

Bindungs- oder Kohäsions- oder Kristallenergie

Anziehung $e^- - Z^+$; Abstoßung $e^- - e^-$ $Z^+ - Z^+$

$$E_B = E(\text{Kristall}) - E(\text{separierte Atome/Moleküle})$$

Klassifikation nach Bindungsart

Ionische Kristalle

Kovalente Kristalle

Metallische Kristalle

Molekülkristall

Material	E_{Koh} in eV/Atom bei 0 K	T_m in K	
Ne	0.02	24.6	
Ar	0.08	83.8	
Kr	0.12	116.2	
C	7.37	4100 (Graphit)	
Si	4.63	1687	van der Waals
Ge	3.87	1211	kovalent
Na	1.11	371	metallisch
K	0.93	336	# der Elektronen
Fe	4.28	1811	d & f teils kovalent
Co	4.39	1770	vdW-WW bei großen Z
Ni	4.44	1726	ionisch
Ta	8.10	3293	
W	8.90	3695	
Re	8.03	3430	
Os	8.17	3300	
NaCl	7.9*	1076	

van der Waals Kristalle, Molekülkristalle

Edelgase, organische Moleküle

geschlossene Schalen – hohe E_{ion} (Ar: 16 eV, Ne: 21eV)

Atome nahezu unverändert

Wechselwirkung:

unpolar: Londonkraft

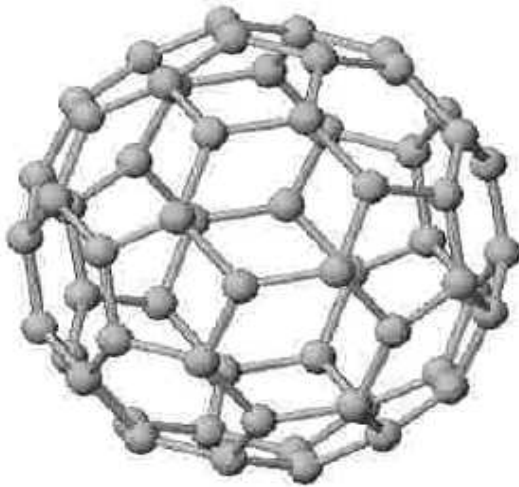
polar: elektrostatische WW, t. B. via H-Brücken

Niedriger Schmelzpunkt / Sublimationstemperatur

Isolatoren, Diamagneten

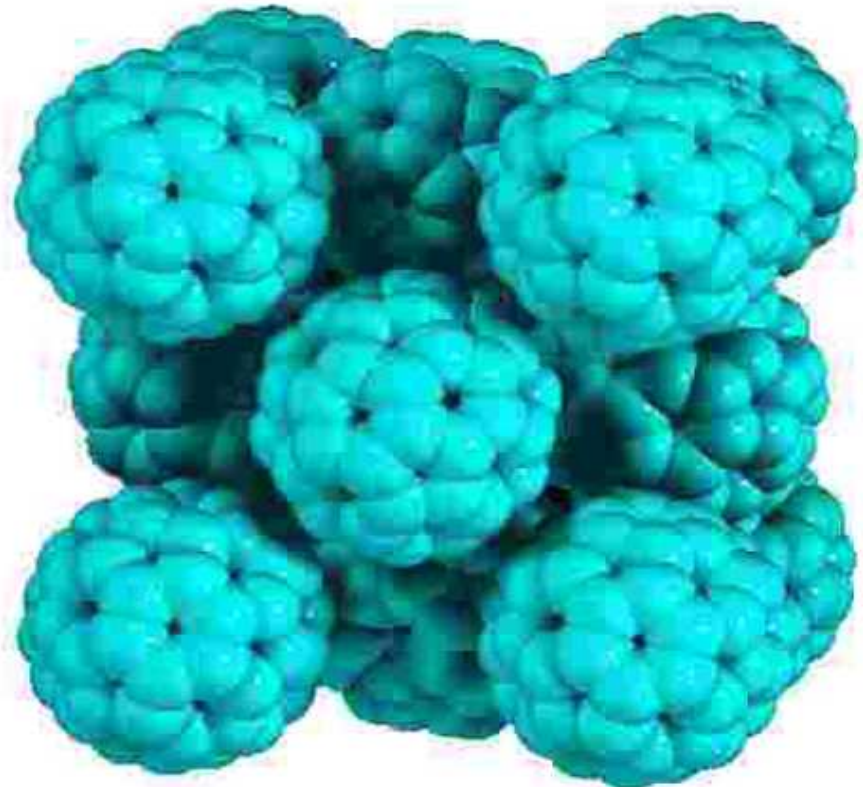
Kristallstruktur: kubisch flächen- oder raumzentriert

Beispiel für einen Molekülfestkörper: C_{60}



- C_{60} Buckminsterfullerenen
- intramolekulare Bindungen: sp^2
- Supraleitung unterhalb von 33K

FCC



Non-polar: London dispersion force

interaction of fluctuating dipoles (due to electronic motion)

$$E_{\text{disp}} = - \left(\frac{3}{16} \pi \epsilon_0 \right) h\omega_0 \alpha^2 / R^6$$

$h\omega_0$ average electronic excitation energy
 α electronic polarisability

- dispersion force is non-directional
- falls off rapidly in R....

⇒ close packing

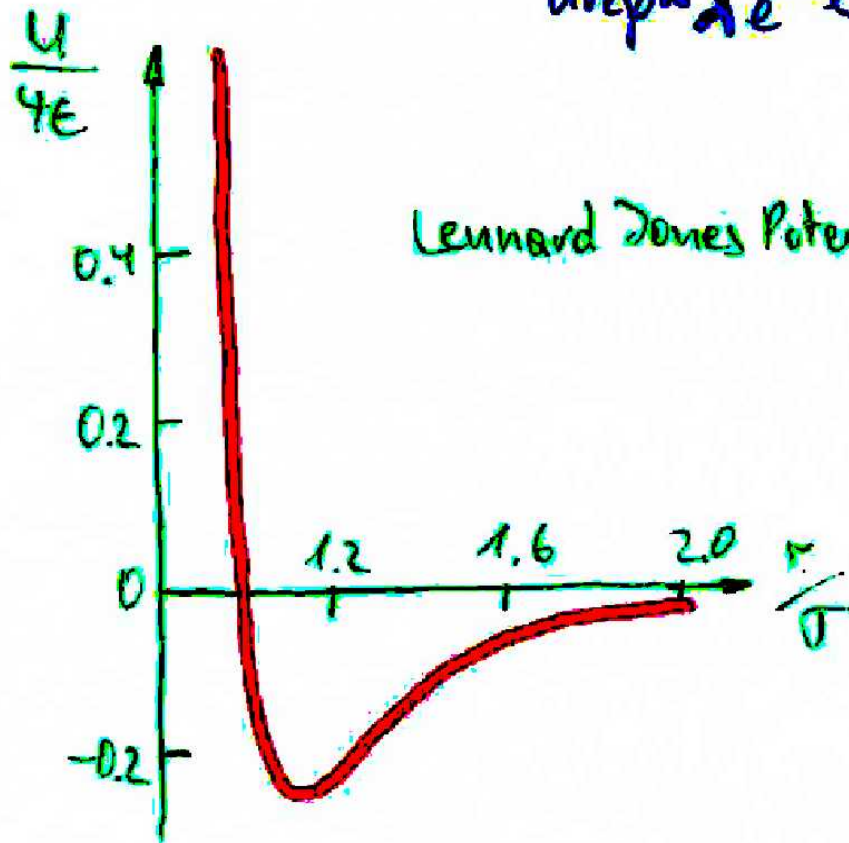
Interatomares Potential: Edelgase

Dispersionskräfte $\sim U_{attr} \sim -\frac{A}{r^6}$

Repulsion: "stark"

z.B.: $U_{rep} \sim \frac{B}{r^{12}}$ Lennard Jones

$U_{rep} \sim e^{-\frac{r}{\lambda}}$ Born Mayer



$$U_{LJ}(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$$

o.k. für Edelgase:

	ϵ / meV	$\sigma / \text{\AA}$
Ne	3.1	2.74
Ar	10.4	3.40

! Achtung - Modellparameter!

