

Übungsaufgaben zur

Festkörperphysik I, WS 2010/2011**3. Bindungskräfte in Festkörpern****3.1 Bindungsenergien eines Neonkristalls mit bcc-, hcp- und fcc-Struktur**

Berechnen Sie das Verhältnis der Bindungsenergien von Neonkristallen mit einer bcc-, hcp- und fcc-Struktur mit Hilfe des Lennard–Jones–Potentials. Die Gittersummen für das bcc-Gitter ist mit $\alpha_{ij} = r_{ij}/R$ durch

$$A_{12} = \sum_{i,j \neq i} \alpha_{ij}^{-12} = 9.114; \quad A_6 = \sum_{i,j \neq i} \alpha_{ij}^{-6} = 12.253,$$

für das hcp-Gitter durch

$$A_{12} = \sum_{i,j \neq i} \alpha_{ij}^{-12} = 12.1323; \quad A_6 = \sum_{i,j \neq i} \alpha_{ij}^{-6} = 14.4549,$$

und für das fcc-Gitter durch

$$A_{12} = \sum_{i,j \neq i} \alpha_{ij}^{-12} = 12.1319; \quad A_6 = \sum_{i,j \neq i} \alpha_{ij}^{-6} = 14.4539.$$

gegeben. Welche Struktur erwartet man theoretisch für den Neonkristall? Experimentell stellt man fest, dass Neon in der fcc-Struktur kristallisiert. Vergleichen Sie dieses Ergebnis mit der theoretischen Vorhersage und diskutieren Sie eventuelle Abweichungen zwischen Theorie und Experiment. (Angaben zu Neon: $\sigma = 2.74 \text{ \AA}$, $B_0 = B(R_0) = 18.1 \times 10^8 \text{ N/m}^2$, $M = 3.35 \times 10^{-26} \text{ kg}$)

3.2 Ionenkristall aus identischen Atomen

Stellen Sie sich einen Kristall vor, der für seine Bindung die Coulomb-Anziehung zwischen dem negativen und positiven Ion des gleichen Atoms oder Moleküls R ausnutzt. Bei einigen organischen Molekülen tritt dies in der Tat auf, man findet aber keine Ionenkristalle R^+R^- , wenn R ein einzelnes Atom ist.

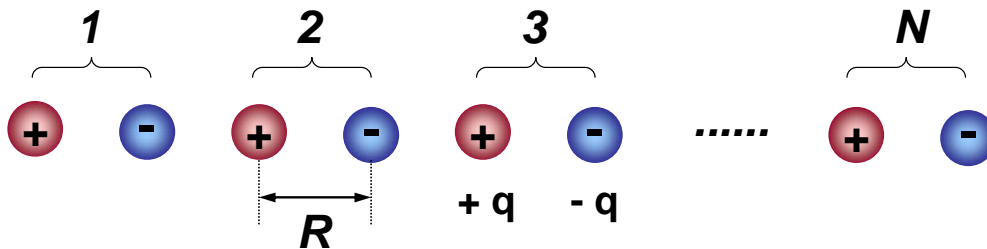
Berechnen Sie die Bindungsenergie eines fiktiven Na^+Na^- -Ionenkristalls, indem Sie annehmen, dass der Atomabstand in diesem Kristall demjenigen in metallischem Na ($R = 3.72 \text{ \AA}$) entspricht. Vergleichen Sie die erhaltene Bindungsenergie mit derjenigen von metallischem Natrium ($E_B = -1.13 \text{ eV}$ pro Atom).

Vergleichen Sie ferner die Stabilität des Na^+Na^- -Ionenkristalls mit derjenigen eines Na^+Cl^- -Ionenkristalls, wobei beide Kristalle in der fcc-Struktur vorliegen sollen.

Zahlenwerte: Die Ionisationsenergie von Na beträgt $I = 5.14 \text{ eV}$, die Elektronenaffinität etwa $A = 0.78 \text{ eV}$ für Na und $A = 3.61 \text{ eV}$ für Cl und die Madelung-Konstanten der fcc-Struktur ist $\alpha = 1.747565$. NaCl hat eine fcc-Struktur mit einer Gitterkonstante von $a = 5.6402 \text{ \AA}$.

3.3 Eindimensionaler Ionenkristall

Betrachten Sie eine Kette aus $2N$ Ionen mit der abwechselnden Ladung $\pm q$ und dem abstoßenden Potential A/R^n zwischen nächsten Nachbarn.



