

Übungsaufgaben zur

Festkörperphysik I, WS 2010/2011**3 Bindungskräfte in Festkörpern****3.4 sp^2 -Hybridisierung**

Graphit besteht aus Kohlenstoffschichten, wobei die Bindungen innerhalb der Schichten wesentlich stärker sind als die Bindungen zwischen den Schichten. Die Kohlenstoffatome jeder Schicht (xy -Ebene) besetzen die Ecken regelmäßiger Sechsecke. Jedes Kohlenstoffatom besitzt also eine dreizählige Symmetrie bezüglich der z -Achse.

Durch Linearkombination der drei konventionellen Orbitale (a_B : Bohrscher Radius)

$$\begin{aligned} |\phi_{2s}\rangle &= \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(2 - \frac{r}{a_B} \right) e^{-\frac{r}{2a_B}} \\ |\phi_{2p_x}\rangle &= \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \frac{r}{a_B} e^{-\frac{r}{2a_B}} \sin \vartheta \cos \varphi \\ |\phi_{2p_y}\rangle &= \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \frac{r}{a_B} e^{-\frac{r}{2a_B}} \sin \vartheta \sin \varphi \end{aligned}$$

lassen sich symmetrieadaptierte Bindungorbitale bilden. Dies bezeichnet man als sp^2 -Hybridisierung (r , ϑ und φ sind Kugelkoordinaten, wobei $\vartheta = 0$ die z -Achse ist).

Die Bindungorbitale müssen normiert und zueinander orthogonal sein. Symmetrieadaption bedeutet dann, dass die Konfiguration eine dreizählige Symmetrie besitzt, also eine Drehung um 120° nichts verändert.

Diskutieren Sie die folgenden Fragen: Sind die angegebenen Orbitale schon normiert und orthogonalisiert? Wählen Sie ein Hybrid-Bindung orbital ($|\Phi_1\rangle$) so, dass es spiegelsymmetrisch zur xz -Ebene ist und geben sie die explizite Form der drei sp^2 -Hybrid-Orbitale $|\Phi_i\rangle$, $i = 1, 2, 3$ an. Skizzieren Sie den Querschnitt der Orbitale $|\Phi_i\rangle$ in der xy -Ebene.

3.5 Schwingungen in zweiatomigen Molekülen

Berechnen Sie die Schwingungsfrequenz eines zweiatomigen Argonmoleküls in harmonischer Näherung. Die Bindungsenergie als Funktion des Abstands R der Atome ist:

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

wobei $\epsilon = 1.67 \times 10^{-21}$ J und $\sigma = 0.34$ nm. Die Atommasse m von Ar beträgt 40 amu mit $1 \text{ amu} = 1.66 \times 10^{-27}$ kg.

5 Dynamik des Kristallgitters

5.1 Lineare monoatomare Kette (1)

Gegeben sei eine lineare, quasi-elastische Kette aus Atomen der Masse $M = 200$ amu. Der Abstand zwischen benachbarten Atomen sei $a = 4 \text{ \AA}$. Wechselwirkung herrsche nur zwischen den nächsten Nachbarn.

1. Die Schallgeschwindigkeit sei $v_s = 4000$ m/s. Wie groß ist die Kopplungskonstante C zwischen benachbarten Atomen?
2. Wie groß ist die maximale Frequenz einer ungedämpften Welle?
3. Skizzieren Sie die Auslenkung einiger Atome für eine Welle mit $q = \frac{\pi}{a}$ und für eine Welle mit $q = \frac{\pi}{2a}$, jeweils für $\omega t = 0$ und $\omega t = \frac{\pi}{2}$.

Lösungen der Übungsaufgaben zur

Festkörperphysik I, WS 2010/2011

3 Bindungskräfte in Festkörpern

3.4 sp^2 -Hybridisierung

Die angegebenen Orbitale sind zwar orthogonal aber noch nicht normiert. Es fehlt ein Faktor $1/a_B^{3/2}$. Außerdem handelt es sich um die Orbitale für Kernladungszahl $Z = 1$. Die richtigen Orbitale lauten:

$$\begin{aligned} |\phi_{2s}\rangle &= \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_B}\right)^{3/2} \left(2 - \frac{Zr}{a_B}\right) e^{-Zr/2a_B} \\ |\phi_{2p_x}\rangle &= \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_B}\right)^{3/2} \frac{Zr}{a_B} e^{-Zr/2a_B} \sin\vartheta \cos\varphi \\ |\phi_{2p_y}\rangle &= \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_B}\right)^{3/2} \frac{Zr}{a_B} e^{-Zr/2a_B} \sin\vartheta \sin\varphi \end{aligned}$$

