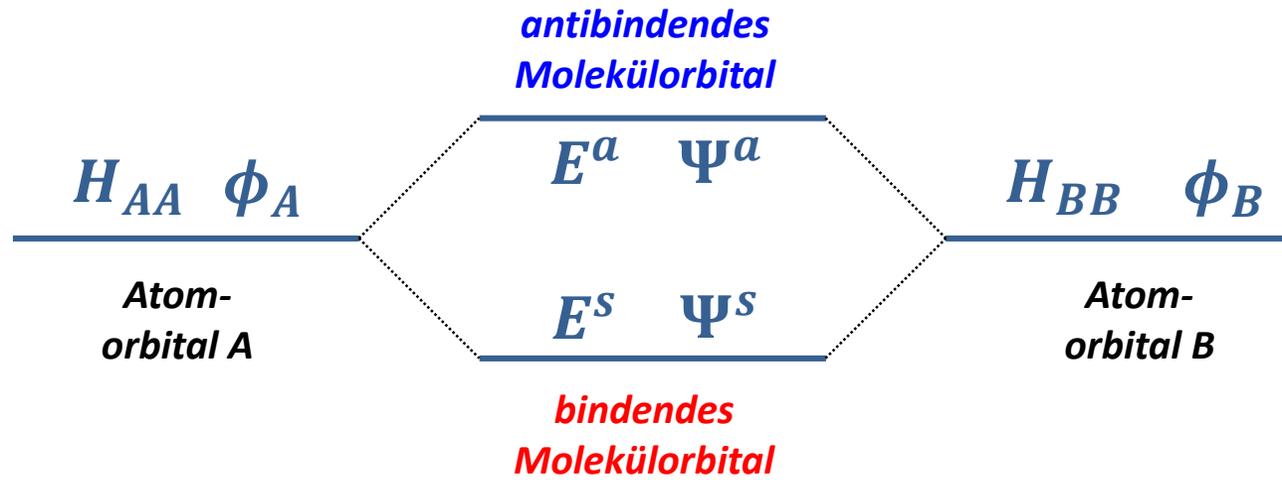
Austauschintegral (ist rein quantenmechanischer Interferenzterm)

$$H_{AB} = H_{BA} = \int \phi_A^* \mathcal{H} \phi_B d^3r = \int \phi_B^* \mathcal{H} \phi_A d^3r$$

Überlappintegral (gibt Überlapp der Wellenfunktionen an)

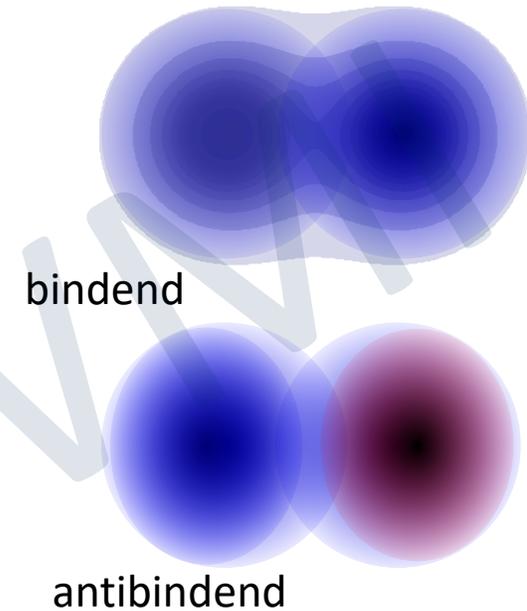
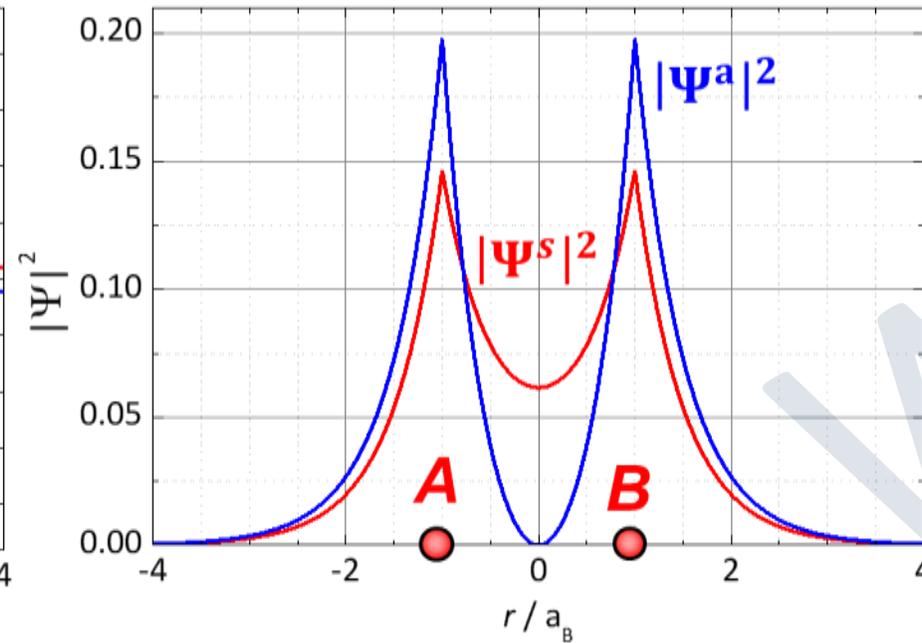
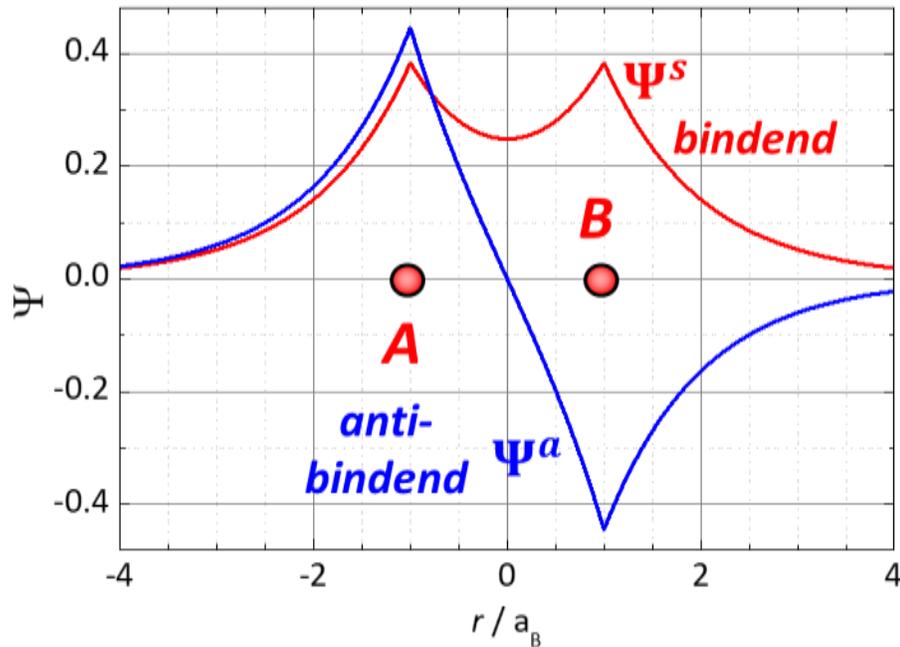
$$S_{AB} = S_{BA} = \Re \int \phi_A^* \phi_B d^3r = \Re \int \phi_B^* \phi_A d^3r$$

3.4.1 Das H_2^+ - Molek\u00fclion

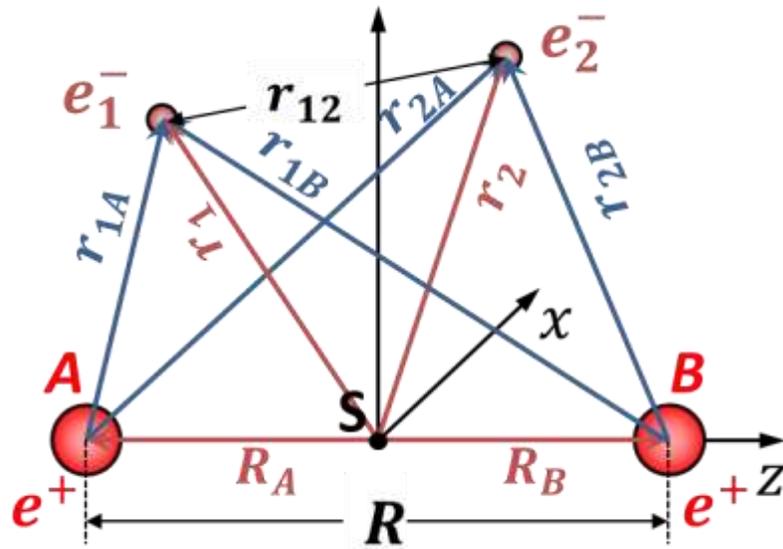


$$\psi^a = \frac{1}{\sqrt{2 - 2S_{AB}}} (\phi_A - \phi_B)$$

$$\psi^s = \frac{1}{\sqrt{2 + 2S_{AB}}} (\phi_A + \phi_B)$$



3.4.2 Das H₂ - Molekül



Hamilton-Operator:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_1$$

$$\mathcal{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} [\nabla_{e_1}^2 + \nabla_{e_2}^2] - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{r_{1A}} + \frac{1}{r_{2B}} \right)$$

$$\mathcal{H}_1 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_{1B}} - \frac{1}{r_{2A}} \right)$$

r_{1A}, r_{2B} : Abstand von Elektron 1 zu Kern A und Elektron 2 zu Kern B

r_{1B}, r_{2A} : Abstand von Elektron 1 zu Kern B und Elektron 2 zu Kern A

r_{12}, R : Abstand der beiden Elektronen und der beiden Kerne

→ Berechnung von Bindungsenergie erfordert Ansatz für Zweielektronen-Wellenfunktion

- i. Molekülorbitalnäherung
- ii. Valenzbindungsnaherung (Heitler-London)

3.4.2 Das H₂ - Molekül

i. Molekülorbital-Näherung

$$\Psi^s(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \Psi^s(\mathbf{r}_1) \cdot \Psi^s(\mathbf{r}_2) \quad (\text{Produkt von Molekülorbitalen})$$

$$\Psi^s = \frac{1}{\sqrt{2 + 2S_{AB}}} (\phi_A + \phi_B)$$

antisymmetrische Gesamtwellenfunktion (zwei Fermionen, symmetrischer Ortsanteil)

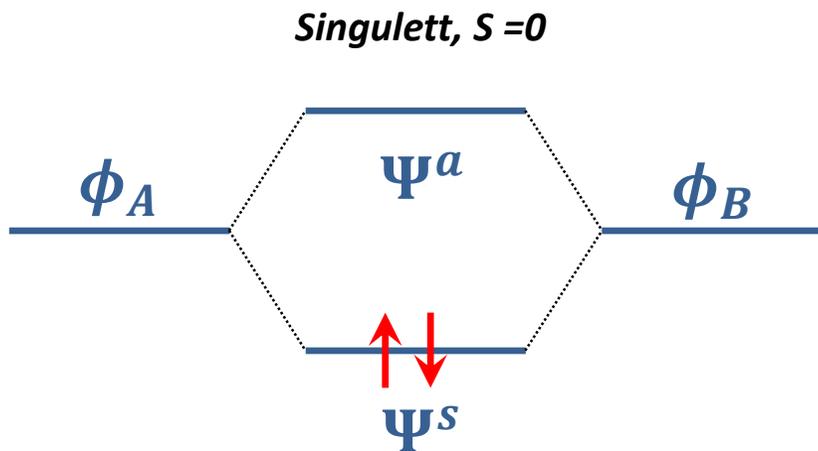
$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{s}_1, \mathbf{s}_2) = \underbrace{[\Psi^s(\mathbf{r}_1) \cdot \Psi^s(\mathbf{r}_2)]}_{\text{Ort}} \cdot \underbrace{\chi^a}_{\text{Spin}}$$

mit

$$\chi^a = \frac{1}{\sqrt{2}} [\sigma^+(\mathbf{r}_1) \sigma^-(\mathbf{r}_2) - \sigma^+(\mathbf{r}_2) \sigma^-(\mathbf{r}_1)]$$

antisymmetrischer Spin-Singulett-Zustand

Spin von El. am Kern 1 zeigt nach oben Spin von El. am Kern 2 zeigt nach unten



$$\Psi^s(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{2 + 2S_{AB}} [\phi_A(\mathbf{r}_1) + \phi_B(\mathbf{r}_1)] \cdot [\phi_A(\mathbf{r}_2) + \phi_B(\mathbf{r}_2)]$$