1. Berechnen Sie zunächst die Madelung-Konstante α für den unendlich ausgedehnten, eindimensionalen Ionenkristall.
2. Zeigen Sie, dass für den Gleichgewichtsabstand des unendlich ausgedehnten Kristalls folgendes gilt

$$U(R_0) = -2 \ln 2 \frac{Nq^2}{4\pi\epsilon_0 R_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right).$$

3. Betrachten Sie nun einen endlichen Kristall. Der Kristall soll zusammengedrückt werden, so dass $R_0 \rightarrow R_0 - \delta R$. Zeigen Sie, dass die Kompressionsarbeit in erster Näherung durch den Term $2Nk(\delta R)^2/2$ bestimmt ist, wobei für die Kraftkonstante k gilt $kR_0^2 = (n-1)\alpha q^2/8\pi\epsilon_0 R_0$. Benutzen Sie hierzu den vollständigen Ausdruck für $U(R)$.

Lösungen der Übungsaufgaben zur

Festkörperphysik I, WS 2010/2011**3. Bindungskräfte in Festkörpern****3.1 Bindungsenergien eines Neonkristalls mit bcc–, hcp– und fcc–Struktur**

Zur Bestimmung der Bindungsenergie gehen wir von der empirischen Form für das Lennard–Jones–Potential für die Paarwechselwirkung zweier Atome aus

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

Um die Bindungsenergie für den Kristall zu erhalten, müssen wir (unter Vernachlässigung der kinetischen Energie) über alle Atompaare im Kristall summieren. Für N Atome ($N/2$ Paare) ergibt sich (vgl. Vorlesung)

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

wobei

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

mit $k = 6, 12$ die angegebenen Gittersummen sind.

Im Gleichgewichtszustand muss natürlich gelten, dass $dU_{\text{tot}}(R)/dR = 0$, und somit:

$$\frac{dU_{\text{tot}}(R)}{dR} = 0 = -2N\epsilon \left[12 \cdot A_{12} \left(\frac{\sigma^{12}}{R^{13}} \right) - 6 \cdot A_6 \left(\frac{\sigma^6}{R^7} \right) \right]$$

Hieraus folgt der Gleichgewichtsatomabstand

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

und die Bindungsenergie

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

Setzen wir die Werte für die Gittersummen ein, so erhalten wir die Gleichgewichtsabstände

$$R_0 = \sigma \cdot \begin{cases} 1.06843826 & \text{bcc-Struktur} \\ 1.09017352 & \text{fcc-Struktur} \\ 1.09016694 & \text{hcp-Struktur} \end{cases}.$$

und die Energien

$$U_{\text{tot}}(R_0) = -N\epsilon \cdot \begin{cases} 8.23656 & \text{bcc-Struktur} \\ 8.61016 & \text{fcc-Struktur} \\ 8.61107 & \text{hcp-Struktur} \end{cases}.$$

Betrachten wir die Verhältnisse der drei Energien, so erhalten wir $\text{hcp} : \text{fcc} : \text{bcc} = 1 : 0.99989 : 0.95660$. Theoretisch sollte also die hcp-Struktur am stabilsten sein, wobei die Unterschiede zwischen hcp und fcc sehr klein sind. Die bcc-Struktur hat die kleinste Bindungsenergie, weshalb Edelgaskristalle nicht in dieser Struktur vorkommen sollten.

Im Experiment beobachtet man für die Edelgase fcc-Strukturen, obwohl die hcp-Struktur etwas stabiler sein sollte. Ferner beobachtet man einen größeren Gleichgewichtsabstand ($R_0 = 1.14\sigma$ für Neon), als den theoretisch erwarteten Wert von $R_0 = 1.09\sigma$. Die Ursache dafür sind Nullpunktsschwingungen der Atome. Nähern wir das Lennard-Jones-Potential in der Nähe von $R = R_0$ durch ein harmonisches Potential an, so ist die quantenmechanische Grundzustandsenergie für dieses Potential

$$E_0 = \frac{1}{2}\hbar\omega$$

Klassisch gilt für den harmonischen Oszillator

$$E_{\text{tot}} = E_{\text{kin}} + E_{\text{pot}}$$

Für die maximale Auslenkung ist $E_{\text{kin}} = 0$ und $E_{\text{pot}}(x_{\text{max}}) = \frac{1}{2}kx_{\text{max}}^2$. Hierbei ist k die Kraftkonstante, die über $k = M\omega^2$ mit der Atommasse M und der Schwingungsfrequenz ω zusammenhängt. Setzen wir $\frac{1}{2}kx_{\text{max}}^2$ gleich der Grundzustandsenergie des harmonischen Oszillators, so erhalten wir

$$x_{\text{max}}^2 = \frac{\hbar}{M\omega} = \frac{\hbar}{\sqrt{Mk}}$$

Nähern wir das Paarwechselwirkungspotential durch ein harmonisches Potential an, so kann man identifizieren

$$k = \frac{1}{N} \left\{ \frac{d^2U(R)}{dR^2} \right\}_{R=R_0} = \left\{ \frac{d^2u(R)}{dR^2} \right\}_{R=R_0}$$