Das erste sp^2 -Hybrid-Orbital $|\Phi_1\rangle$ lässt sich wie folgt als Linearkombination aus den Atomorbitalen darstellen:

$$|\Phi_1\rangle = a_1|\phi_{2s}\rangle + a_2|\phi_{2p_x}\rangle + a_3|\phi_{2p_y}\rangle$$

Da die beiden weiteren sp^2 -Hybrid-Orbitale vom ersten um die Winkel $\alpha = 2\pi/3$ und $\alpha = -2\pi/3$ gedreht sind, untersuchen wir zunächst eine allgemeine Drehung der $2p$ -Orbitale um die z -Achse, die durch die Drehmatrix $\mathbf{R}(\alpha)$ vermittelt wird:

$$\mathbf{R}(\alpha) = \begin{pmatrix} \cos\alpha & -\sin\alpha & 0 \\ \sin\alpha & \cos\alpha & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Man beachte, dass $\mathbf{R}(\alpha)$ für $\alpha > 0$ eine Drehung im *Gegenuhreigersinn* vermittelt. Wir benötigen für unsere Zwecke die Spezialfälle

$$\mathbf{R}\left(\frac{2\pi}{3}\right) = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} ; \quad \mathbf{R}\left(-\frac{2\pi}{3}\right) = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Nun sei $|\Phi_{2p}\rangle$ der aus den drei $2p$ -Zuständen gebildete Vektor

$$|\Phi_{2p}\rangle = \begin{pmatrix} |\phi_{2p_x}\rangle \\ |\phi_{2p_y}\rangle \\ |\phi_{2p_z}\rangle \end{pmatrix}$$

mit der Eigenschaft

$$\begin{aligned} \mathbf{R}\left(\frac{2\pi}{3}\right) \cdot |\Phi_{2p}\rangle &= \begin{pmatrix} -\frac{1}{2}|\Phi_{2p_x}\rangle - \frac{\sqrt{3}}{2}|\Phi_{2p_y}\rangle \\ \frac{\sqrt{3}}{2}|\Phi_{2p_x}\rangle - \frac{1}{2}|\Phi_{2p_y}\rangle \\ |\Phi_{2p_z}\rangle \end{pmatrix} \\ \mathbf{R}\left(-\frac{2\pi}{3}\right) \cdot |\Phi_{2p}\rangle &= \begin{pmatrix} -\frac{1}{2}|\Phi_{2p_x}\rangle + \frac{\sqrt{3}}{2}|\Phi_{2p_y}\rangle \\ -\frac{\sqrt{3}}{2}|\Phi_{2p_x}\rangle - \frac{1}{2}|\Phi_{2p_y}\rangle \\ |\Phi_{2p_z}\rangle \end{pmatrix} \end{aligned}$$

Dann lassen sich die beiden weiteren sp^2 -Hybridzustände $|\Phi_2\rangle$ und $|\Phi_3\rangle$ in der Form

$$\begin{aligned} |\Phi_2\rangle &= a_1|\Phi_{2s}\rangle + a_2 \left\{ \mathbf{R}\left(\frac{2\pi}{3}\right) \cdot |\Phi_{2p}\rangle \right\}_x + a_3 \left\{ \mathbf{R}\left(\frac{2\pi}{3}\right) \cdot |\Phi_{2p}\rangle \right\}_y \\ |\Phi_3\rangle &= a_1|\Phi_{2s}\rangle + a_2 \left\{ \mathbf{R}\left(-\frac{2\pi}{3}\right) \cdot |\Phi_{2p}\rangle \right\}_x + a_3 \left\{ \mathbf{R}\left(-\frac{2\pi}{3}\right) \cdot |\Phi_{2p}\rangle \right\}_y \end{aligned}$$