EDELGAS KRISTALLE

$$U_{\text{TOT}} = \frac{1}{2} N \epsilon \left\{ \sum_{i \neq j} \left(\frac{\sigma}{p_{ij} R} \right)^{12} - \sum_{i \neq j} \left(\frac{\sigma}{p_{ij} R} \right)^6 \right\}$$

$p_{ij} R =$ Abstand von Atom i zu Atom j
 $R =$ NN Abstand

$$\text{fcc: } \begin{aligned} \sum ()^{12} &\approx 12.13188 \\ \sum ()^6 &\approx 14.45392 \end{aligned} \quad (\text{nun!})$$

$$\frac{dU}{dR} \stackrel{!}{=} 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{R_0}{\sigma} = 1.09$$

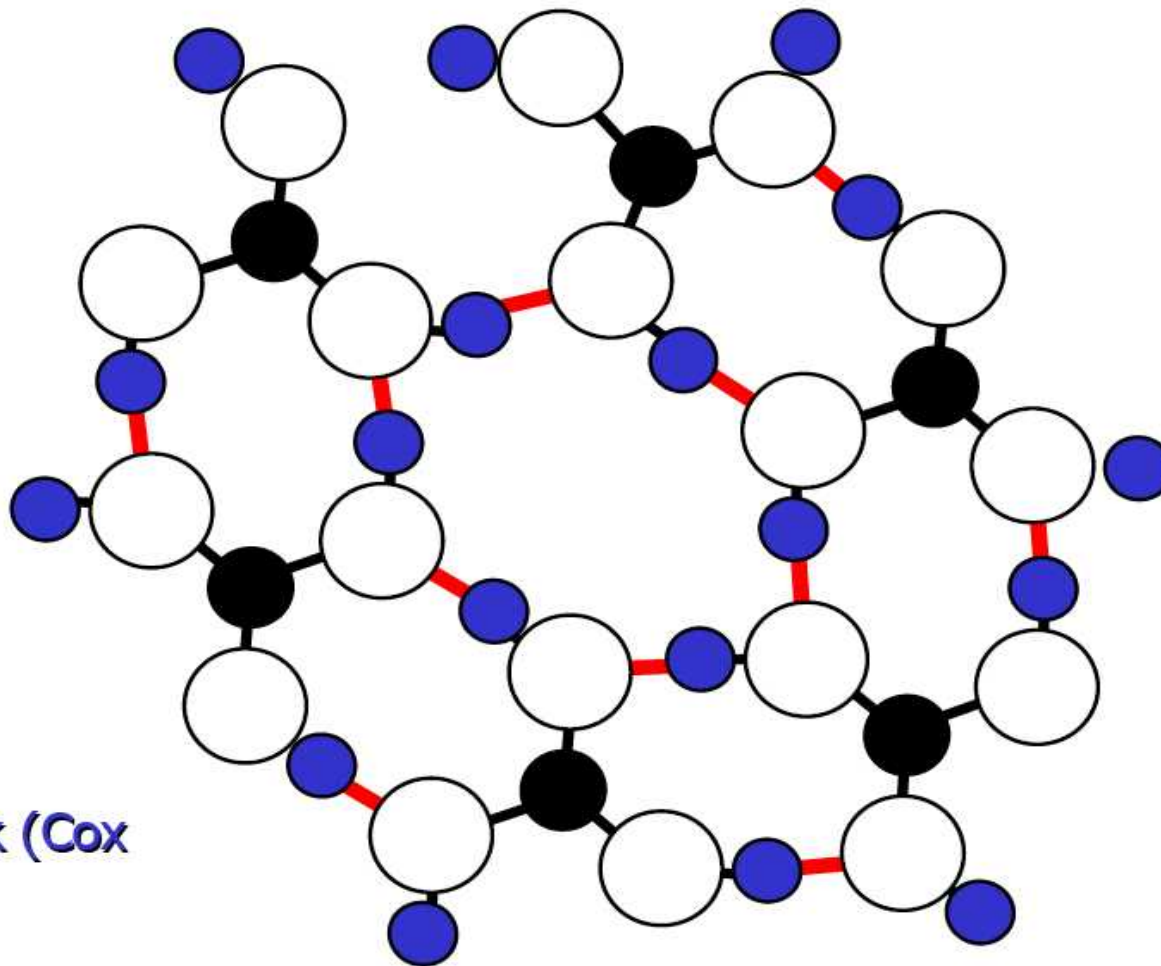
Experiment:	Ne	Ar	Kr	Xe
R_0/σ	1.14	1.11	1.10	1.09

(Nullpts. energie!)
(\approx küte)

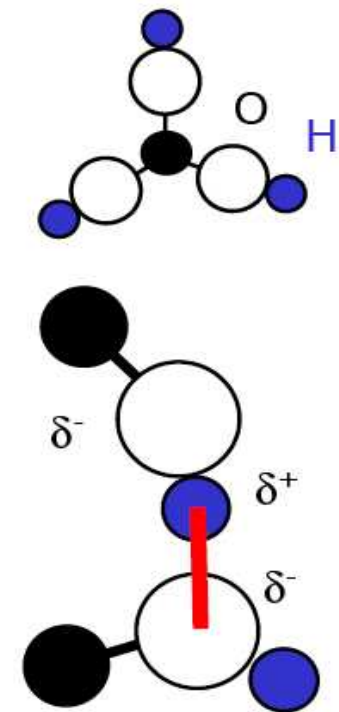
Polar: z.B. $B(OH)_3$

Polarität:

- gerichtet
- e-stat. WW via permanente Dipole; H-Bindungen



2D network (Cox Fig. 1.1b)

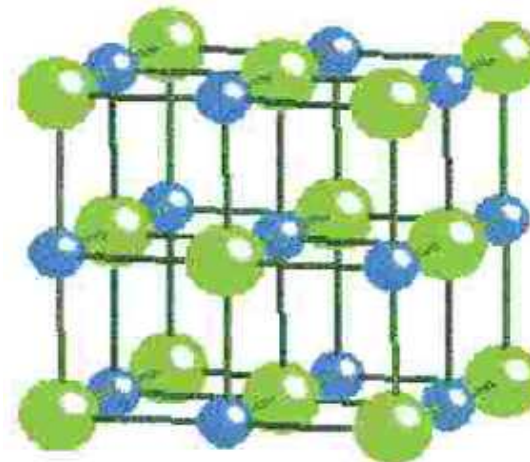


Ionenkristalle

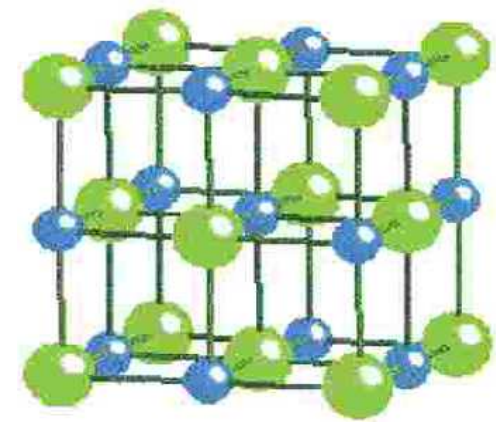
- Alkalihalide
- Na: $[\text{Ne}] 3s^1$ Cl: $[\text{Ne}] 3s^2p^5$ Na^+Cl^- : $[\text{Ne}][\text{Ar}]$
- Coulombwechselwirkung zwischen Na^+ und Cl^-
- Isolatoren, Diamagnete
- IR-Absorption, Ferro/Piezoelektrizität

Group	1	17
Period		
1	1 H	
2	3 Li	9 F
3	11 Na	17 Cl
4	19 K	35 Br
5	37 Rb	53 I
6	55 Cs	85 At
7	87 Fr	117 Uus