Im Abschnitt *Vertiefungsthema: Bulk-Modul eines fcc-Gitters* der Festkörperphysik-Vorlesung, Seite 95, wird gezeigt, dass das Kompressionsmodul für das fcc-Gitter die Form

$$B_0 = \left\{ \frac{\sqrt{2}}{9} \frac{1}{R} \frac{d^2 u(R)}{dR^2} \right\}_{R=R_0}$$

hat. Mit $R_0 = 1.09\sigma$ können wir für Neon mit $\sigma = 2.74 \text{ \AA}$ und $B_0 = B(R_0) = 18.1 \times 10^8 \text{ N/m}^2$ die Kraftkonstante für Neon zu

$$k = \frac{9 \cdot 1.09\sigma}{\sqrt{2}} B(R_0) = 3.44 \text{ N/m}$$

abschätzen. Mit der Atommasse $M = 3.35 \times 10^{-26} \text{ kg}$ von Neon erhalten wir damit

$$\begin{aligned} x_{\max}^2 &= \frac{\hbar}{\sqrt{Mk}} = \frac{1.05459 \cdot 10^{-34} \frac{\text{kg} \cdot \text{m}^2}{\text{s}}}{\sqrt{3.35 \cdot 10^{-26} \text{ kg} \cdot 3.44 \frac{\text{kg} \cdot \text{m}}{\text{s}^2} \frac{1}{\text{m}}}} = 3.1065 \dots 10^{-22} \text{ m}^2 \\ x_{\max} &= 1.7625 \dots 10^{-11} \text{ m} \end{aligned}$$

und somit $x_{\max} = 0.176 \text{ \AA}$. Nehmen wir an, dass der Abstand zweier Neonatome etwa dem zweifachen Atomradius von Neon (0.71 \AA) entspricht, so sehen wir, dass x_{\max} mehr als 10% des Atomabstandes entspricht und damit einen beträchtlichen Einfluss hat.

3.2 Ionenkristall aus identischen Atomen

Bei der Bildung des Na^+Na^- -Ionenkristalls müssen wir folgende chemischen Reaktionen betrachten (vgl. Vorlesung):



Wir müssen jetzt noch die Madelung-Energie E_{Mad} abschätzen. Sie ist pro Ionenpaar gegeben durch

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

gegeben. Vernachlässigen wir den abstoßenden Beitrag $Z_{NN} \lambda e^{-R/\rho}$ und setzen für R den Atomabstand in metallischem Na ($R = 3.72 \text{ \AA}$) ein, so erhalten wir mit $\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12} \text{ As/Vm}$ und $q = 1.6 \times 10^{-19} \text{ As}$

$$\tilde{U} = -1.08 \times 10^{-18} \text{ J} = -6.75 \text{ eV}$$

Die Bindungsenergie folgt aus der Energiebilanz (vgl. Vorlesung)

$$\begin{aligned} E_B &= E_{\text{Mad}} - A + I \\ &= (-6.75 - 0.78 + 5.14) \text{ eV} = -2.39 \text{ eV} . \end{aligned}$$

Diese Bindungsenergie bezieht sich auf ein Ionenpaar. Die Bindungsenergie pro Na-Atom beträgt nur die Hälfte, also etwa -1.2 eV . Das in der Wirklichkeit realisierte Na-Metall hat eine

Bindungsenergie von -1.13 eV pro Na-Atom, also etwas weniger. Allerdings haben wir ja den abstoßenden Beitrag ($Z_{NN}\lambda e^{-R/\rho}$) in der potentiellen Energie des Ionenkristalls vernachlässigt, der durchaus etwa 10% des attraktiven Beitrags ausmachen kann. Deshalb ist insgesamt die Bindungsenergie des fiktiven Ionenkristalls kleiner als diejenige des Na-Metalls.

Vergleichen wir die Bindungsenergie des Na^+Na^- -Ionenkristalls mit derjenigen eines Na^+Cl^- -Ionenkristalls, so erhalten wir für Letzteren (bei gleicher Madelung-Energie) eine wesentlich höhere Bindungsenergie aufgrund der hohen Elektronenaffinität von Cl (3.61 eV für Cl im Vergleich zu 0.78 eV für Na). Deshalb dominiert in NaCl die ionische Bindung und nicht die metallische wie in elementarem Natrium.