ansetzen. Die Koeffizienten $a_i, i = 1, 2, 3$ der Linearkombinationen lassen sich nun aus den Orthonormalitätsrelationen für die Zustände $|\Phi_1\rangle$, $|\Phi_2\rangle$ und $|\Phi_3\rangle$ bestimmen. Im Einzelnen ergibt sich:

$$\begin{aligned} \langle \Phi_i | \Phi_i \rangle &= 1 \rightarrow a_1^2 + a_2^2 + a_3^2 = 1 \quad i = 1, 2, 3 \\ \langle \Phi_i | \Phi_j \rangle &= 0 \rightarrow a_1^2 - \frac{a_2^2}{2} - \frac{a_3^2}{2} = 0 \quad i \neq j \end{aligned}$$

Es folgt sofort

$$\begin{aligned} a_3 &= 0 \\ a_1^2 + a_2^2 &= 1 \quad \text{und} \quad a_1^2 - \frac{a_2^2}{2} = 0 \rightarrow a_1 = \frac{1}{\sqrt{3}} \quad ; \quad a_2 = \sqrt{\frac{2}{3}} \end{aligned}$$

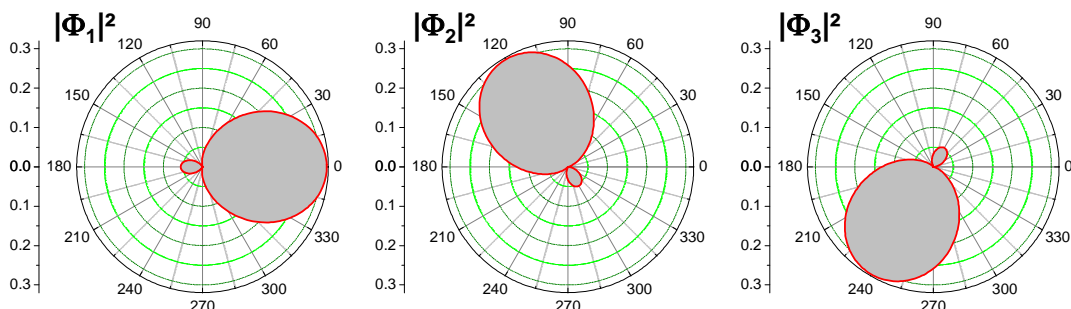
Die Tatsache, dass der Koeffizient $a_3 = 0$ verschwindet, folgt auch aus der Beobachtung, dass ein Hybrid-Bindungsorbital spiegelsymmetrisch zur xz -Ebene sein muss. Dies ist gerade für das Orbital $|\Phi_1\rangle$ der Fall. Wenn wir dieses Orbital als Linearkombination $|\Phi_1\rangle = a_1|\phi_{2s}\rangle + a_2|\phi_{2p_x}\rangle + a_3|\phi_{2p_y}\rangle$, darstellen, dann muss a_3 gleich Null sein, da $|\phi_{2p_y}\rangle$ bei einer Spiegelung an der xz -Ebene das Vorzeichen wechselt.

Beim Ausrechnen ist zu beachten, dass die Ausgangsbasis (Kugelflächenfunktionen) schon orthogonal und normalisiert ist, also z. B. $\langle \phi_{2s} | \phi_{2s} \rangle = 1$ und $\langle \phi_{2s} | \phi_{2p_x} \rangle = 0$.

Nun können wir die drei sp^2 -Hybridorbitale als Linearkombination der Ausgangsbasis