- vernachlässigt WW zwischen beiden Elektronen (Korrelationseffekte)
- berücksichtigt ionischen Bindungsanteil: beide Elektronen an einem Kern

3.4.2 Das H₂ - Molekül

i. Molekülorbital-Näherung

$$\Psi^a(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = [\Psi^s(\mathbf{r}_1) \cdot \Psi^a(\mathbf{r}_2) - \Psi^s(\mathbf{r}_2) \cdot \Psi^a(\mathbf{r}_1)]$$

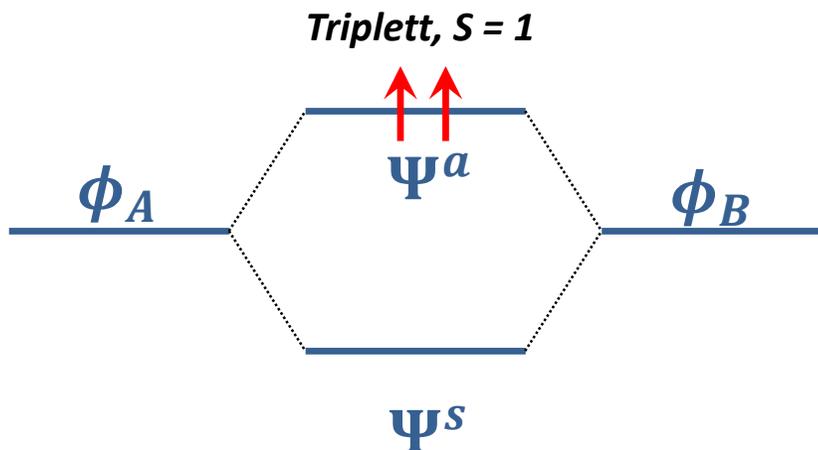
$$\Psi^s = \frac{1}{\sqrt{2 + 2S_{AB}}} (\phi_A + \phi_B) \quad \Psi^a = \frac{1}{\sqrt{2 - 2S_{AB}}} (\phi_A - \phi_B)$$

antisymmetrische Gesamtwellenfunktion (zwei Fermionen, antisymmetrischer Ortsanteil)

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{s}_1, \mathbf{s}_2) = \underbrace{[\Psi^s(\mathbf{r}_1) \cdot \Psi^a(\mathbf{r}_2) - \Psi^s(\mathbf{r}_2) \cdot \Psi^a(\mathbf{r}_1)]}_{\text{Ort}} \cdot \underbrace{\chi^s}_{\text{Spin}}$$

$$\text{mit } \chi^s = \begin{cases} \sigma^+(\mathbf{r}_1) \sigma^+(\mathbf{r}_2) \\ 1/\sqrt{2} [\sigma^+(\mathbf{r}_1) \sigma^-(\mathbf{r}_2) + \sigma^+(\mathbf{r}_2) \sigma^-(\mathbf{r}_1)] \\ \sigma^-(\mathbf{r}_1) \sigma^-(\mathbf{r}_2) \end{cases}$$

symmetrischer Spin-Triplett-Zustand



$$\Psi^a(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{1 - S_{AB}^2}} [\phi_A(\mathbf{r}_2)\phi_B(\mathbf{r}_1) - \phi_A(\mathbf{r}_1)\phi_B(\mathbf{r}_2)]$$

3.4.2 Das H₂ - Molekül

ii. Valenzbindungsnahe (Heitler-London)

– Molekülorbitalnäherung: *beide Elektronen können sich am gleichen Kern aufhalten*

→ gute Näherung nur dann, wenn El-El-WW-Effekte vernachlässigbar sind

→ besser: Terme von vorne herein ausschließen:

reine Valenzbindung, ionischer Bindungsanteil wird vernachlässigt

– Ausgangspunkt ist nicht Produkt von Molekülorbitalen, sondern Produkt von Atomorbitalen

$$\Psi_1 = c_1 \phi_A(\mathbf{r}_1) \cdot \phi_B(\mathbf{r}_2), \quad \Psi_2 = c_2 \phi_A(\mathbf{r}_2) \cdot \phi_B(\mathbf{r}_1)$$

Produkt von Atomorbitalen

– **Pauli-Prinzip:** antisym./sym. Ortswellenfunktion kombiniert mit sym./antisym. Spinwellenfunktion

$$\Psi^{s,a}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \Psi_1 \pm \Psi_2 = c ([\phi_A(\mathbf{r}_1) \cdot \phi_B(\mathbf{r}_2)] \pm [\phi_A(\mathbf{r}_2) \cdot \phi_B(\mathbf{r}_1)])$$

Normierung:

$$\Psi^{s,a}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2 \pm 2S_{AB}}} ([\phi_A(\mathbf{r}_1) \cdot \phi_B(\mathbf{r}_2)] \pm [\phi_A(\mathbf{r}_2) \cdot \phi_B(\mathbf{r}_1)])$$

→ *vernachlässigt gleichzeitige Anwesenheit beider Elektronen an einem Kern*

→ *enthält deshalb keinen ionischen Bindungsanteil*

3.4.2 Das H₂ - Molekül

ii. Valenzbindungsnaheerung (Heitler-London)

- Erwartungswert der Energie

$$\langle E \rangle = \int \Psi^* \mathcal{H} \Psi d^3r \quad \Rightarrow \quad \text{Energiefunktionen}$$

$$E^s(R) = 2E_{1s} + \frac{V + A}{1 + S}$$

$$E^a(R) = 2E_{1s} + \frac{V - A}{1 - S}$$

$$V = \iint d^3r_1 d^3r_2 \phi_A^*(\mathbf{r}_1) \phi_B^*(\mathbf{r}_2) \hat{H}_1 \phi_A(\mathbf{r}_1) \phi_B(\mathbf{r}_2)$$

$$= \iint d^3r_1 d^3r_2 \phi_A^*(\mathbf{r}_2) \phi_B^*(\mathbf{r}_1) \hat{H}_1 \phi_A(\mathbf{r}_2) \phi_B(\mathbf{r}_1)$$

$$A = \iint d^3r_1 d^3r_2 \phi_A^*(\mathbf{r}_1) \phi_B^*(\mathbf{r}_2) \hat{H}_1 \phi_A(\mathbf{r}_2) \phi_B(\mathbf{r}_1)$$

$$= \iint d^3r_1 d^3r_2 \phi_A^*(\mathbf{r}_2) \phi_B^*(\mathbf{r}_1) \hat{H}_1 \phi_A(\mathbf{r}_1) \phi_B(\mathbf{r}_2)$$

$$S = \iint d^3r_1 d^3r_2 \phi_A^*(\mathbf{r}_1) \phi_B^*(\mathbf{r}_2) \phi_A(\mathbf{r}_1) \phi_B(\mathbf{r}_2)$$

$$= \iint d^3r_1 d^3r_2 \phi_A^*(\mathbf{r}_2) \phi_B^*(\mathbf{r}_1) \phi_A(\mathbf{r}_2) \phi_B(\mathbf{r}_1)$$

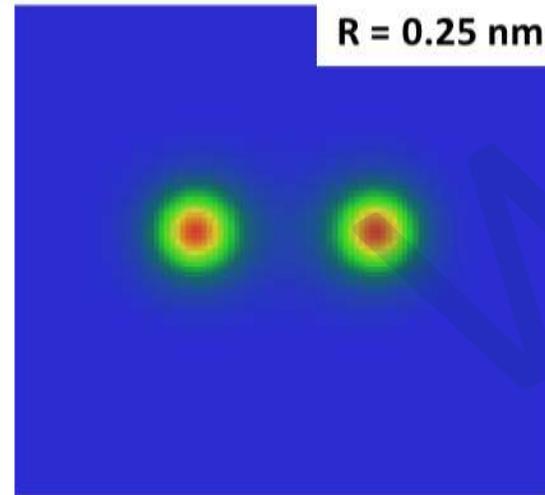
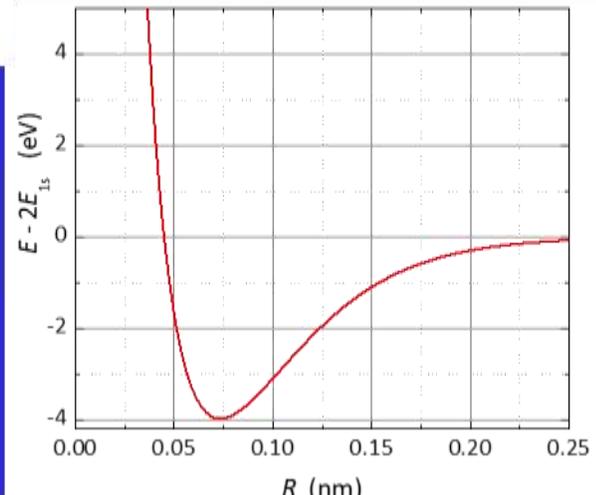
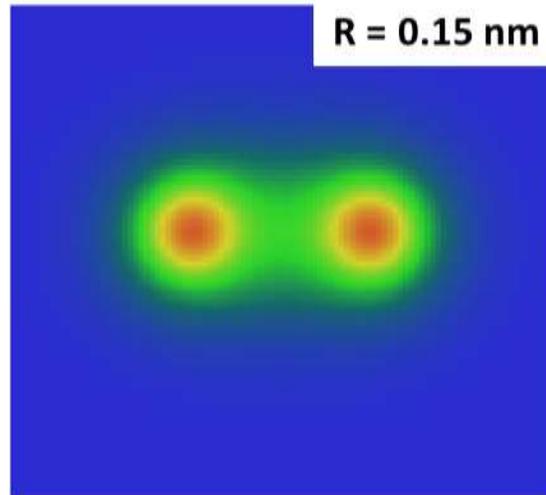
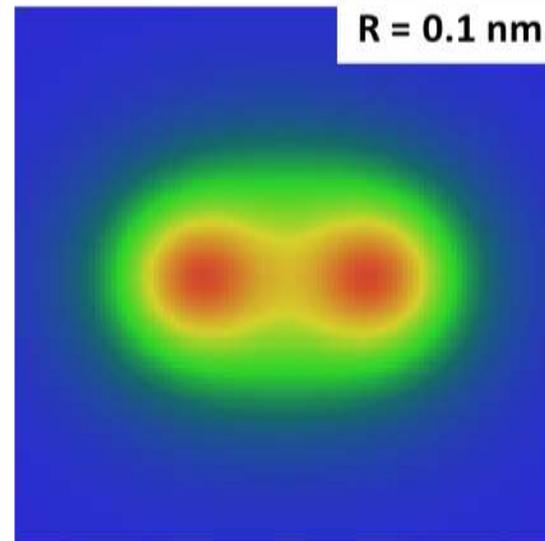
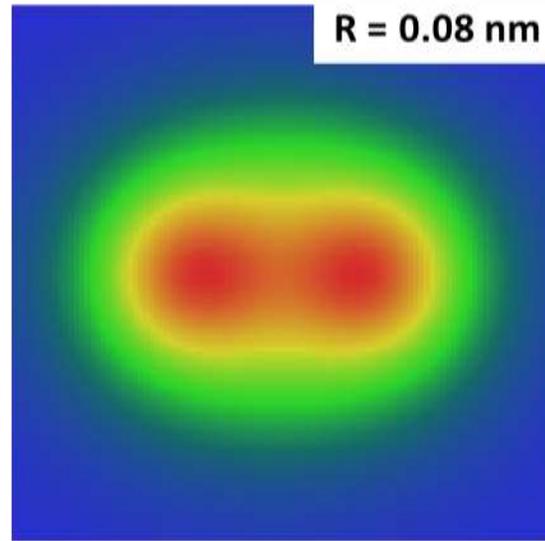
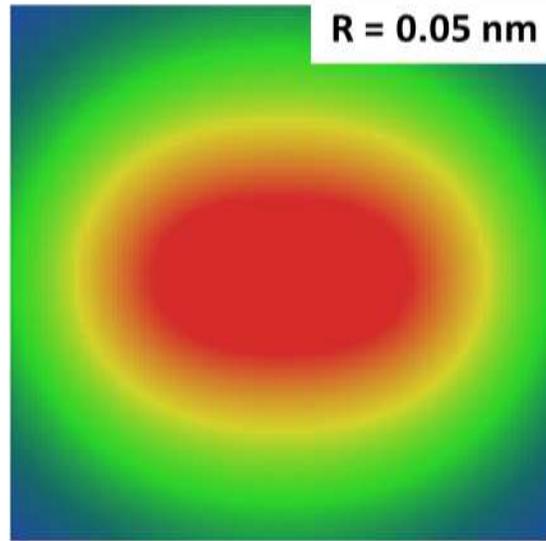
Coulomb-Integral