3.3 Eindimensionaler Ionenkristall

1. Der Coulomb-Anteil des Wechselwirkungs-Potentials in der linearen Kette lautet für N Paare ($2N$ Atome) (vgl. Vorlesung)

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

Die Madelung-Konstante ist im Fall der unendlich ausgedehnten Kette gegeben durch

$$\begin{aligned} \alpha &= \sum_{i,j \neq i} \frac{\pm 1}{\alpha_{ij}} = \sum_{i,j \neq i} \frac{\pm R}{r_{ij}} \\ &= 2 \left[\frac{R}{R} - \frac{R}{2R} + \frac{R}{3R} - \frac{R}{4R} + \frac{R}{5R} - \frac{R}{6R} + \dots \right] \\ &= 2 \left[\frac{1}{1} - \frac{1}{2} + \frac{1}{3} - \frac{1}{4} + \frac{1}{5} - \frac{1}{6} + \dots \right] \end{aligned}$$

Der Faktor zwei resultiert dabei aus der Tatsache, dass jeweils zwei Ionen (links und rechts) im gleichen Abstand vorhanden sind. Um die Summe auszuwerten, benutzen wir die Reihenentwicklung

$$\begin{aligned} \ln(1+x) &= x - \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{3} - \frac{x^4}{4} + \frac{x^5}{5} - \dots \\ \ln 2 &= 1 - \frac{1}{2} + \frac{1}{3} - \frac{1}{4} + \frac{1}{5} - \frac{1}{6} + \dots \end{aligned}$$

Wir sehen sofort, dass die Madelung-Konstante der eindimensionalen Kette gerade $\alpha = 2 \ln 2$ ist.

2. Laut Voraussetzung ist der abstoßende Teil des WW-Potentials für N Atompaare ($2N$ Atome) von der Form:

$$U^{\text{abst}}(R) = N \frac{A}{R^n}$$

mit ganzzahligem n . Dies führt zum Gesamtpotential

$$U(R) = N \left\{ \frac{A}{R^n} - \frac{\alpha q^2}{4\pi\epsilon_0 R} \right\}$$

Der Gleichgewichts-Atomabstand R_0 lässt sich aus der Bedingung

$$\frac{dU(R)}{dR} = N \left\{ -\frac{nA}{R^{n+1}} + \frac{\alpha q^2}{4\pi\epsilon_0 R^2} \right\} = 0$$

berechnen. Es ergibt sich sofort

$$R_0^n = \frac{4\pi\epsilon_0 R_0 n A}{\alpha q^2} \leftrightarrow \frac{1}{R_0^n} = \frac{\alpha q^2}{4\pi\epsilon_0 R_0 n A}$$

Setzt man dies in den Ausdruck für U ein, so erhält man

$$U(R_0) = -N \frac{\alpha q^2}{4\pi\epsilon_0 R_0} \left(1 - \frac{1}{n} \right) \quad \text{q.e.d.}$$

3. Im Folgenden gehen wir davon aus, dass die endliche lineare Kette aus N entgegengesetzt geladenen Atompaaren leicht komprimiert wird, sodass der Atomabstand sich auf

$$R = R_0 - \delta R$$

d. h. um δR verringert. Um die bei diesem Kompressionsvorgang auftretende Arbeit zu berechnen, führen wir eine Taylor-Entwicklung des allgemeinen Ausdrucks für $U(R) = 2Nu(R)$ (hier ist $u(R)$ die auf ein Atom bezogene Gesamtenergie) um die Gleichgewichts-Lage $R = R_0$ durch:

$$u(R) = u(R_0) - \frac{1}{1!} \underbrace{\left\{ \frac{du(R)}{dR} \right\}_{R=R_0}}_{=0} \delta R + \frac{1}{2!} \underbrace{\left\{ \frac{d^2u(R)}{dR^2} \right\}_{R=R_0}}_{\equiv k} (\delta R)^2 - \dots$$

$$k = \left\{ \frac{d^2u(R)}{dR^2} \right\}_{R=R_0}$$

Im Einzelnen findet man

$$\begin{aligned} \frac{du(R)}{dR} &= \frac{1}{2} \left\{ -\frac{nA}{R^{n+1}} + \frac{\alpha q^2}{4\pi\epsilon_0 R^2} \right\} \\ \frac{d^2u(R)}{dR^2} &= \frac{1}{2} \left\{ \frac{n(n+1)A}{R^{n+2}} - \frac{2\alpha q^2}{4\pi\epsilon_0 R^3} \right\} \\ &= \frac{1}{2R^2} \left\{ \frac{n(n+1)A}{R^n} - \frac{2\alpha q^2}{4\pi\epsilon_0 R} \right\} \end{aligned}$$

Benutzt man nun

$$\frac{1}{R_0^n} = \frac{\alpha q^2}{4\pi\epsilon_0 R_0 n A}$$

so erhält man

$$k = \left\{ \frac{d^2u(R)}{dR^2} \right\}_{R=R_0} = \frac{1}{2R_0^2} \frac{\alpha q^2}{4\pi\epsilon_0 R_0} (n-1) \quad \text{q.e.d.}$$

Unter Vernachlässigung der höheren Terme in der Taylorentwicklung von $U(R)$ bestimmt dieser Term dann die Energie, die notwendig ist, um die Kette soweit zusammenzudrücken, dass der Gitterabstand auf $R = R_0 - \delta R$ verkürzt wird.