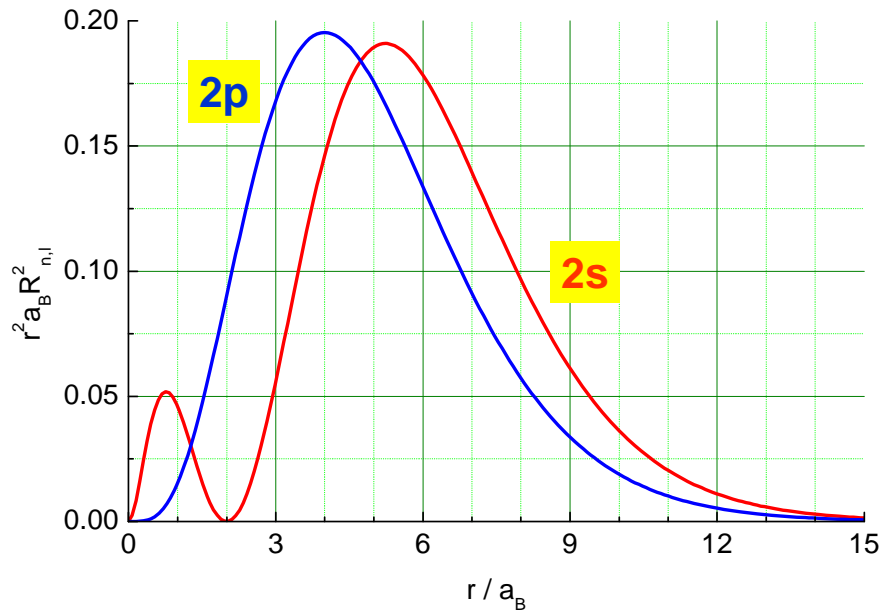
vollständig wie folgt beschreiben:

$$\begin{aligned}
 |\Phi_1\rangle &= \frac{1}{\sqrt{3}} \left(|\phi_{2s}\rangle + \sqrt{2}|\phi_{2p_x}\rangle \right) \\
 |\Phi_2\rangle &= \frac{1}{\sqrt{3}} \left(|\phi_{2s}\rangle - \frac{1}{\sqrt{2}}|\phi_{2p_x}\rangle - \sqrt{\frac{3}{2}}|\phi_{2p_y}\rangle \right) \\
 |\Phi_3\rangle &= \frac{1}{\sqrt{3}} \left(|\phi_{2s}\rangle - \frac{1}{\sqrt{2}}|\phi_{2p_x}\rangle + \sqrt{\frac{3}{2}}|\phi_{2p_y}\rangle \right).
 \end{aligned}$$



Der Abbildung, in der $|\Phi|^2$ in einer Polardarstellung gezeigt ist ($\varphi = 0$ entspricht der x -Achse), kann die geometrischen Vorstellungen für die Orbitale entnommen werden. Es ist intuitiv klar, dass die drei Hybridorbitale zu einer zweidimensionalen Bindungsstruktur führen, wie sie z.B. bei Graphit vorliegt. Das Φ_{2p_z} -Orbital wird bei der sp^2 -Hybridisierung nicht gebraucht. Dies ist bei Verbindungen wie z.B. CH_4 anders. Hier geht das Kohlenstoffatom anstelle von drei jetzt vier Bindungen ein. Die hierfür geeignete Hybridisierung ist die sp^3 -Hybridisierung.

Allgemeine Bemerkung: Die Funktionen ϕ bilden eine Basis für alle möglichen Zustände. Zur Beschreibung der Hybridisierung benutzt man eine geeignete neue Basis, in der die alten Basiszustände gemischt werden. Das Absolutquadrat der Wellenfunktion, $|\phi|^2$, können wir als Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen interpretieren. Der Zustand ϕ_{2s} hat z. B. im Unterschied zum Zustand ϕ_{1s} zwei Maxima und eine echte Nullstelle beim radialen Abstand des doppelten Bohrschen Radius a_B . In der Abbildung ist die radiale Aufenthaltswahrscheinlichkeit pro Kugeloberfläche, also $4\pi r^2 |\phi|^2$, für das $2s$ - und das $2p$ -Orbital gezeigt.



3.5 Schwingungen in zweiatomigen Molekülen

Wir werden die Aufgabe lösen, indem wir den Ausdruck für das Paarwechselwirkungspotential $U(R)$ der Van der Waals Wechselwirkung zwischen den beiden Ar-Atomen um die Gleichgewichtslage R_0 in eine Taylor-Reihe entwickeln. Den erhaltenen Ausdruck vergleichen wir dann mit der Energie eines harmonischen Oszillators oder klassisch mit der einer ausgelenkten Feder nach dem Hooke'schen Gesetz. Brechen wir die Taylor-Entwicklung nach dem in der Auslenkung quadratischen Term ab, so erhalten wir die so genannte harmonische Näherung. Diese Näherung ist immer dann gut, wenn wir nur kleine Auslenkungen aus der Ruhelage betrachten. Für größere Auslenkungen müssen wir anharmonische Effekte berücksichtigen.