Austausch-Integral

Überlapp-Integral

3.4.2 Das H₂ - Molekül

ii. Valenzbindungsnaheung (Heitler-London)

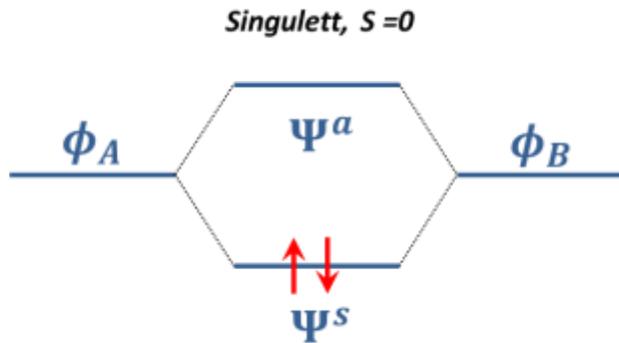


Energiekurve
und
Elektronendichten

3.4.2 Das H₂ - Molekül

- Wichtung von kovalentem und ionischem Bindungsanteil

$$\text{mit } \Psi^s = \frac{1}{\sqrt{2+2S_{AB}}} (\phi_A + \phi_B)$$



Ausgangspunkt: **Molekülorbital-Näherung**

$$\Psi^{s,MO}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \Psi^s(\mathbf{r}_1) \cdot \Psi^s(\mathbf{r}_2) = c [\phi_A(\mathbf{r}_1) + \phi_B(\mathbf{r}_1)] \cdot [\phi_A(\mathbf{r}_2) + \phi_B(\mathbf{r}_2)]$$

$$\Psi^{s,MO}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = c \left[\underbrace{\phi_A(\mathbf{r}_1)\phi_A(\mathbf{r}_2) + \phi_B(\mathbf{r}_1)\phi_B(\mathbf{r}_2)}_{\text{beide Elektronen am gleichen Atom: H}^+\text{H}^-\text{-Ionenmolekül}} + \underbrace{\phi_A(\mathbf{r}_1)\phi_B(\mathbf{r}_2) + \phi_A(\mathbf{r}_2)\phi_B(\mathbf{r}_1)}_{\text{beide Elektronen an verschiedenen Atomen}} \right]$$

beide Elektronen am gleichen Atom: H⁺H⁻-Ionenmolekül
 → rein ionischer Anteil

beide Elektronen an verschiedenen Atomen
 → rein kovalenter Anteil

$$\Psi^{s,MO}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \Psi_{\text{ionisch}}^s + \Psi_{\text{kovalent}}^s$$

- Molekülorbitalnäherung überbewertet ionischen Anteil, Valenzbindungsnaherung vernachlässigt ionischen Anteil vollkommen

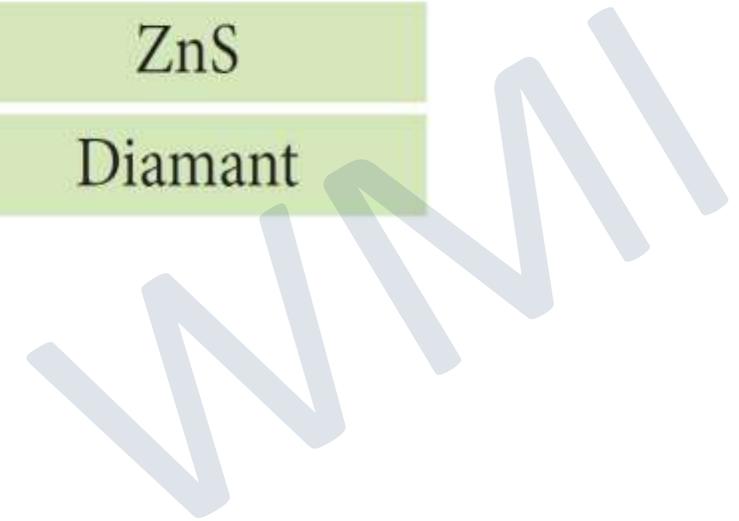
→ beliebige Wichtung

$$\Psi^{s,MO}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = (1 - \lambda) \Psi_{\text{ionisch}}^s + \lambda \Psi_{\text{kovalent}}^s \quad 0 \leq \lambda \leq 1$$

3.4.2 Das H₂ - Molekül

- Übergang von rein ionischer zu rein kovalenter Bindung mit zunehmender Valenz der Bindungspartner

	Beispiel	Bindungstyp	Kristallstruktur
I–VII	Alkalihalogenide	≈ ionisch	NaCl
II–VI	Erdalkalihalogenide	mehr ionisch	NaCl
II–VI	ZnS, CdS, HgS	mehr kovalent	ZnS
III–V	GaAs, InSb	überwiegend kovalent	ZnS
IV–IV	C, Si, Ge, α-Sn	≈ kovalent	Diamant



3.4.3 Hybridisierung

- Molekülorbital-Näherung (LCAO):
 - Molekülorbitalen werden durch Überlagerung von Atomorbitalen gebildet
- manchmal besser:
 - **Mischung von Atomorbitalen zu Hybridorbitalen**, erst dann Mischung der Hybridorbitale zu Molekülorbitalen
- Bildung von Hybridorbitalen durch Mischung mehrerer Atomorbitale
 - kostet zunächst Energie
 - Mehrenergie wird überkompensiert durch höhere Bindungsenergie



3.4.3 Hybridisierung

Beispiel Wasser: (Hybridisierung von Sauerstoff 2s und 2p Orbitalen)

Sauerstoff: $1s^2, 2s^2, 2p_x^1, 2p_y^1, 2p_z^2$

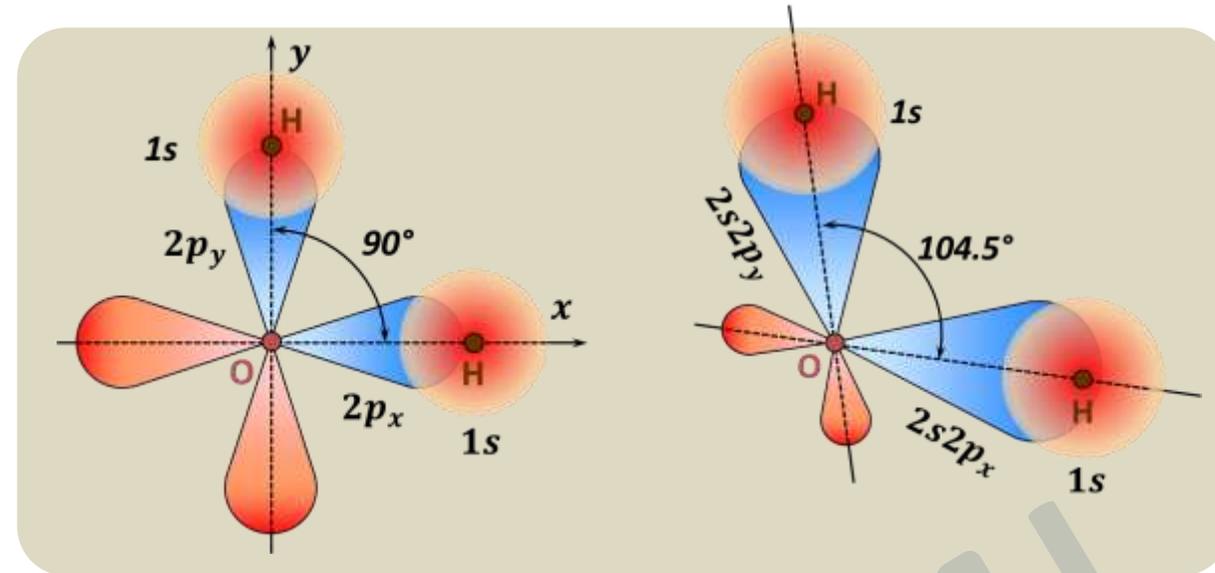
Molekülorbitale ohne Hybridisierung

$$\Psi_1 = c_1\phi(1s) + c_2\phi(2p_x)$$

$$\Psi_2 = c_3\phi(1s) + c_4\phi(2p_y)$$

Bildung von Hybridorbital aus 2s und 2p Orbitalen

$$\Phi = b_1\phi(2s) + b_2\phi(2p)$$



- größerer Überlapp von H-1s und O- Φ Orbitalen → bessere kovalente Bindung
- Reduktion der Coulomb-Abstoßung → Vergrößerung des Bindungswinkels von 90 auf 104,5°
- Koeffizienten b_1 und b_2 ergeben sich aus Maximierung der Bindungsenergie

3.4.3 Hybridisierung

- Hybridisierung von s - und p -Orbitalen ist essentiell für Kohlenstoffchemie
- sp -Hybridisierung

Kohlenstoff: $1s^2, 2s^2, 2p_x^1, 2p_y^1$

$$\Phi_1 = b_1\phi(2s) + b_2\phi(2p_x)$$

$$\Phi_2 = b_3\phi(2s) + b_4\phi(2p_x)$$

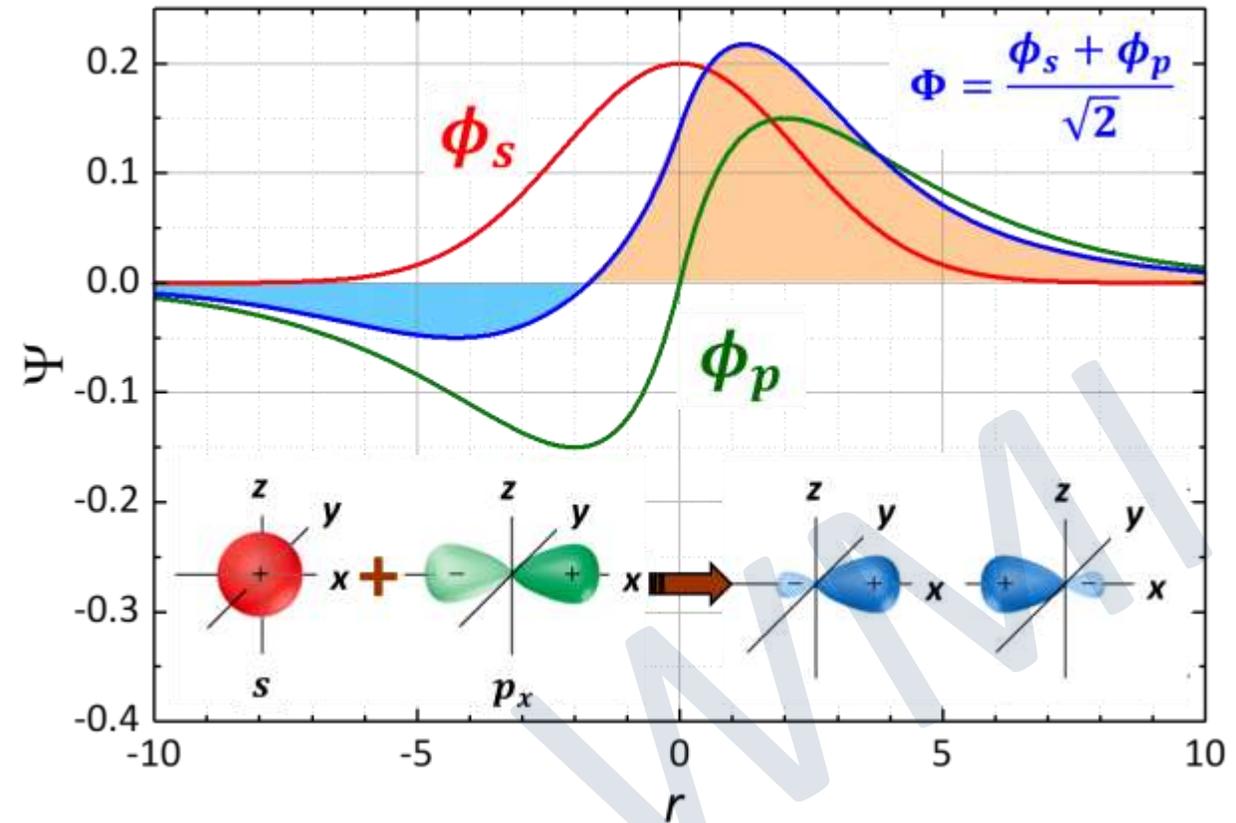
- Koeffizienten ergeben sich aus Normierungs- und Orthogonalitätsbeziehungen

$$\int |\Phi_i|^2 d^3r = 1, \quad \int \Phi_i^* \Phi_k d^3r = \delta_{ik}$$

$$\Rightarrow b_1 = b_2 = b_3 = \frac{1}{\sqrt{2}}, \quad b_4 = -1/\sqrt{2}$$

$$\Phi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi(2s) + \phi(2p_x))$$

$$\Phi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi(2s) - \phi(2p_x))$$



- wichtig bei Bindung von einem C-Atom mit zwei anderen Atomen, z.B. CO_2 : **lineares O=C=O Molekül**