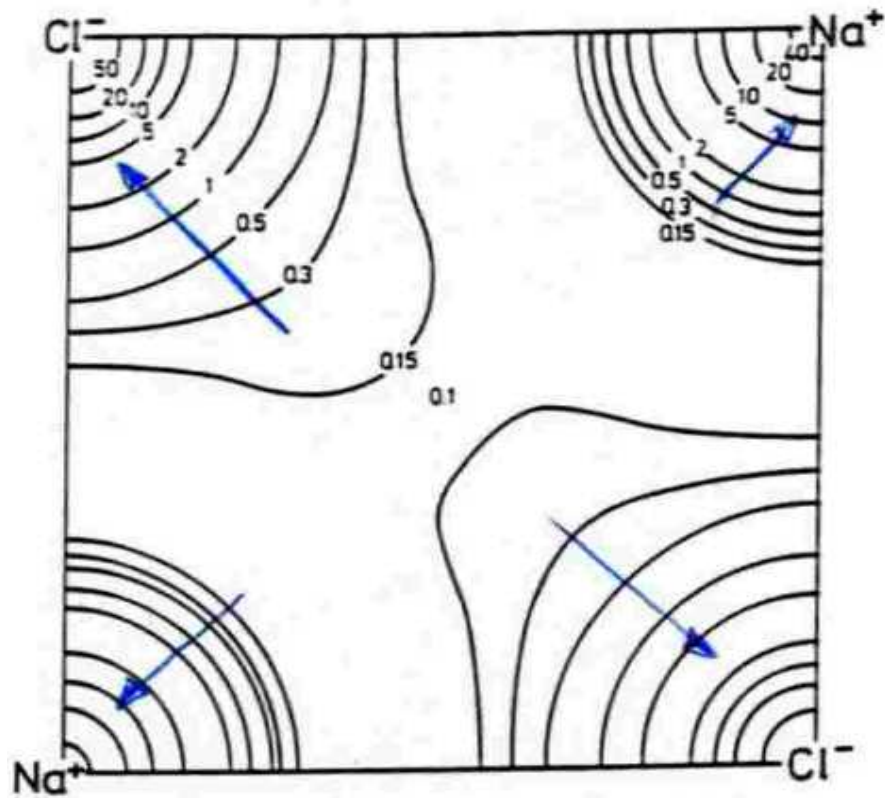
www.webelements.com



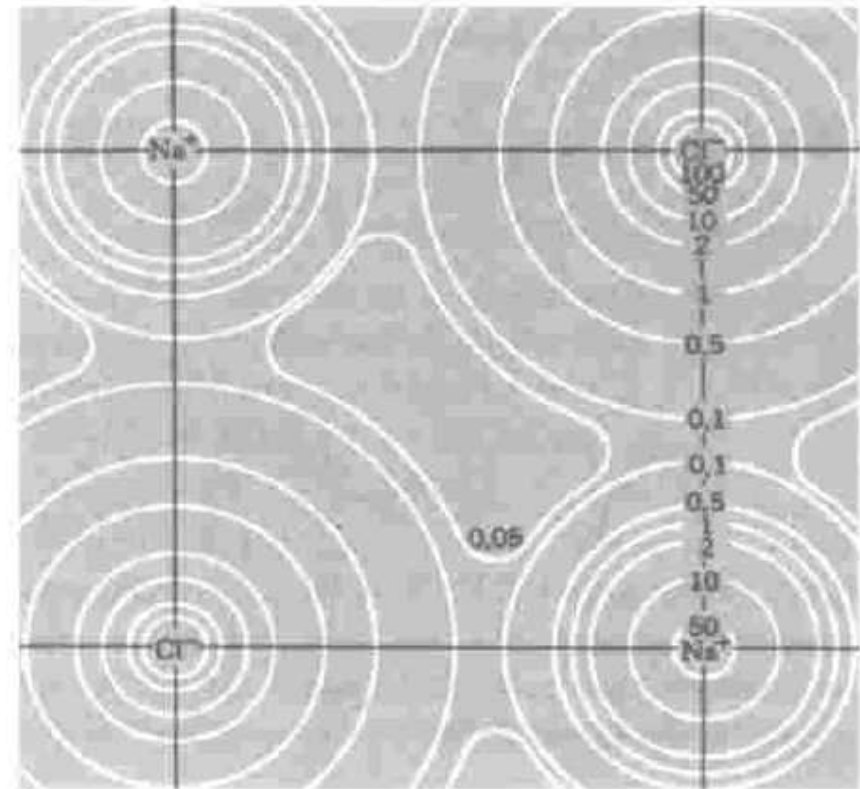
Ionische Bindung: NaCl



Berechnete Dichte
der
Valenzelektronen



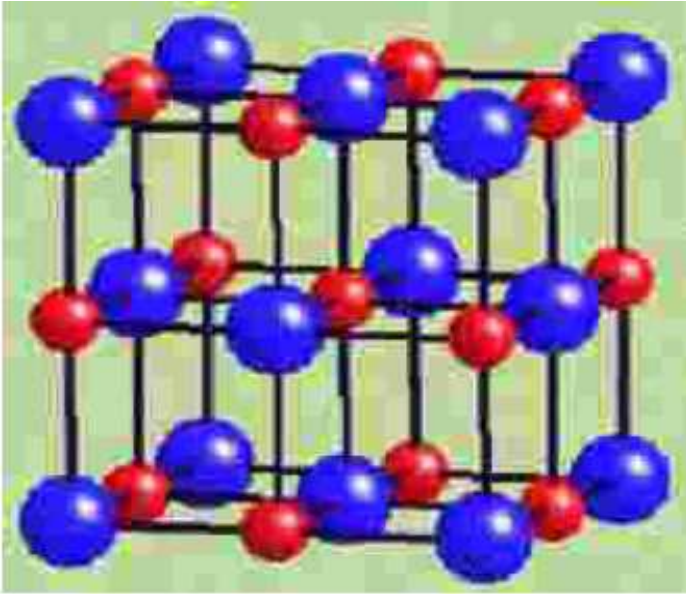
Aus
Röntgenbeugung



Kittel, 13. Aufl., S. 75

Tafel: Madelungenergie

Kochsalzstruktur



Jedes Kation(hier: Na^+) hat als Nachbarn:

6 Anionen (Cl^-) bei r

12 Kationen bei $\sqrt{2}r$

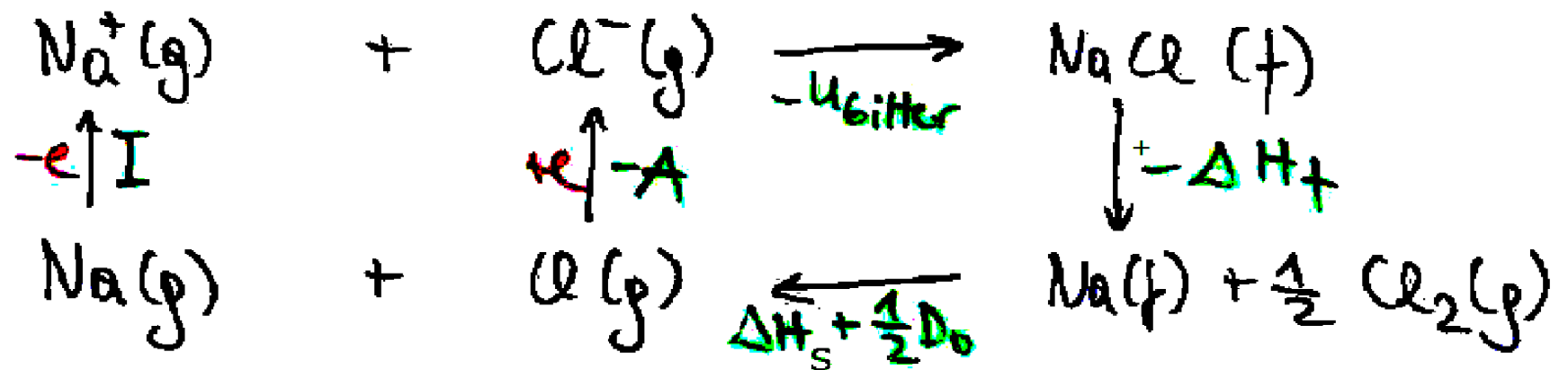
8 Anionen bei $\sqrt{3}r$

etc.

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

Wie misst man die Bindungsenergie ?

Born Haber Kreisprozess



U_{Gitter} = Gitterenergie gesucht!