Die allgemeine Form des Wechselwirkungspotentials lautet (vgl. Vorlesung)

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

Zur Erinnerung wiederholen wir hier nochmals die Berechnung des Gleichgewichtsabstands R_0 . Aus der Bedingung

$$\frac{dU(R)}{dR} = 4\epsilon \left\{ -\frac{12}{R} \left(\frac{\sigma}{R} \right)^{12} + \frac{6}{R} \left(\frac{\sigma}{R} \right)^6 \right\} = 0$$

folgt sofort

$$R_0 = 2^{\frac{1}{6}} \sigma \leftrightarrow \left(\frac{\sigma}{R} \right)^6 = \frac{1}{2} \leftrightarrow \left(\frac{\sigma}{R} \right)^{12} = \frac{1}{4}$$

Wir wollen nun Schwingungen der Ar-Atome des Ar-Moleküls um ihre Ruhelage betrachten. Hierzu setzen wir

$$R = R_0 + \delta R$$

und führen eine Taylor-Entwicklung von $U(R)$ um die Gleichgewichtslage $R = R_0$ durch

$$\begin{aligned} U(R) &= \underbrace{U(R_0)}_{=U_0} + \underbrace{\frac{1}{1!} \left\{ \frac{dU(R)}{dR} \right\}_{R_0}}_{=0} \delta R + \underbrace{\frac{1}{2!} \left\{ \frac{d^2U(R)}{dR^2} \right\}_{R_0}}_{=k} (\delta R)^2 + \dots \\ &= U_0 + \frac{1}{2!} k (\delta R)^2 + \dots \quad ; \quad k = \left\{ \frac{d^2U(R)}{dR^2} \right\}_{R_0} \end{aligned}$$

Hier können wir die Größe $k = m\omega^2$ als Federkonstante der Molekül-Schwingung auffassen. Die Berechnung von k ist einfach:

$$\begin{aligned} \frac{dU(R)}{dR} &= 4\epsilon \left\{ -12 \left(\frac{\sigma^{12}}{R^{13}} \right) + 6 \left(\frac{\sigma^6}{R^7} \right) \right\} \\ \frac{d^2U(R)}{dR^2} &= 4\epsilon \left\{ 12 \cdot 13 \left(\frac{\sigma^{12}}{R^{14}} \right) - 6 \cdot 7 \left(\frac{\sigma^6}{R^8} \right) \right\} \\ &= \frac{4\epsilon}{R^2} \left\{ 12 \cdot 13 \left(\frac{\sigma}{R} \right)^{12} - 6 \cdot 7 \left(\frac{\sigma}{R} \right)^6 \right\} \\ k = \left\{ \frac{d^2U(R)}{dR^2} \right\}_{R_0} &= \frac{4\epsilon}{R^2} \left\{ \frac{12 \cdot 13}{4} - \frac{6 \cdot 7}{2} \right\} = \frac{72\epsilon}{R_0^2} = \underbrace{\frac{72}{2^{\frac{1}{3}}}}_{57.146\dots} \frac{\epsilon}{\sigma^2} \end{aligned}$$

Wegen des Zusammenhangs $k = m\omega^2$ (vgl. Übungsblatt 5, Aufgabe 3.1) erhält man für die Schwingungsfrequenz ω

$$\omega^2 = \frac{k}{m} = \frac{72\epsilon}{mR_0^2} = \underbrace{\frac{72}{2^{\frac{1}{3}}}}_{57.146\dots} \frac{\epsilon}{m\sigma^2}$$

Setzen wir die angegebenen Zahlenwerte ein, so erhalten wir:

$$\omega^2 = 57.146 \frac{\epsilon}{m\sigma^2} = 57.146 \frac{1.67 \times 10^{-21} \text{ J}}{6.64 \times 10^{-26} \text{ kg} \cdot (0.34)^2 \times 10^{-18} \text{ m}^2} \approx 2.17 \times 10^{23} \frac{1}{\text{s}^2}.$$

Für ω erhalten wir also $\omega \simeq 4.6 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$, d.h. Schwingungsfrequenzen fast im THz-Bereich und Schwingungsperioden $T = 2\pi/\omega \simeq 13.5 \text{ ps}$.