3.4.3 Hybridisierung

- sp^2 -Hybridisierung

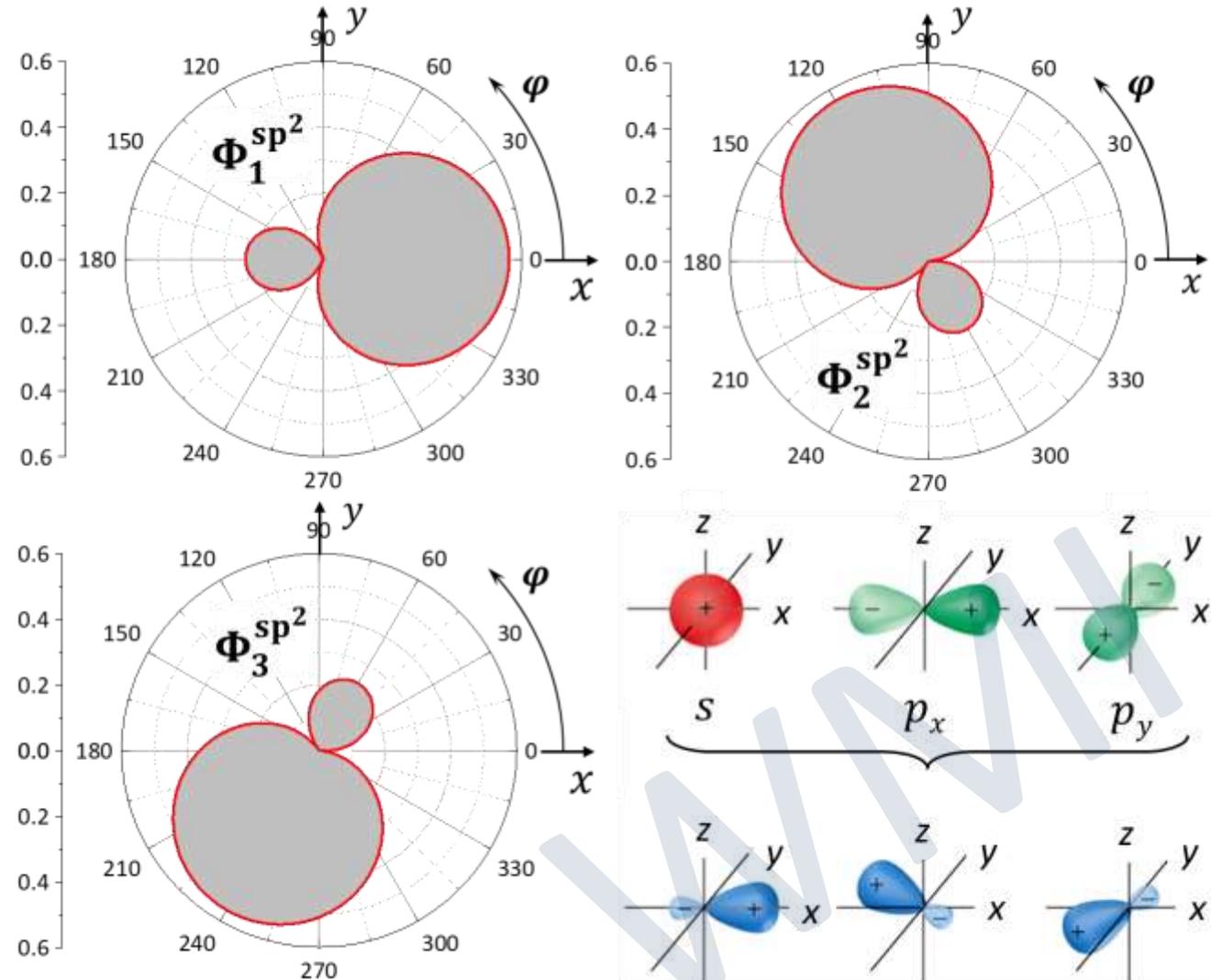
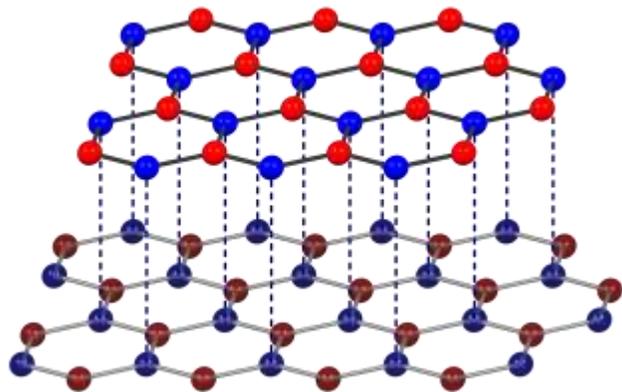
$$\Phi_1 = \frac{1}{\sqrt{3}} \left(\phi(2s) + \sqrt{2} \phi(2p_x) \right)$$

$$\Phi_2 = \frac{1}{\sqrt{3}} \left(\phi(2s) - \frac{1}{\sqrt{2}} \phi(2p_x) + \sqrt{\frac{3}{2}} \phi(2p_y) \right)$$

$$\Phi_3 = \frac{1}{\sqrt{3}} \left(\phi(2s) - \frac{1}{\sqrt{2}} \phi(2p_x) - \sqrt{\frac{3}{2}} \phi(2p_y) \right)$$

– wichtig für planare Kohlenstoff-Verbindungen
(120° Bindungswinkel in Ebenen)

Graphit, Graphen



3.4.3 Hybridisierung

- sp^3 -Hybridisierung

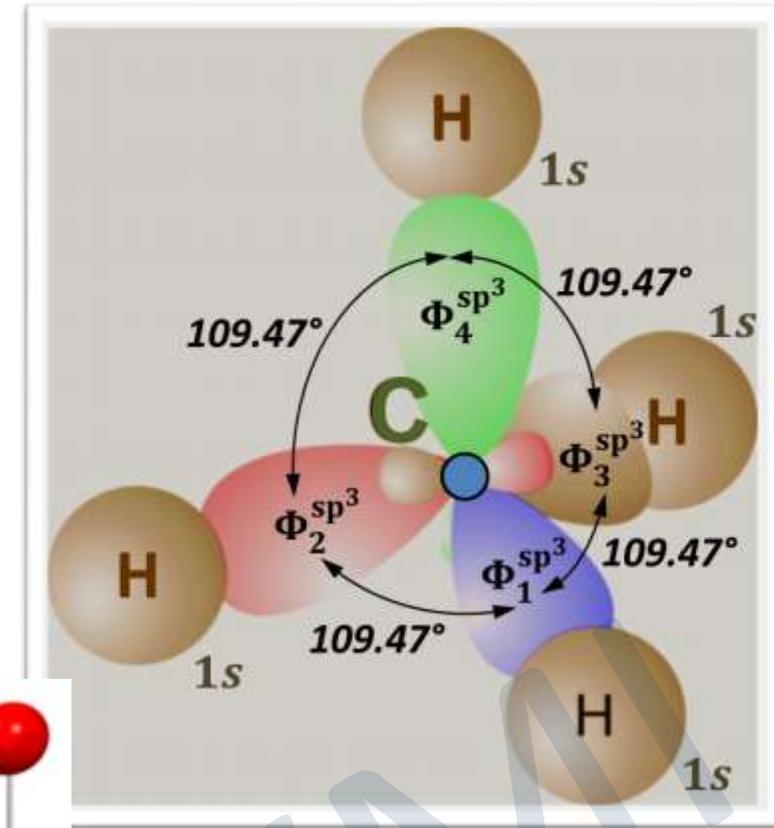
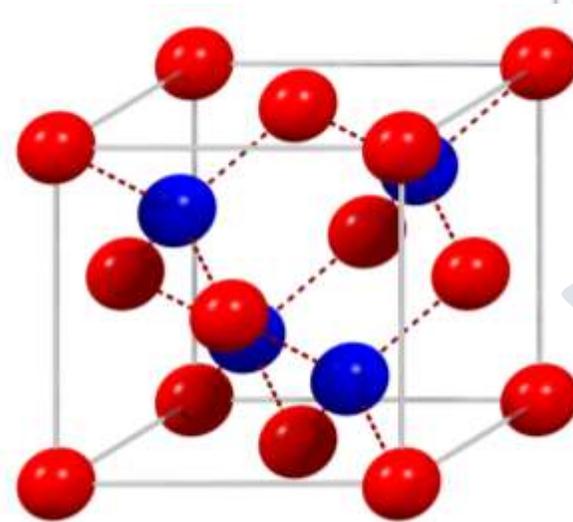
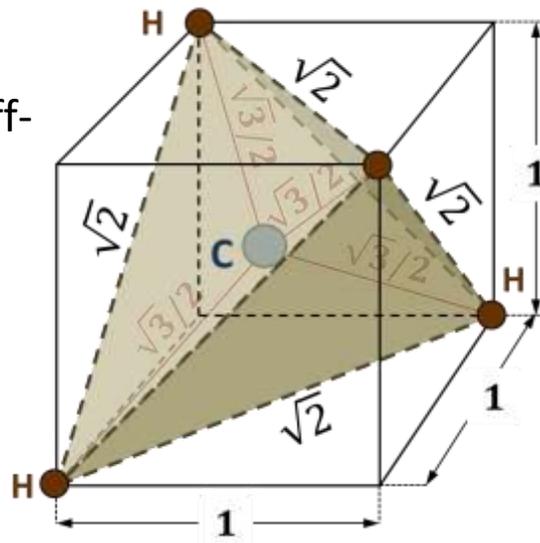
$$\Phi_1 = \frac{1}{2} \left(\phi(2s) + \sqrt{3} \phi(2p_z) \right)$$

$$\Phi_2 = \frac{1}{2} \left(\phi(2s) + \sqrt{\frac{8}{3}} \phi(2p_x) - \sqrt{\frac{1}{3}} \phi(2p_z) \right)$$

$$\Phi_3 = \frac{1}{2} \left(\phi(2s) - \sqrt{\frac{2}{3}} \phi(2p_x) + \sqrt{2} \phi(2p_y) - \sqrt{\frac{1}{3}} \phi(2p_z) \right)$$