ΔH_f = Bildungsenthalpie NaCl (f) 4.25 eV

ΔH_s = Sublimationsenthalpie Na(f) 1.13 eV

D_0 = Dissoziationsenergie $\text{Cl}_2(\text{g})$ 2.49 eV

I = Ionisierungsenergie Na 5.15 eV

A = Elektronenaffinität Cl 3.62 eV

Thermodynamische Potentiale

(helmholtzsche) freie Energie $F = U - T S$

Enthalpie $H = U + p V$

freie Enthalpie (Gibbs-Energie) $G = H - T S$

Sie können diese Werbeeinblendung
für Theorie IV in 15 s wegklicken
(aber nicht, wenn Sie mit Chemikern reden wollen)

Konstant gehalten:

U, V

S, V

S, p

T, V

T, p

Gleichgewichtsbedingung:

Entropie $S = \max.$

innere Energie $U = \min.$

Enthalpie $H = \min.$

freie Energie $F = \min.$

Gibbs-Energie $G = \min.$

Großkanonisches Potential $\Omega := F - \mu N = U - T S - \mu N$

1. Hauptsatz der T.D.

$$\oint \mu = 0 = -U_{SiH_4} + \Delta H_f + \Delta H_d + \frac{1}{2} D_0 + 1 - A$$

$$\Rightarrow U_{SiH_4} = 8.16 \text{ eV} \leftarrow \text{Exp.}$$

Madelungtheorie: 7.9 eV \leftarrow Theorie

Kovalente Kristalle

"Molekulare" Elektronenpaarbindungen

das wissen Sie alles (sagt O.M.)

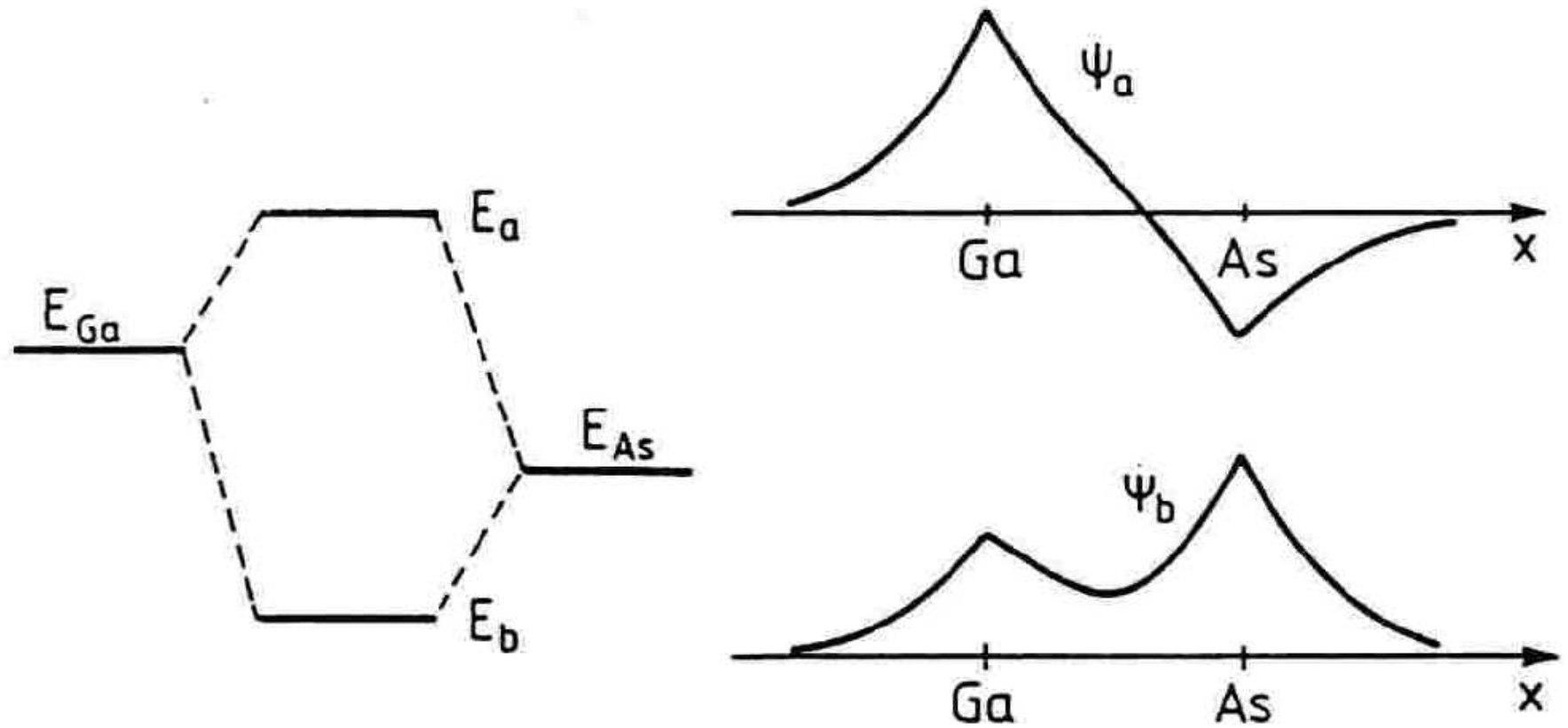
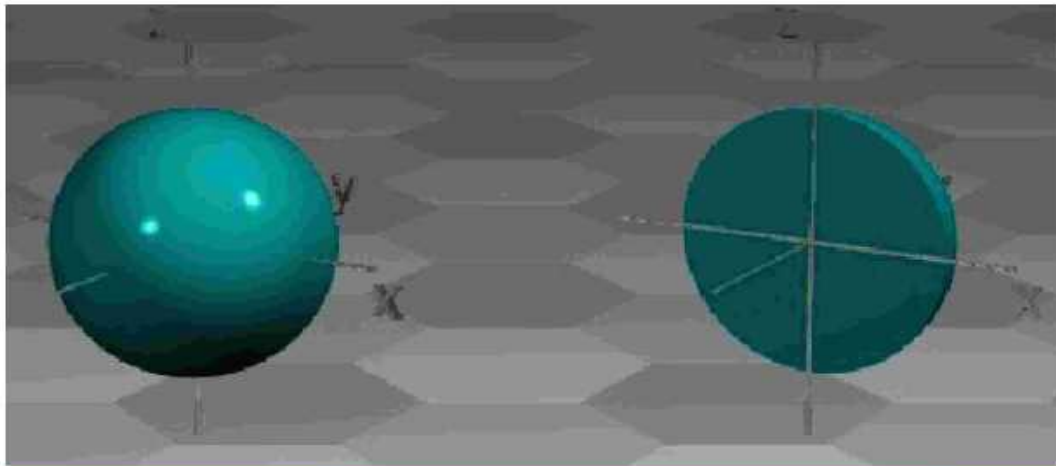
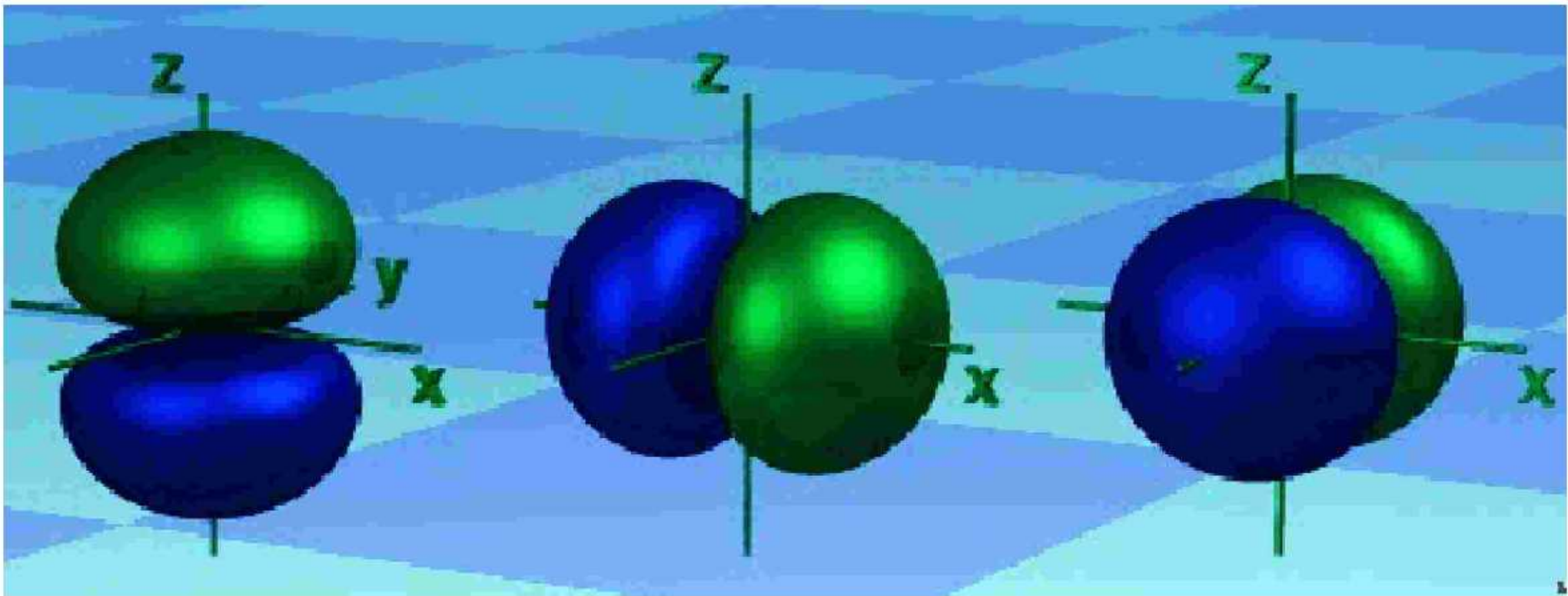
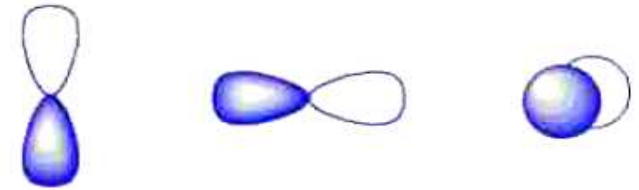