5 Dynamik des Kristallgitters

5.1 Lineare monoatomare Kette (1)

1. Wir gehen aus von der Dispersionsrelation

$$\omega^2(q) = \frac{4C}{M} \sin^2 \frac{qa}{2} \quad \leftrightarrow \quad \omega(q) = 2\sqrt{\frac{C}{M}} \left| \sin \frac{qa}{2} \right|$$

für eine eindimensionale Kette von Atomen. Die Schallgeschwindigkeit ist

$$v_s = \left\{ \frac{\partial \omega(q)}{\partial q} \right\}_{q \rightarrow 0} = \left\{ 2\sqrt{\frac{C}{M}} \frac{a}{2} \cos \frac{qa}{2} \right\}_{q \rightarrow 0} = a\sqrt{\frac{C}{M}}$$

Auflösen nach C ergibt

$$C = \frac{M v_s^2}{a^2}$$

Einsetzen der angegebenen Werte für die Atommasse ($M = 200 \cdot 1.66 \times 10^{-27} = 3.32 \times 10^{-25}$ kg) und die Schallgeschwindigkeit ($v_s = 4000$ m/s) liefert $C \simeq 33.2$ kg/s² (N/m).

2. In der Dispersionsrelation

$$\omega(q) = 2\sqrt{\frac{C}{M}} \left| \sin \frac{qa}{2} \right| \leq \omega_{\max} = 2\sqrt{\frac{C}{M}}$$

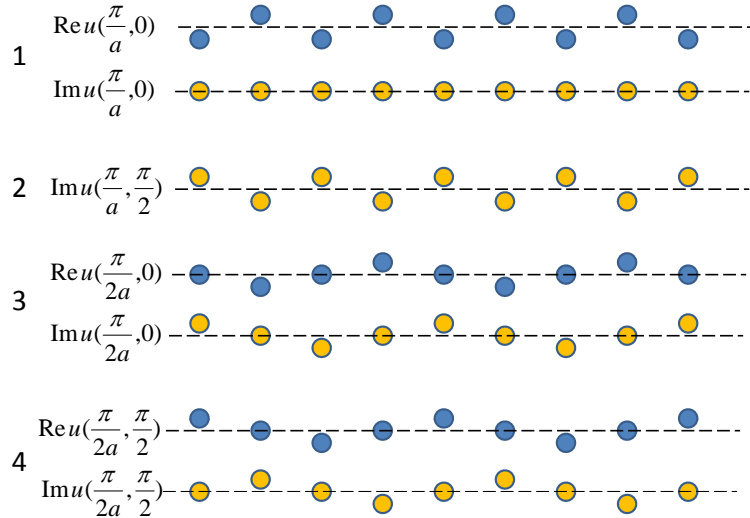
kann der Sinus höchstens 1 werden. Der Zahlenwert ist $\omega_{\max} \simeq 2 \times 10^{13}$ 1/s (etwa 20 THz).

3. Die Lösungen der Bewegungsgleichungen für die eindimensionale Kette sind von der Form

$$u_n(t) = u_0 e^{i(qna - \omega t)}$$

Die Auslenkung ergibt sich nun als Real- oder Imaginärteil dieser Wellenfunktion.

- $q = \frac{\pi}{a}, \omega t = 0$: $u_n \propto e^{in\pi} = (-1)^n$.
- $q = \frac{\pi}{a}, \omega t = \frac{\pi}{2}$: $u_n \propto e^{in\pi - i\frac{\pi}{2}} = -i(-1)^n$
- $q = \frac{\pi}{2a}, \omega t = 0$: $u_n \propto e^{i\frac{n}{2}\pi} = i^n$.
- $q = \frac{\pi}{2a}, \omega t = \frac{\pi}{2}$: $u_n \propto e^{i(n-1)\frac{\pi}{2}} = (-i)i^n$.



Der Unterschied zwischen Real- und Imaginärteil ist eine Phasenverschiebung um $\pm 90^\circ$. Im Fall 1 bedeutet das identische Verschwinden des Imaginärteils für all n , dass bei dieser Phasenlage alle Atome in Ruhe sind. Im Fall 2 sind die Verhältnisse genau umgekehrt. Am BZ-Rand schwingen die Atome gegenphasig. In der Mitte der BZ schwingen die übernächsten Atome gegenphasig. Im BZ-Zentrum haben alle die gleich Phasenlage.