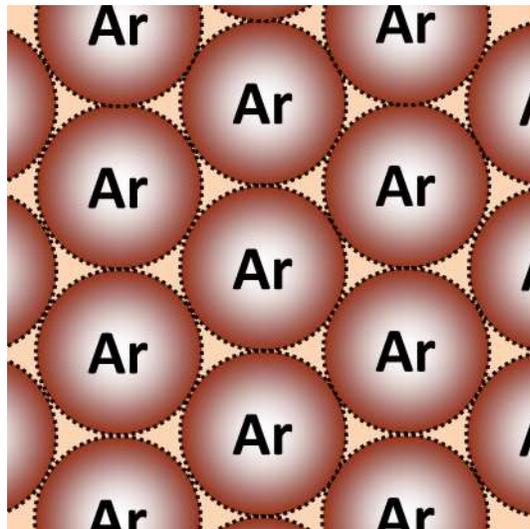
$$\Phi_4 = \frac{1}{2} \left(\phi(2s) - \sqrt{\frac{2}{3}} \phi(2p_x) - \sqrt{2} \phi(2p_y) - \sqrt{\frac{1}{3}} \phi(2p_z) \right)$$

- resultiert in tetraedrisch koordinierten Kohlenstoff-Verbindungen: **Diamant**

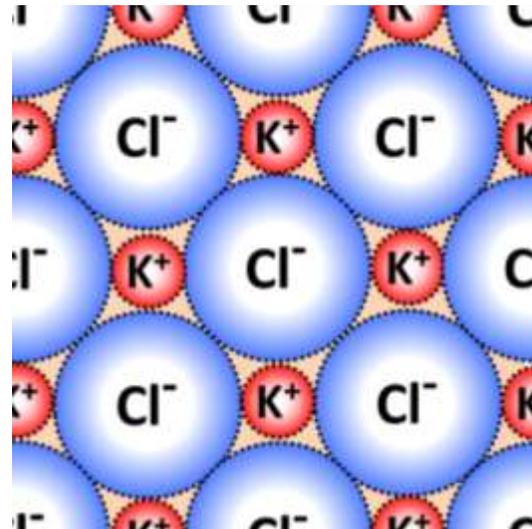


3.5 Metallische Bindung

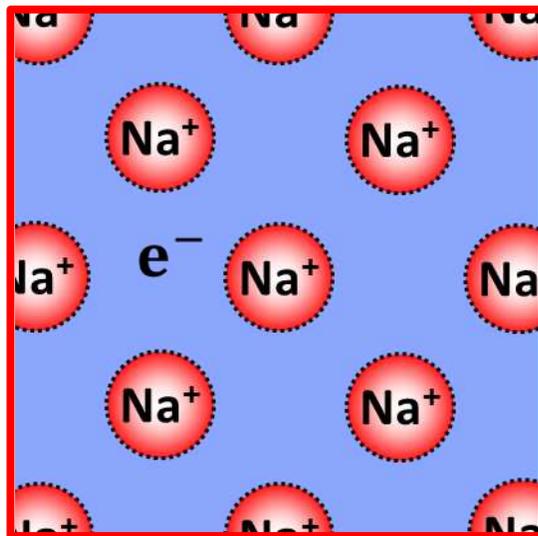
i.



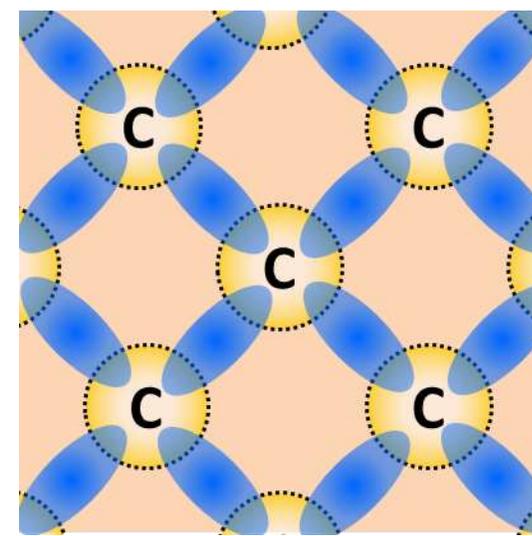
ii.



iii.



iv.



Van-der-Waals-Bindung (i) und ionische Bindung (ii):

Elektronenkonfiguration der Atome bzw. Ionen weicht kaum von derjenigen von freien Atomen bzw. Ionen ab

- nahe an Edelgaskonfiguration
- Elektronen sind klar bei einem Atom/Ion lokalisiert
- kein Austausch der Elektronen mit Nachbaratom bzw. Ion

Kovalente Bindung (iv):

- nur teilweise gefüllte Schalen (Valenzelektronen)
- Elektronen sind nicht mehr bei einem Atom lokalisiert: gerichtete qm Austauschwechselwirkung

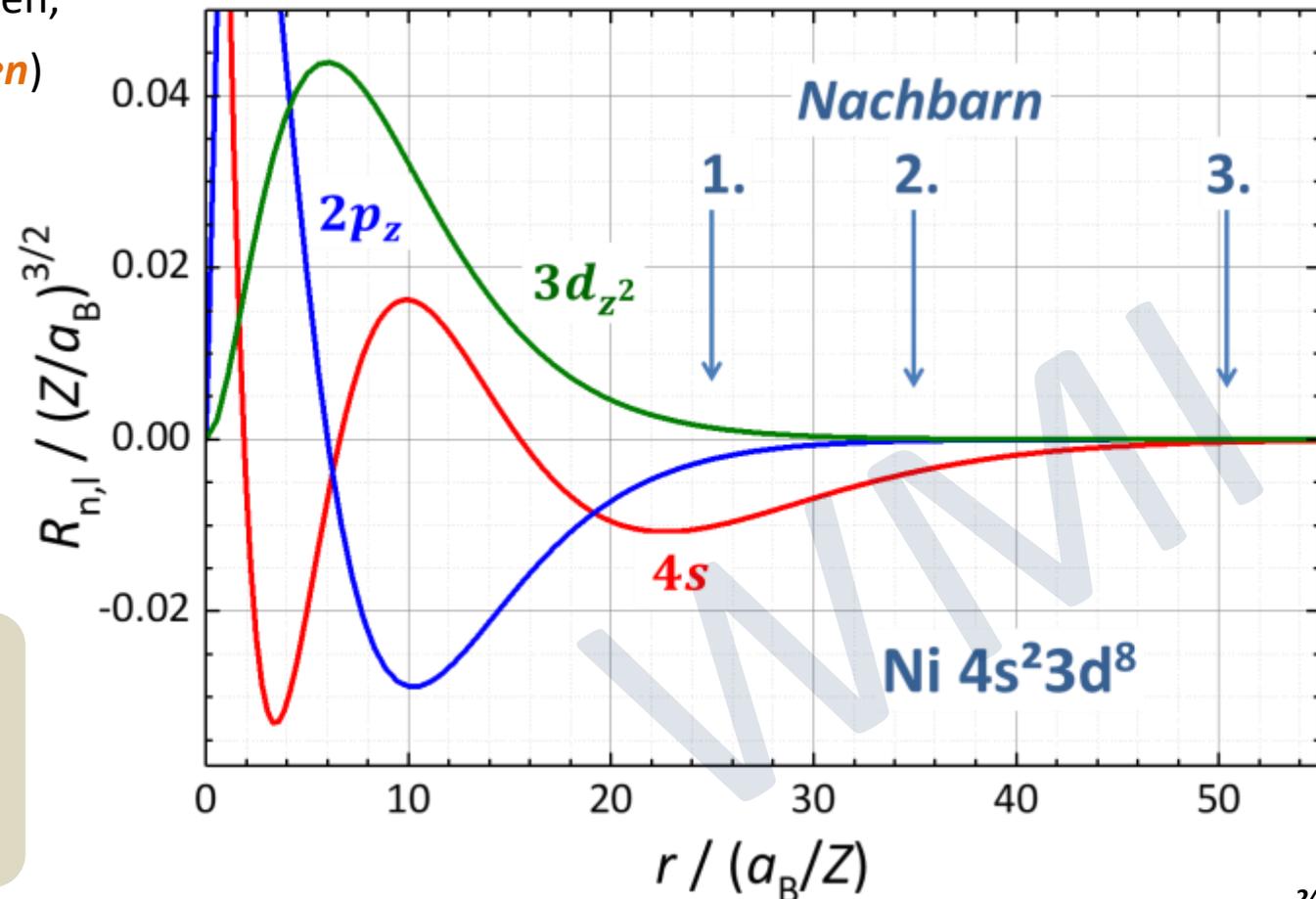
Metallische Bindung (iii):

- im Gegensatz zur kovalenten Bindung ist kein anderes Atom da, das Elektronen gerne aufnimmt
- Valenzelektronen sind nicht an Atom gebunden:
 - vollkommen **delokalisierte Leitungselektronen**
 - keine gerichtete Bindung (hcp-, fcc-, bcc-Struktur)

3.5 Metallische Bindung

- **Beispiel Kupfer:**
 - volle $3d$ -Schale (*lokalierte Elektronen*), ein Elektron in $4s$ -Schale (*itinerantes Elektron*)
- **Beispiel Nickel:**
 - 8 Elektronen in $3d$ -Schale (*lokalierte Elektronen*)
 - ➔ ungefüllte Schale, magnetisch Eigenschaften,
 - 2 Elektronen in $4s$ -Schale (*itinerante Elektronen*)
 - ➔ elektrische Leitfähigkeit

- Bindungsenergie von Metallen ist üblicherweise kleiner als die von Ionenkristallen
- große Bindungsenergie bei Übergangsmetallen (Beitrag von $3d$ - und $4d$ -Elektronen)



3.5.1 Metallische Bindung - Bindungsenergie

- **Freies Elektronengas:** mittlere kinetische Energie eines Elektrons (*Vorgriff auf Kapitel 7*)

$$E_{\text{kin}} = \frac{3}{5} \cdot E_{\text{F}} = \frac{3}{5} \cdot \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n)^{2/3} \quad \text{mit Elektronendichte } n = N/V$$

- Modellannahme für Abschätzung der Bindungsenergie:
 - Gitter aus positiven Punktladungen umgeben von Elektronenwolke mit Radius r_A
 - Ladung von Elektron gleichmäßig über Kugel mit Radius r_A verteilt (halber Abstand der Ionen)

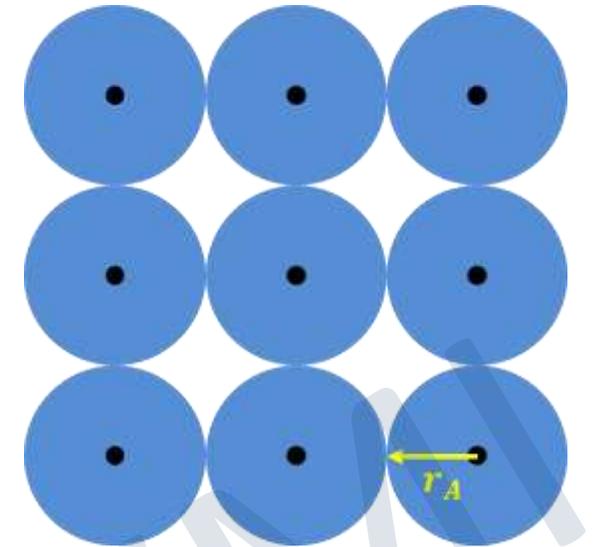
- **mittlere kinetische Energie eines Elektrons:**

mit $n = \left(\frac{4}{3}\pi r_A^3\right)^{-1}$ erhalten wir

$$E_{\text{kin}} = \frac{3}{5} \cdot E_{\text{F}} = \frac{3}{5} \cdot \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n)^{2/3} = \frac{3}{5} \left(\frac{9\pi}{4}\right)^{2/3} \frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r_A^2} \approx \underbrace{2.21 \frac{\hbar^2}{2ma_{\text{B}}^2}}_{2E_{\text{H}}} \left(\frac{a_{\text{B}}}{r_A}\right)^2$$

$a_{\text{B}} = 4\pi\epsilon_0 \hbar^2 / me^2$
(Bohrscher Radius)

$(E_{\text{H}} = \text{Rydberg-Energie})$



3.5.1 Metallische Bindung - Bindungsenergie

- potentielle Energie durch teilweise abgeschirmtes Coulomb-Potenzial der Metallionen

➤ abgeschirmtes Coulomb-Potenzial: $V_C(r) = \frac{e - e \left(\frac{r}{r_A}\right)^3}{4\pi\epsilon_0 r}$

➤ Ladung in Kugelschale der Dicke dr : $Q = \rho \cdot 4\pi r^2 dr = -3e \frac{r^2}{r_A^3} dr$
 mit $\rho = -\frac{e}{\frac{4}{3}\pi r_A^3}$