Fig. 4.19: Bindende und antibindende Zustände im Molekülmodell mit 2 atomaren s-Zuständen verschiedener Energie ($E_{Ga} > E_{As}$)



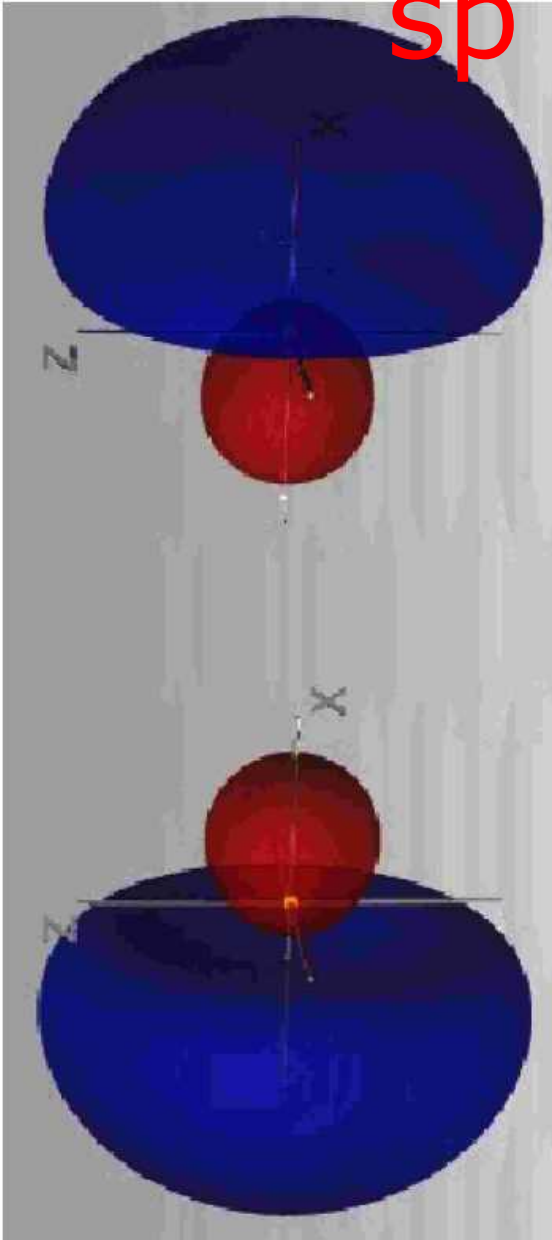
s-, p-Orbitale

<http://winter.group.shef.ac.uk/orbitron>

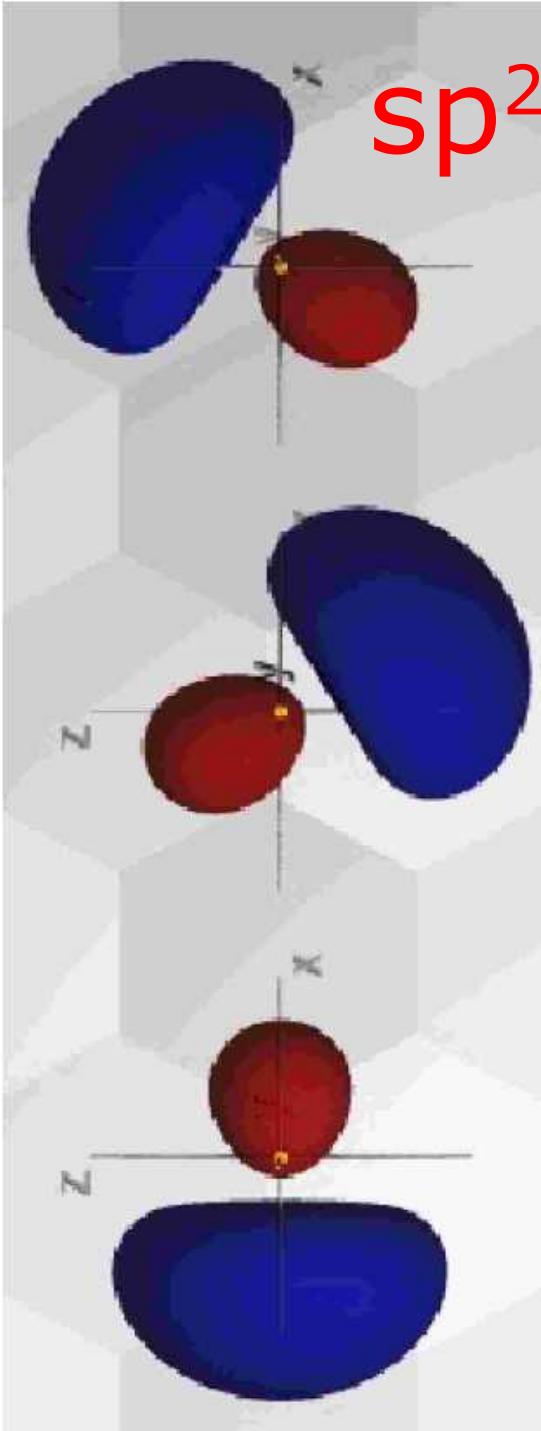


The "figure-of-eight" style pictures are used only for graphic convenience. They make the orbitals appear much "thinner" than they are really, and also cause sharp "points" in the region of the nucleus, which there are not.