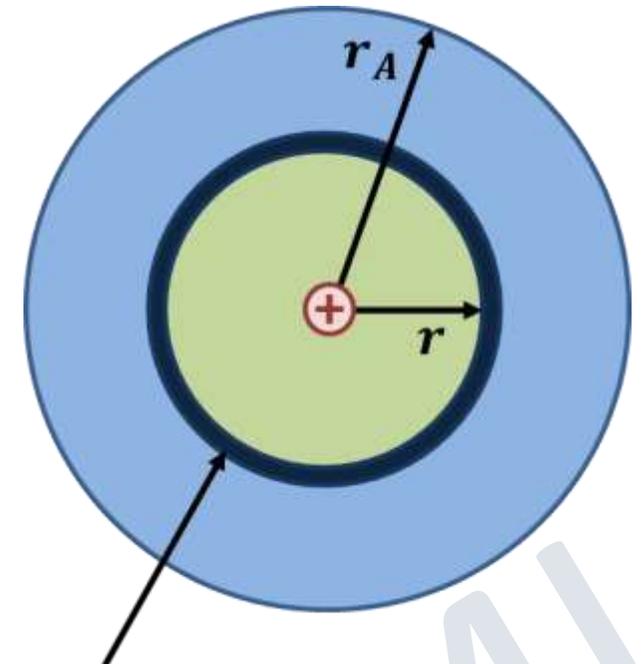
- Beitrag zur potenziellen Energie:

$$dE_{\text{pot}} = \frac{e - e \left(\frac{r}{r_A}\right)^3}{4\pi\epsilon_0 r} \cdot \rho \cdot 4\pi r^2 dr = -\frac{3e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{r}{r_A^3} - \frac{r^4}{r_A^6}\right) dr$$

- gesamte potenzielle Energie:

$$E_{\text{pot}} = \int_0^{r_A} dE_{\text{pot}} = -\frac{9e^2}{40\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_A} = -\frac{9}{5} \frac{\hbar^2}{2ma_B^2} \left(\frac{a_B}{r_A}\right)$$

mit $a_B = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{me^2}$



$$Q = \rho \cdot 4\pi r^2 dr = -e \frac{3}{4\pi r_A^3} \cdot 4\pi r^2 dr$$

$$Q = -3e \frac{r^2}{r_A^3} dr$$

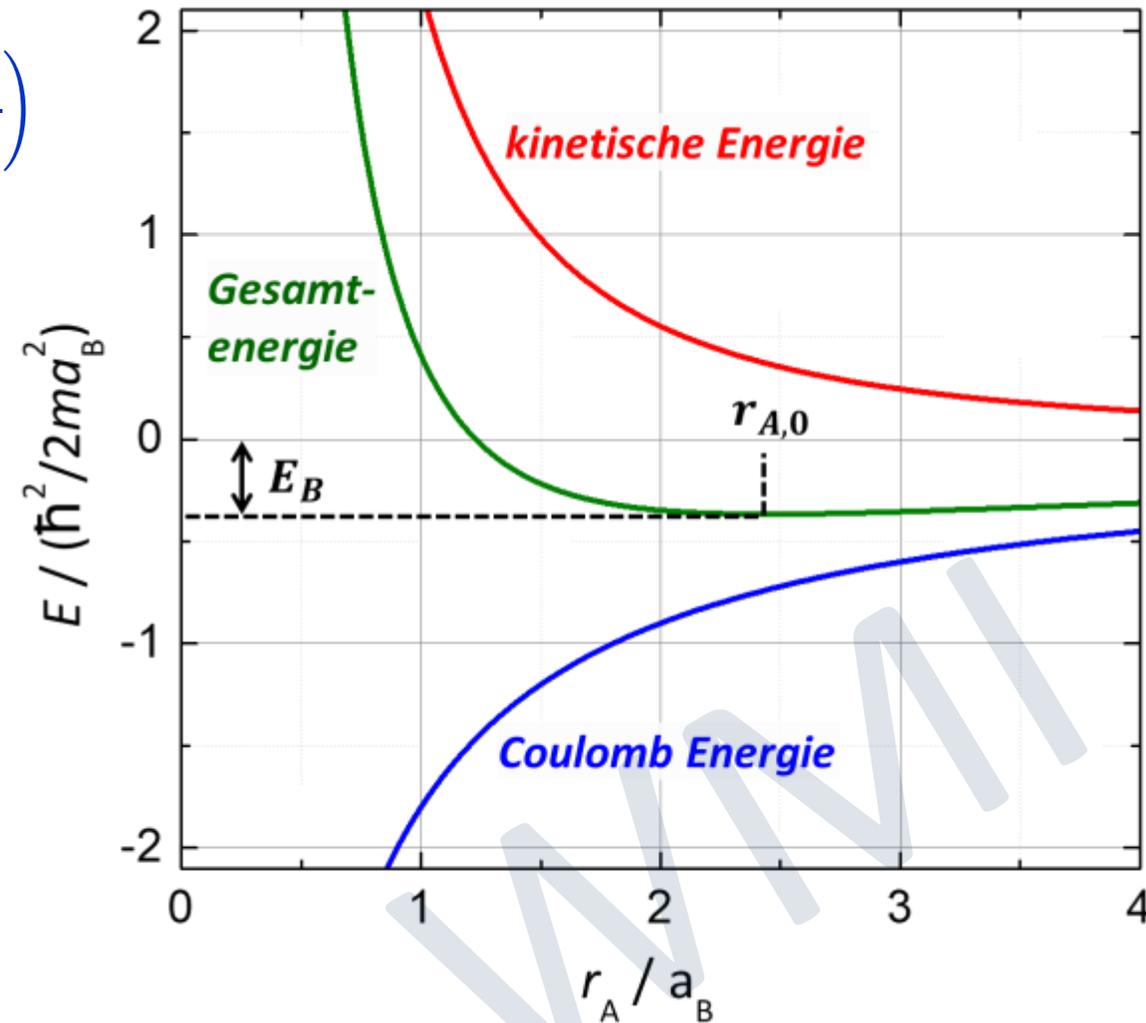
3.5.1 Metallische Bindung - Bindungsenergie

– gesamte Bindungsenergie pro Elektron:

$$E_{\text{tot}} = E_{\text{kin}} + E_{\text{pot}} \approx 2.21 \frac{\hbar^2}{2ma_B^2} \left(\frac{a_B}{r_A}\right)^2 - \frac{9}{5} \frac{\hbar^2}{2ma_B^2} \left(\frac{a_B}{r_A}\right)$$

$$E_{\text{tot}} \approx \frac{\hbar^2}{2ma_B^2} \left[2.21 \left(\frac{a_B}{r_A}\right)^2 - \frac{9}{5} \left(\frac{a_B}{r_A}\right) \right]$$

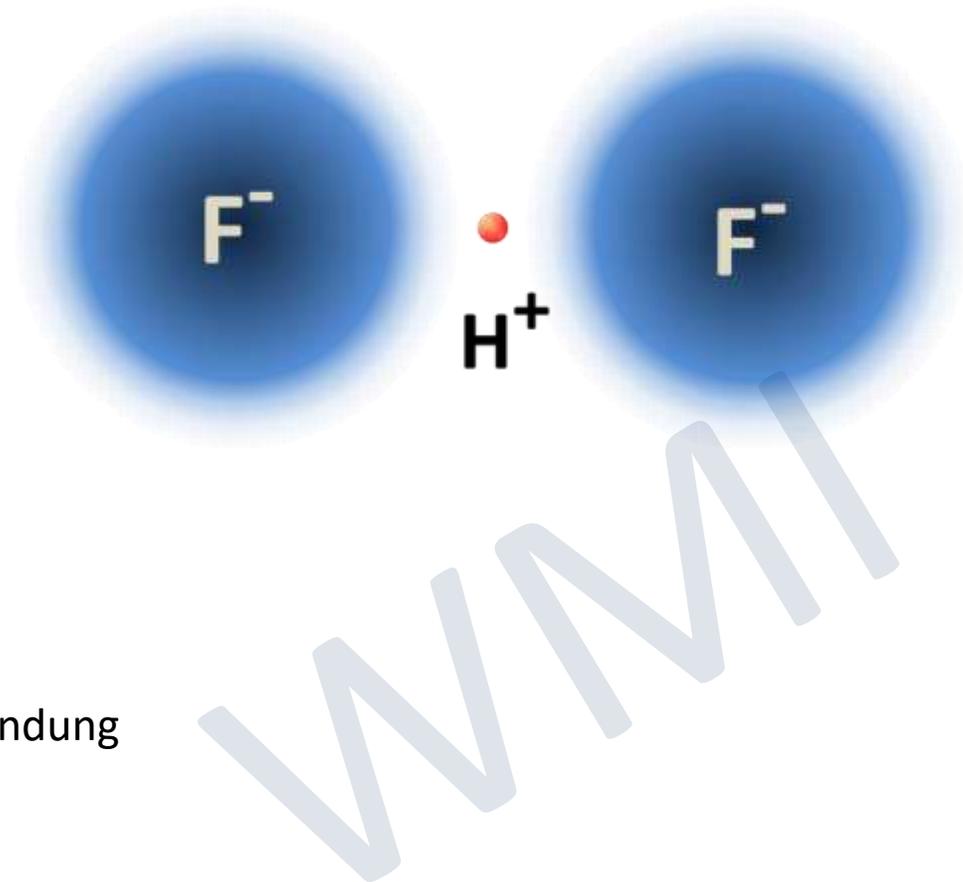
- Minimum von E_{tot} bei $\frac{r_{A,0}}{a_B} \approx 2.45$ bzw. $R_0 = 2r_{A,0} \approx 2.6 \text{ \AA}$
- stimmt gut mit exp. Wert überein, obwohl wir wichtige Beiträge vernachlässigt haben:
 - Austauschenergie E_A**
Überlapp der Wellenfunktionen der delokalisierten Elektronen
 - Korrelationsenergie E_K**
Korrelationen im Elektronensystem (itinerante El. meiden Atomrümpfe wegen Pauli-Prinzip)



• Bindungsenergien $E_B = E_{\text{tot}}(R_0)$: Li: - 1.63 eV, Na: - 1.11 eV, K: - 0.93 eV, Fe: - 4.28 eV, Co: - 4.39 eV, Ni: - 4.44 eV

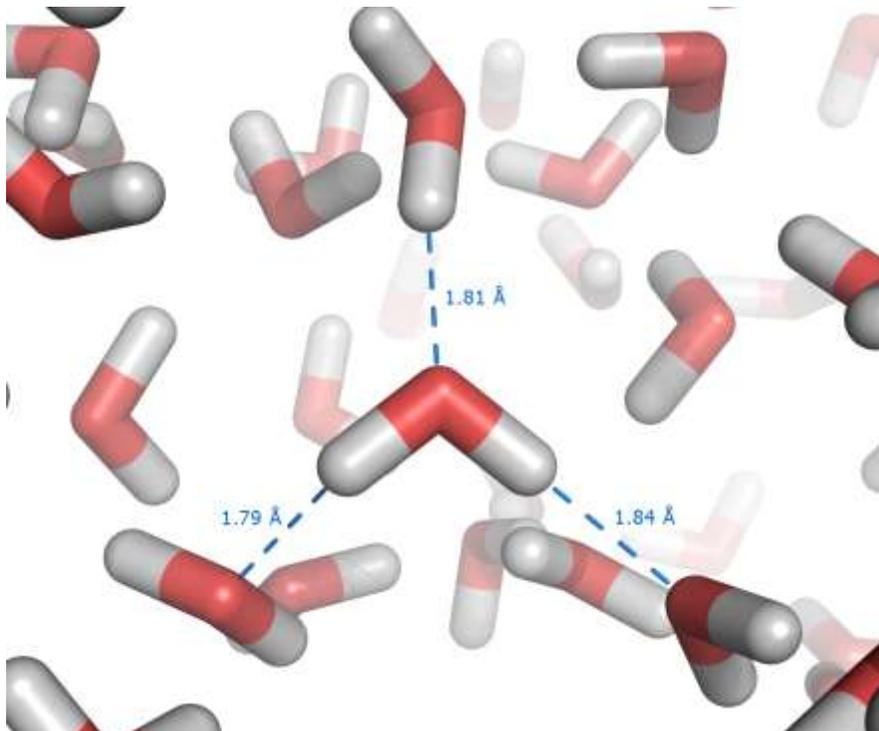
3.6 Wasserstoffbrückenbindung

- Kovalente Bindung von H-Atom mit einem stark elektronegativen Partner (z.B. , Flour, Sauerstoff)
- Besonderheiten:
 - i. Elektron des H-Atom wird fast vollständig an elektronegativen Partner transferiert
→ stark **ionischer Charakter** der Bindung
 - ii. verbleibendes nacktes Proton ist sehr klein: $10^{-5} a_B$
 - iii. Proton kann deshalb nur mit zwei Partnern eine Bindung eingehen
 - iv. Bindungsstärke kleiner als die von ionischer (wenige Partner) oder kovalenter Bindung (geringe Delokalisierung)
- typische Bindungsenergien liegen im Bereich von **0.1 eV / Bindung**
- Kriterium für Vorhandensein einer H-Brückenbindung
→ Abstand der Partner kleiner als bei reiner van der Waals-Bindung



3.6 Wasserstoffbrückenbindung

- **H-Brückenbindung hat große Bedeutung in Alltagsleben:**
 - Dichteanomalie des Wassers bei 4°C
 - Eis
 - organische Verbindungen (Eiweiße, Verknüpfung der Doppelhelix in DNS)
- **Dichteanomalie des Wassers**



<http://de.wikipedia.org/wiki/Wasserstoffbr%C3%BCckenbindung>

Wassermoleküle: Sauerstoff = rot, Wasserstoff = weiß
(Größenverhältnisse der Atome sind *nicht* maßstabgerecht, sondern nur die Abstände der Atomkerne)

gestrichelte blaue Linie: Wasserstoffbrücken

(mit Längenangabe in Ångström)

Wasser: 0°C bis 4°C:

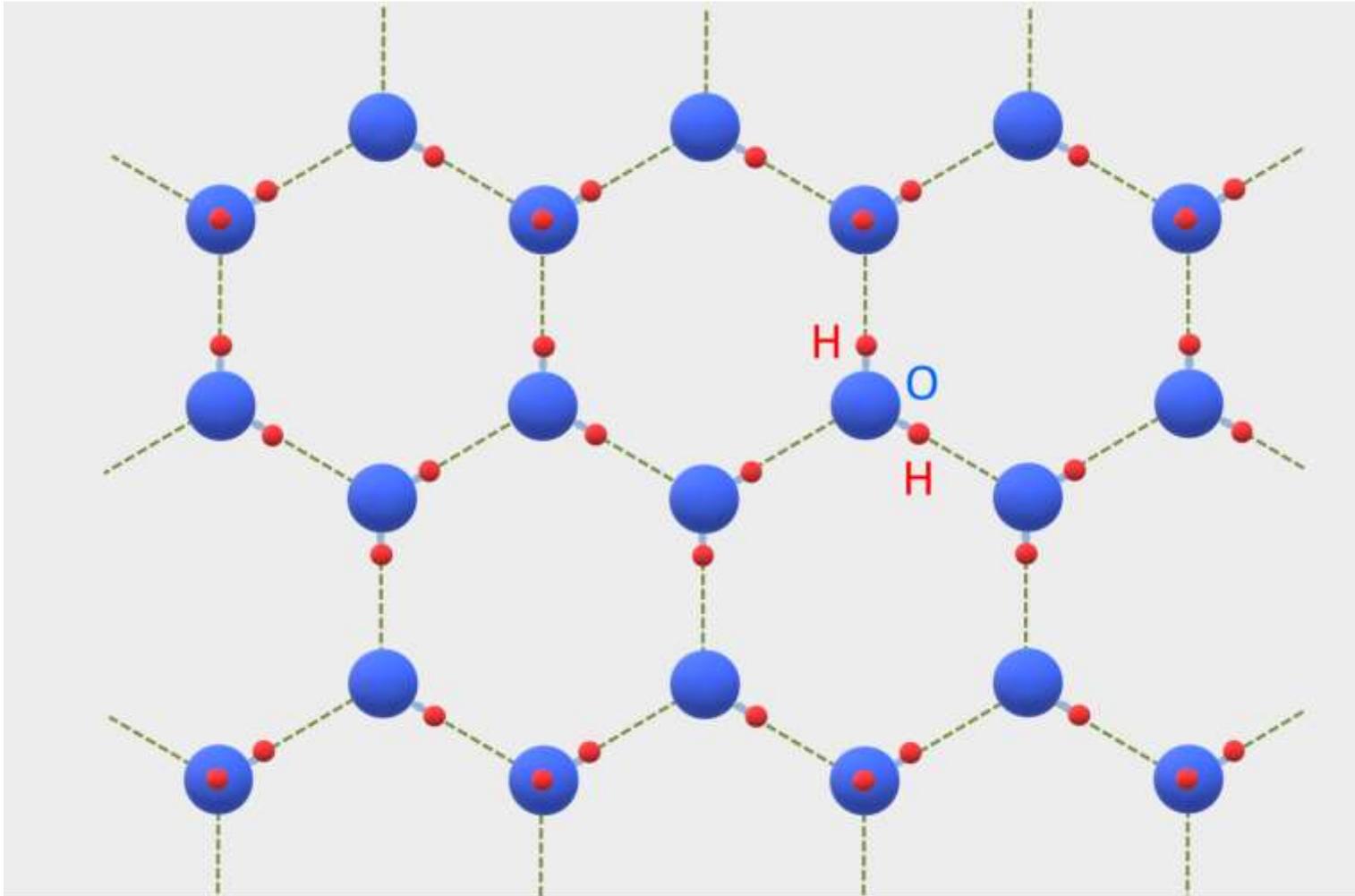
- Volumen durch H-Brückenbindungen erhöht
- mit steigender Temperatur schmelzen Brückenbindungen
➔ Abnahme von Volumen

Wasser oberhalb von 4°C:

- übliche thermische Ausdehnung (genaue Diskussion folgt später)

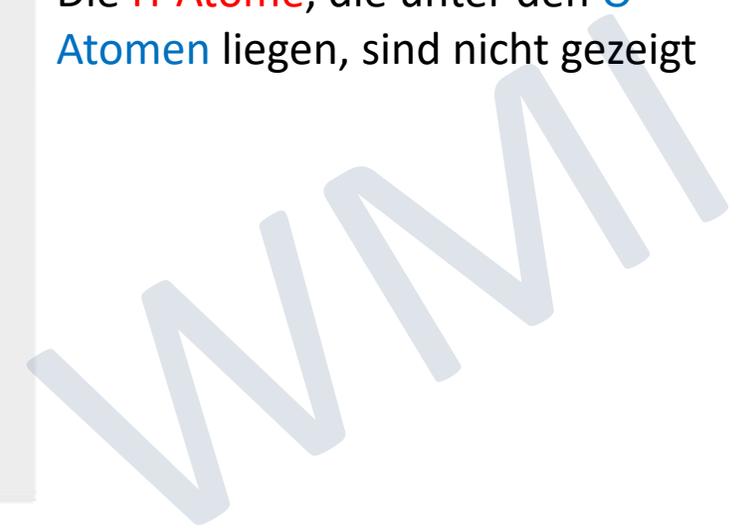
3.6 Wasserstoffbrückenbindung

- Kristallstruktur von hexagonalem Eis



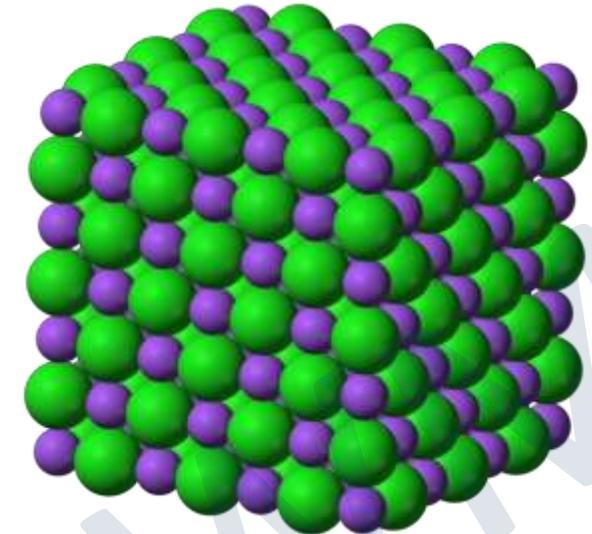
die H_2O -Moleküle bilden über **Wasserstoffbrücken** Sechseringe, die in c -Achsenrichtung gestapelt sind

Die **H-Atome**, die unter den **O-Atomen** liegen, sind nicht gezeigt



3.7 Atom- und Ionenradien

- **Strukturanalyse mit Beugungsmethoden:**
 - nur Ermittlung von **Atomabständen**
 - Atomen, Ionen können keine Radien zugeordnet werden → nur Messung von Abständen
- Bezeichnung Atomradius oder Ionenradius eigentlich nicht sinnvoll, da Elektronenwolken verschmiert
 - trotzdem werden Begriffe oft verwendet
 - Vorhersage wahrscheinlicher Gitterkonstanten, Kristallstrukturen (Beispiel: chemischer Druck)
- Zuordnung von Atom- und Ionenradius:
 - Gitterkonstante = Summe der Atom- bzw. Ionenradien

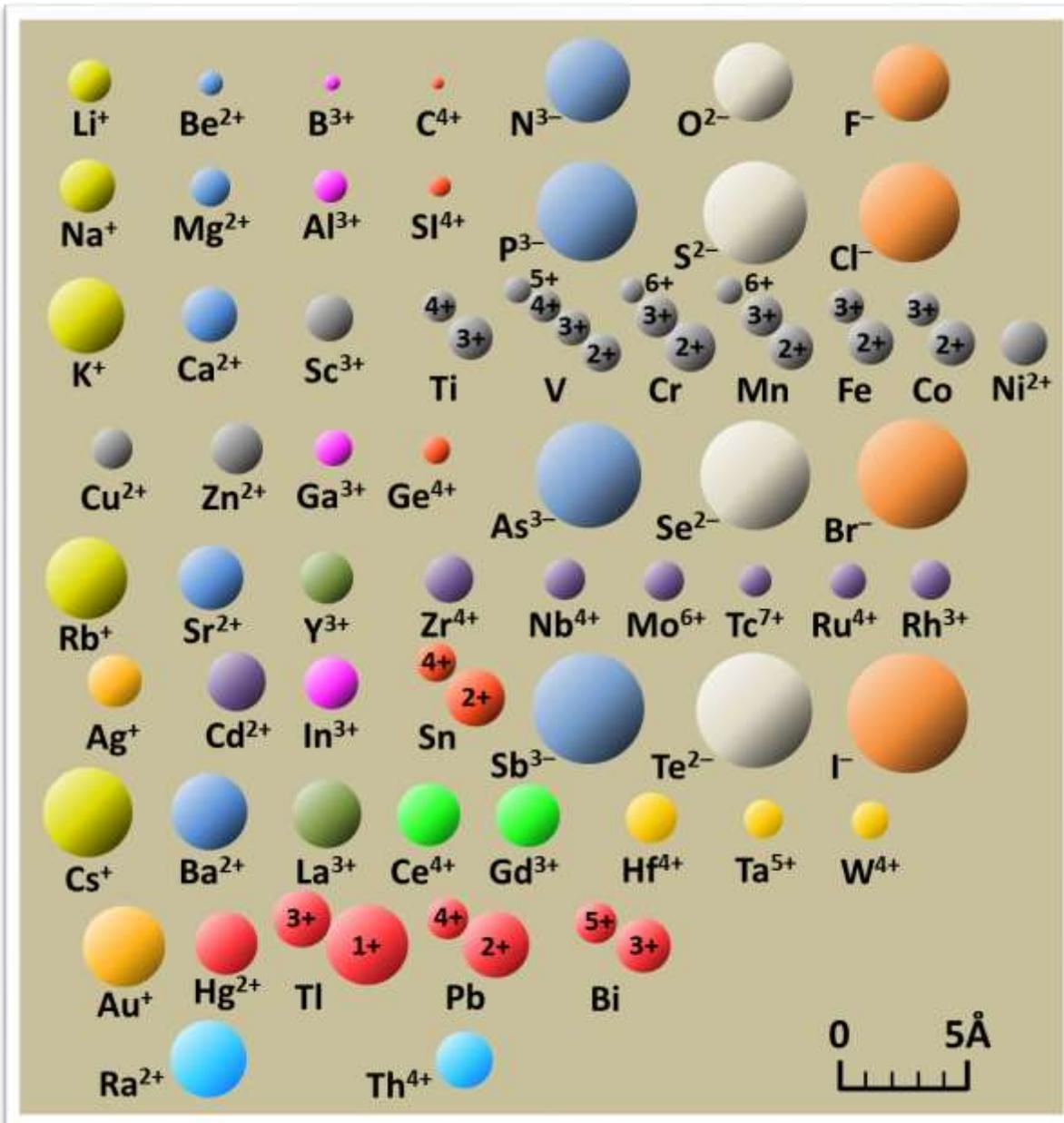


- bei der Angabe der Ionenradien muss zusätzlich die Koordinationszahl angegeben werden

$$\text{Atomabstand } D_N = R_A + R_K + \Delta_N \quad (\text{Anion} + \text{Kation} + \text{Korrektur durch Koordination } N)$$