sp



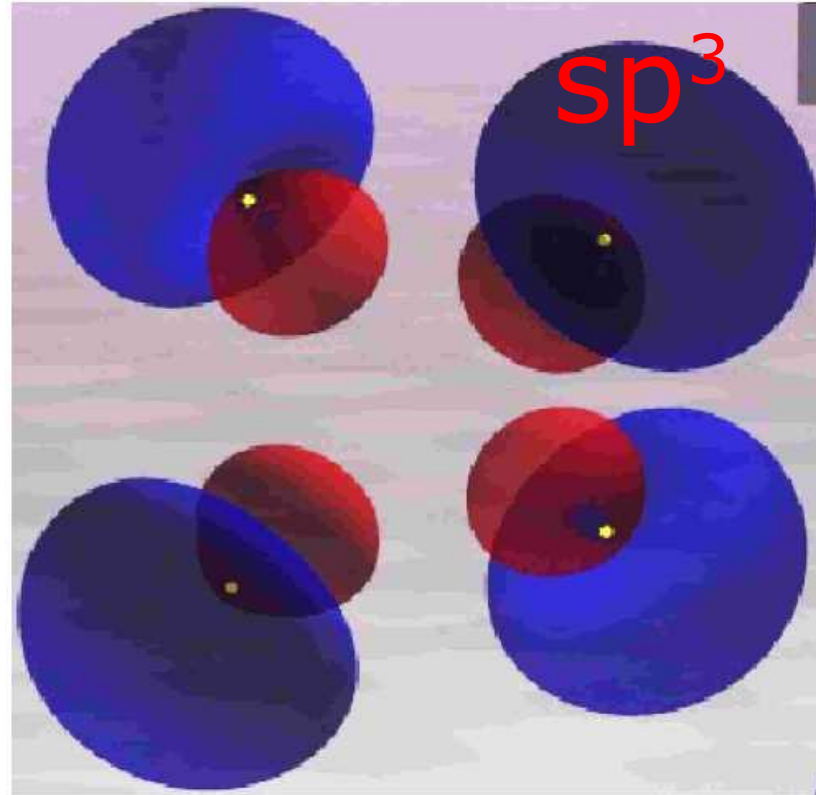
sp²



spⁿ Hybride

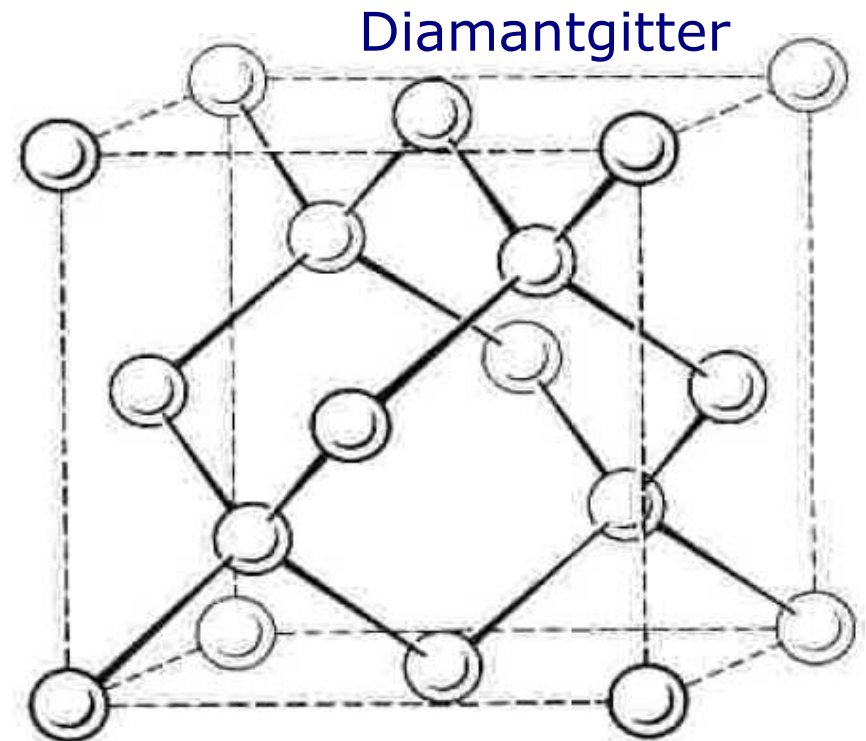
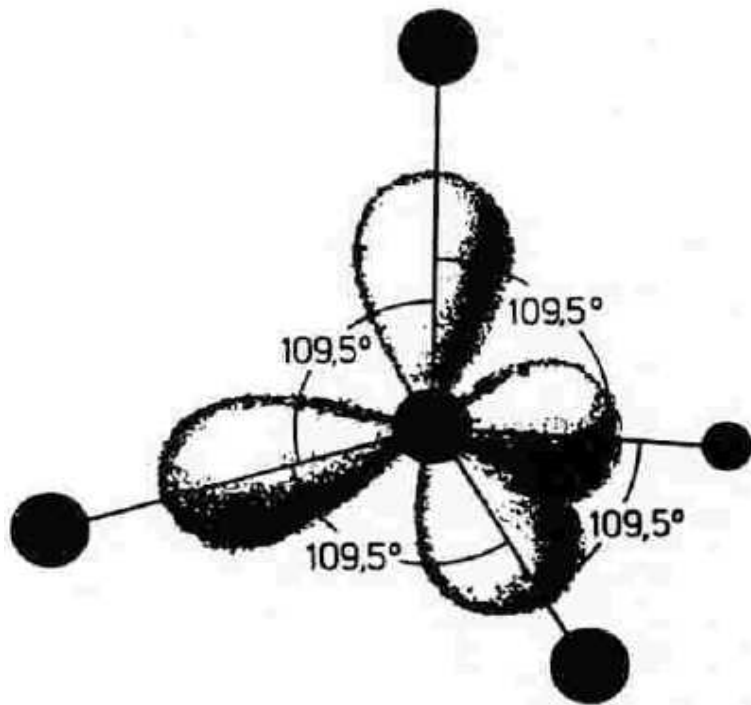
Linearkombinationen

sp³



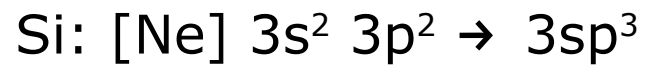
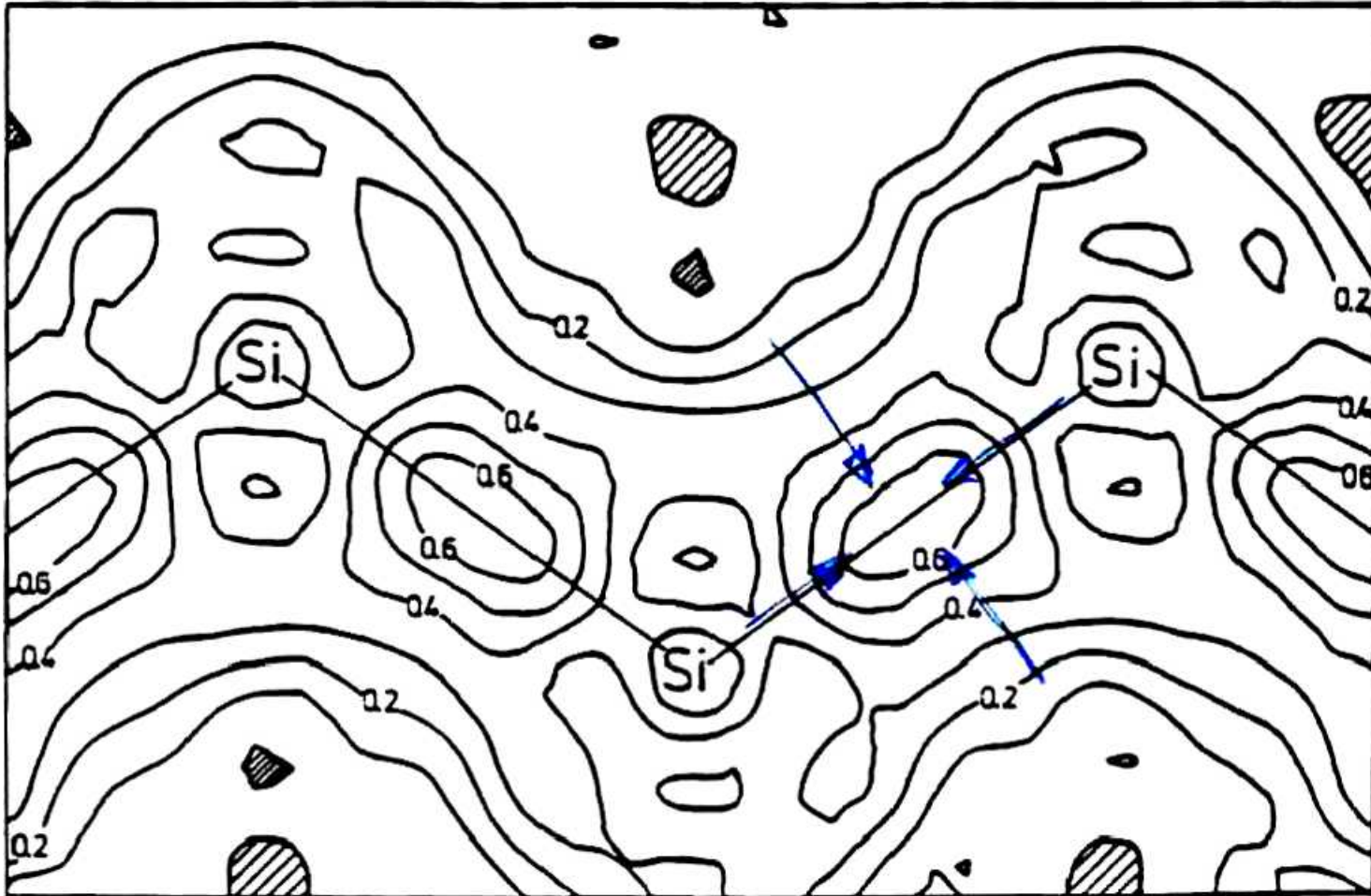
Kovalente Kristalle