3.7 Atom- und Ionenradien

grafische Darstellung
der Ionenradien der
chemischen Elemente



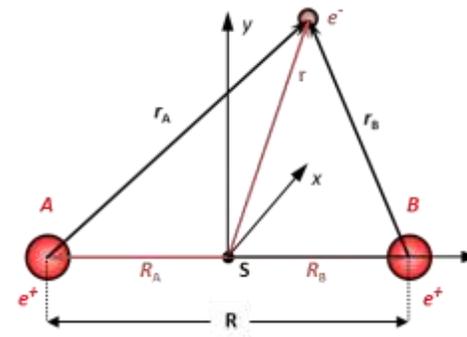
Zusammenfassung: Teil 7, 24.11.2020/1

• kovalente Bindung

- einfachstes Beispiel: **H₂⁺-Molekulation**

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_e^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{r_A} + \frac{1}{r_B} - \frac{1}{R} \right) \right] \Psi(\mathbf{r}, R) = E \Psi(\mathbf{r}, R)$$

Wechselwirkungspotenzial



- Lösungsansatz:

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

LCAO-Ansatz: Linear Combination of Atomic Orbitals

Atomorbitale

$$\Psi^s = \frac{1}{\sqrt{2 + 2S_{AB}}} (\phi_A + \phi_B)$$

$$\Psi^a = \frac{1}{\sqrt{2 - 2S_{AB}}} (\phi_A - \phi_B)$$

$$S_{AB} = \Re \int \phi_A^* \phi_B d^3r \quad (\text{Überlappintegral})$$

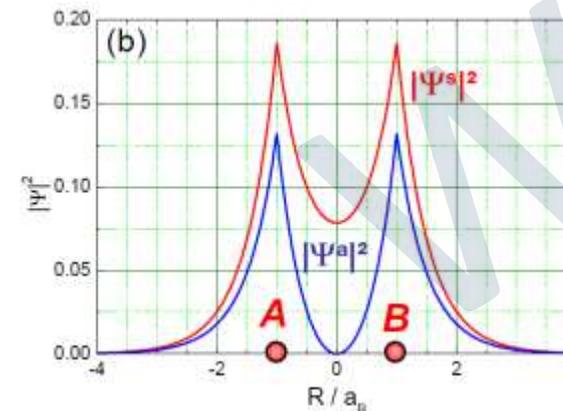
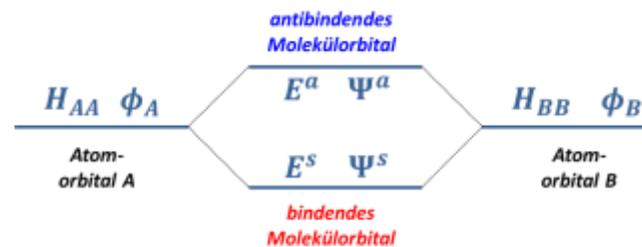
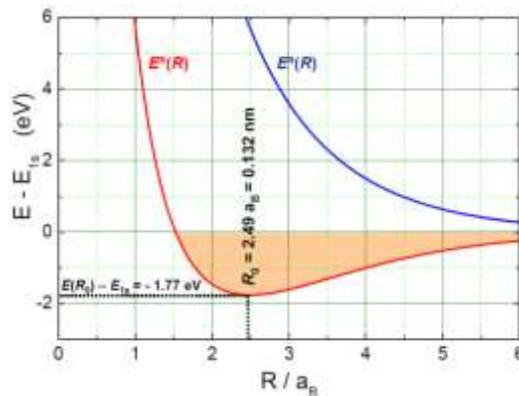
- Energiefunktionen

$$E^s(R) = \frac{H_{AA} + H_{AB}}{1 + S_{AB}}$$

$$E^a(R) = \frac{H_{AA} - H_{AB}}{1 - S_{AB}}$$

Coulombintegral (entsprechen klassischen Coulomb-Termen) Austauschintegral (ist rein qm Interferenzterm)

$$H_{AA} = H_{BB} = \int \phi_A^* \mathcal{H} \phi_A d^3r = \int \phi_B^* \mathcal{H} \phi_B d^3r \quad H_{AB} = H_{BA} = \int \phi_A^* \mathcal{H} \phi_B d^3r = \int \phi_B^* \mathcal{H} \phi_A d^3r$$



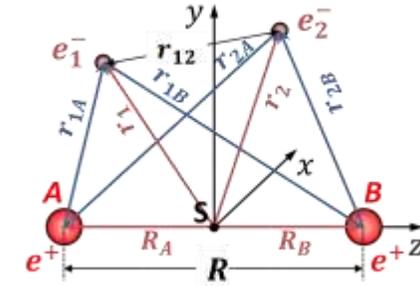
Zusammenfassung: Teil 7, 24.11.2020/2

• **kovalente Bindung**

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_1 \quad \mathcal{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} [\nabla_{e1}^2 + \nabla_{e2}^2] - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{r_{1A}} + \frac{1}{r_{2B}} \right)$$

- **H₂-Molekül:**

$$\mathcal{H}_1 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_{1B}} - \frac{1}{r_{2A}} \right)$$



(mit antisymmetrischer Spin-Funktion)

- **Molekülorbitalnäherung:**

$$\Psi^S(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \Psi^S(\mathbf{r}_1) \cdot \Psi^S(\mathbf{r}_2) \quad \text{Produkt von Molekülorbitalen}$$

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{s}_1, \mathbf{s}_2) = \Psi^S(\mathbf{r}_1) \cdot \Psi^S(\mathbf{r}_2) \cdot \chi^a$$

→ vernachlässigt WW zwischen beiden Elektronen

Einsetzen von $\Psi^S \rightarrow$

$$\Psi^S(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{2 + 2S_{AB}} [\phi_A(\mathbf{r}_1) + \phi_B(\mathbf{r}_1)] \cdot [\phi_A(\mathbf{r}_2) + \phi_B(\mathbf{r}_2)]$$

analog \rightarrow

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{s}_1, \mathbf{s}_2) = [\Psi^S(\mathbf{r}_1) \cdot \Psi^a(\mathbf{r}_2) - \Psi^S(\mathbf{r}_2) \cdot \Psi^a(\mathbf{r}_1)] \cdot \chi^s$$

(mit symmetrischer Spin-Funktion)

Einsetzen von $\Psi^S, \Psi^a \rightarrow$

$$\Psi^a(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{1 - S_{AB}^2}} [\phi_A(\mathbf{r}_2)\phi_B(\mathbf{r}_1) - \phi_A(\mathbf{r}_1)\phi_B(\mathbf{r}_2)]$$

- **Valenzbindungsnaherung:**
(Heitler-London)

$$\Psi_1 = c_1 \phi_A(\mathbf{r}_1) \cdot \phi_B(\mathbf{r}_2), \quad \Psi_2 = c_2 \phi_A(\mathbf{r}_2) \cdot \phi_B(\mathbf{r}_1)$$

Produkt von Atomorbitalen

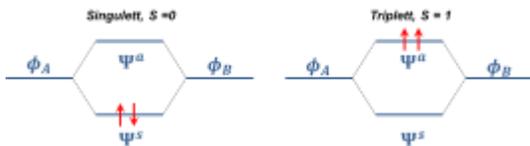
→ vernachlässigt gleichzeitige Anwesenheit beider El. an einem Kern

sym. oder antisym.
Gesamt-WF \Rightarrow

$$\Psi^{S,a}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \Psi_1 \pm \Psi_2 = c ([\phi_A(\mathbf{r}_1) \cdot \phi_B(\mathbf{r}_2)] \pm [\phi_A(\mathbf{r}_2) \cdot \phi_B(\mathbf{r}_1)])$$

Normierung \Rightarrow

$$\Psi^{S,a}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2 \pm 2S_{AB}}} [\phi_A(\mathbf{r}_1) \cdot \phi_B(\mathbf{r}_2)] \pm [\phi_A(\mathbf{r}_2) \cdot \phi_B(\mathbf{r}_1)]$$



$$E^S(R) = 2E_{1s} + \frac{V + A}{1 + S}$$

$$E^a(R) = 2E_{1s} + \frac{V - A}{1 - S}$$

$$\begin{aligned} V &= \iint d^3r_1 d^3r_2 \phi_A^*(\mathbf{r}_1)\phi_B^*(\mathbf{r}_2) \hat{H}_1 \phi_A(\mathbf{r}_1)\phi_B(\mathbf{r}_2) \\ &= \iint d^3r_1 d^3r_2 \phi_A^*(\mathbf{r}_2)\phi_B^*(\mathbf{r}_1) \hat{H}_1 \phi_A(\mathbf{r}_2)\phi_B(\mathbf{r}_1) \\ A &= \iint d^3r_1 d^3r_2 \phi_A^*(\mathbf{r}_1)\phi_B^*(\mathbf{r}_2) \hat{H}_1 \phi_A(\mathbf{r}_2)\phi_B(\mathbf{r}_1) \\ &= \iint d^3r_1 d^3r_2 \phi_A^*(\mathbf{r}_2)\phi_B^*(\mathbf{r}_1) \hat{H}_1 \phi_A(\mathbf{r}_1)\phi_B(\mathbf{r}_2) \end{aligned}$$

Coulomb-Integral

Austausch-Integral

• Hybridisierung

- Beimischung energetisch höher liegender Orbitale zur Optimierung der Bindungsenergie
- wichtig für Kohlenstoffchemie: sp, sp² und sp³-Hybridisierung

• metallische Bindung

- Valenzelektronen sind über ganzen Kristall verschmiert (delokalisierte Leitungselektronen)
- Bindungsenergie resultiert hauptsächlich aus der Reduktion der kinetischen Energie der Leitungselektronen

Modell: freie Leitungselektronen, die mit abgeschirmtem Coulomb-Potential der Ionenrümpfe wechselwirken

$$\left. \begin{array}{l} \text{kin. Energie: } E_{\text{kin}} \approx 2.21 \frac{\hbar^2}{2ma_B^2} \left(\frac{a_B}{r_A}\right)^2 \\ \text{pot. Energie: } E_{\text{pot}} \approx -\frac{9}{5} \frac{\hbar^2}{2ma_B^2} \left(\frac{a_B}{r_A}\right) \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{Minimum von } E_{\text{tot}} \text{ für} \\ r_{A,0} \approx 2.45 a_B \\ r_{A,0} \approx 1.3 \text{ \AA} \end{array}$$

Erweiterungen durch Berücksichtigung von e-e-Wechselwirkung:

- **Austauschenergie**
- **Korrelationsenergie**
- **Benutzung von Pseudo-Potenzial**

• Wasserstoffbrückenbindung

- ionische/kovalente Bindung von H-Atom mit zwei elektronegativen Partnern
- Bindung nur mit 2 Partnern, da H⁺-Ion sehr klein, kleine Bindungsenergie wegen geringer Zahl der Bindungspartner

• Atom- und Ionenradien

- Abschätzung von Gitterkonstanten und Kristallstrukturen durch Approximation mit Kugeln