- "Molekulare" Elektronenpaarbindungen: stark gerichtet
- gleichzeitig Zwang zur Kristallstruktur
 - Bsp. C: statt $1s^2 2s^2 2p^2$ mit 2 Bindungen besser sp^3 mit 4 Bindungen
- Hybridisierung kostet Energie - kompensiert durch mehr Bindungen
- offene Struktur; Koordination 8 - N mit N = Gruppe im PSE
- Härte



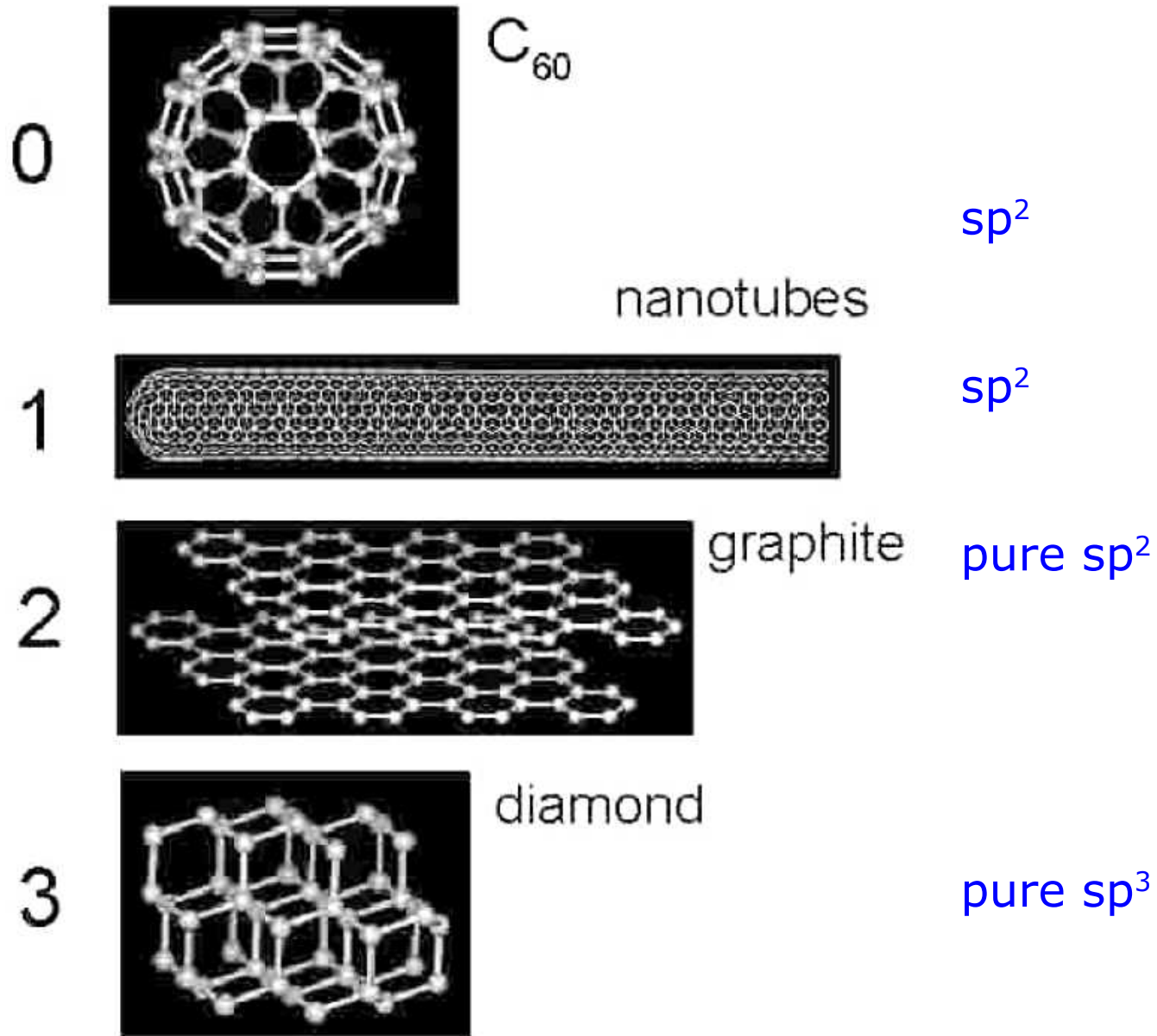
Kovalente Bindung: Si

Berechnete Dichte der Valenzelektronen

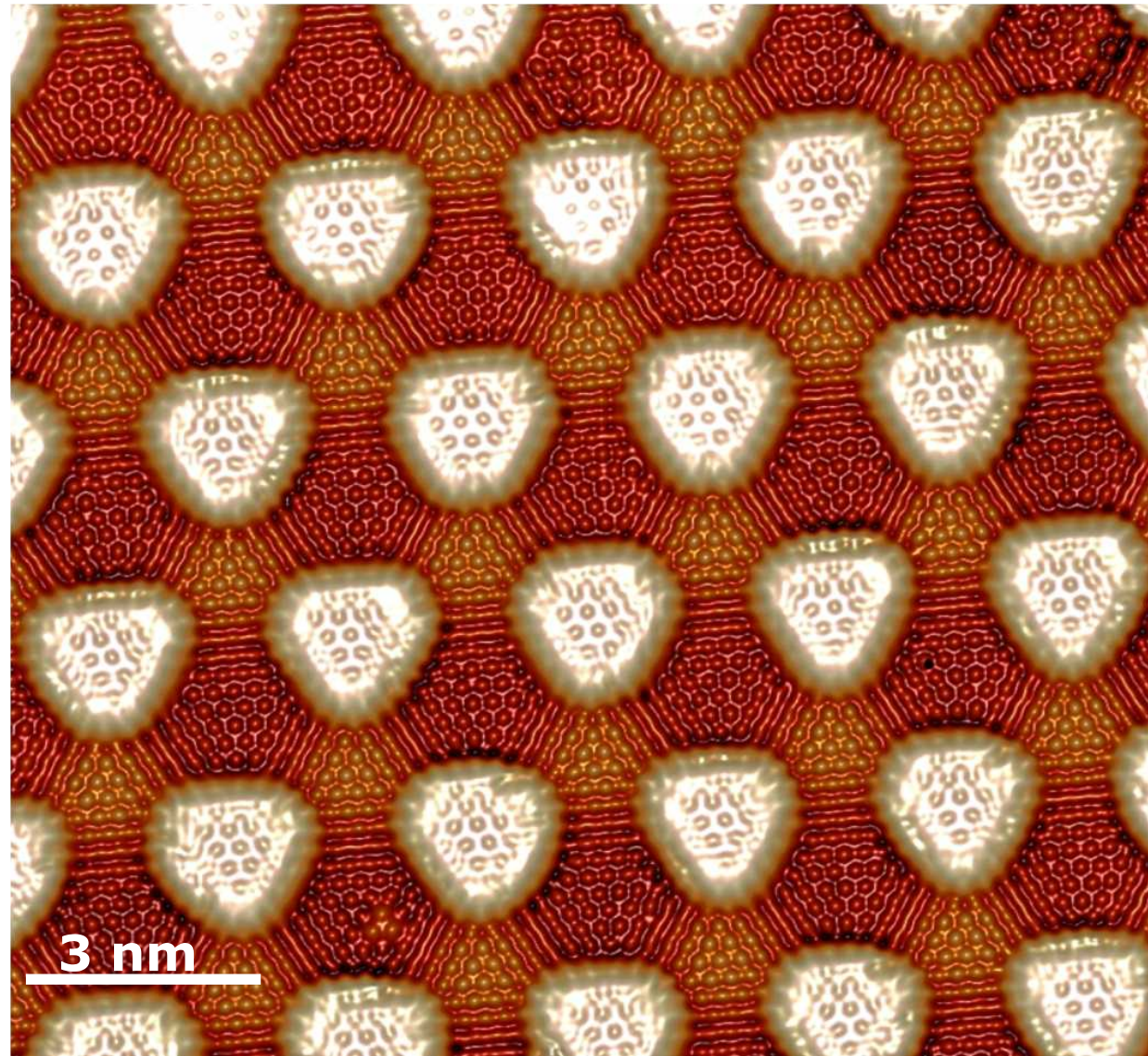
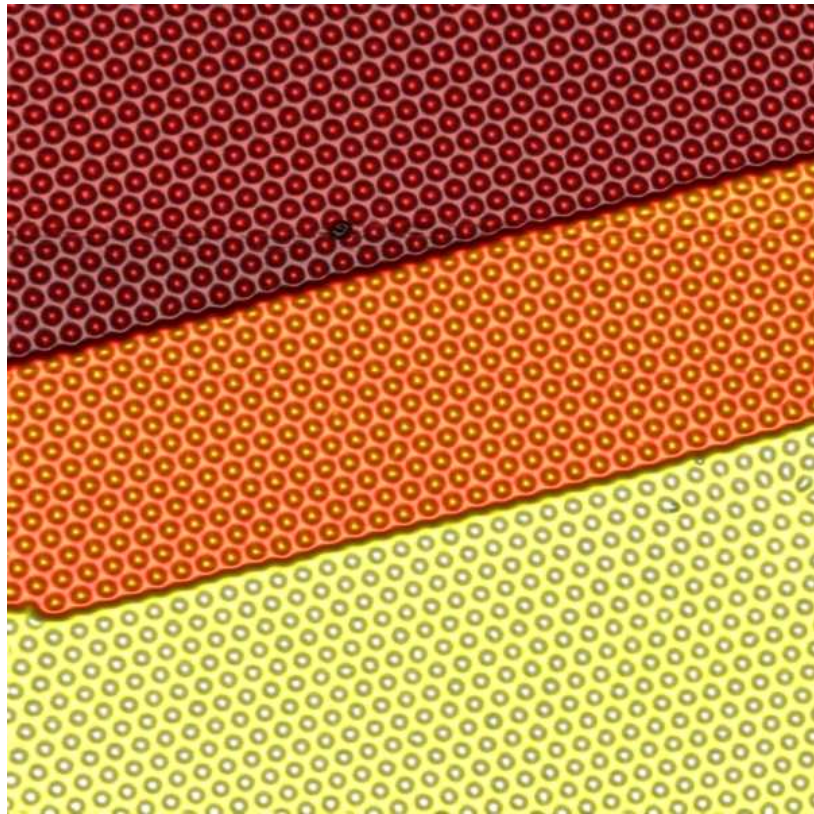


Carbon

covalent C-C bonds within 'molecule'
variable sp hybridisation



Graphene on Ru(0001)



Kovalente → ionische Bindung

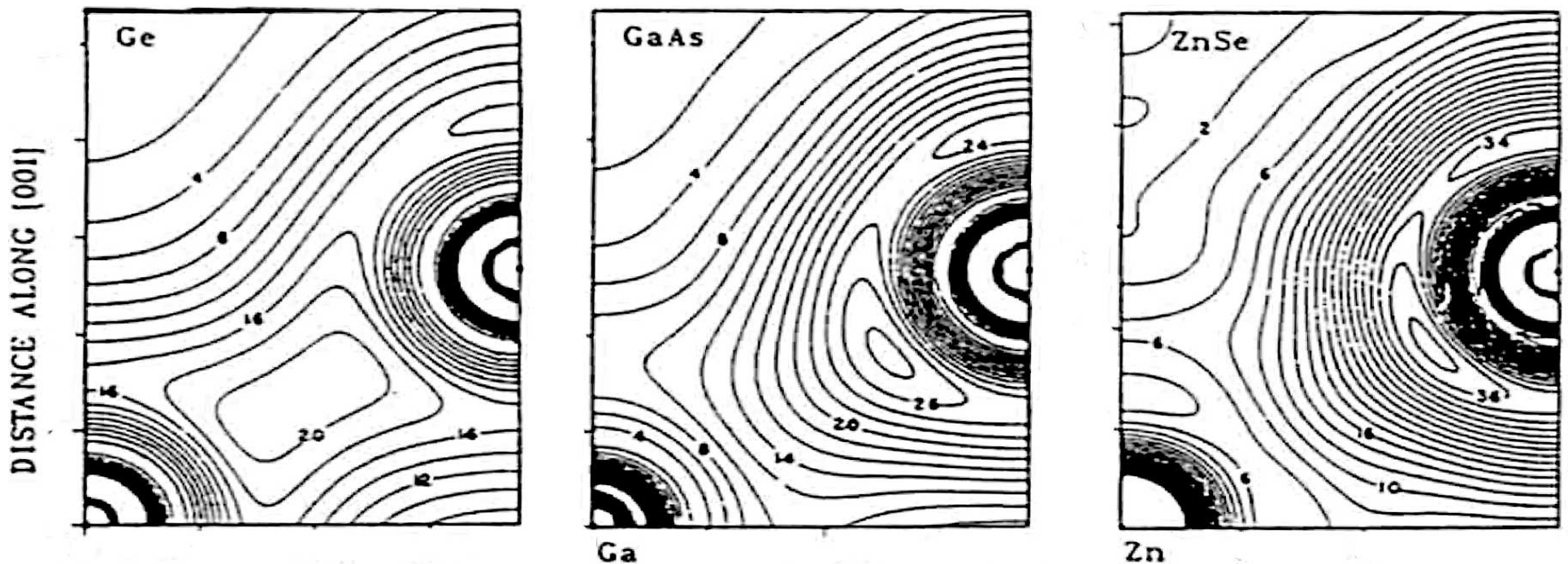
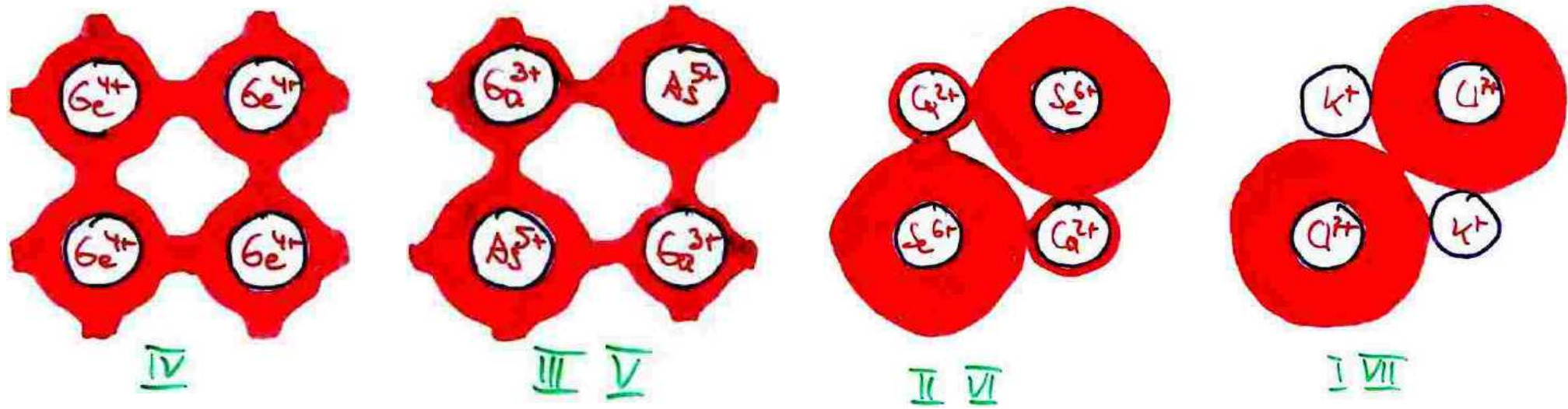
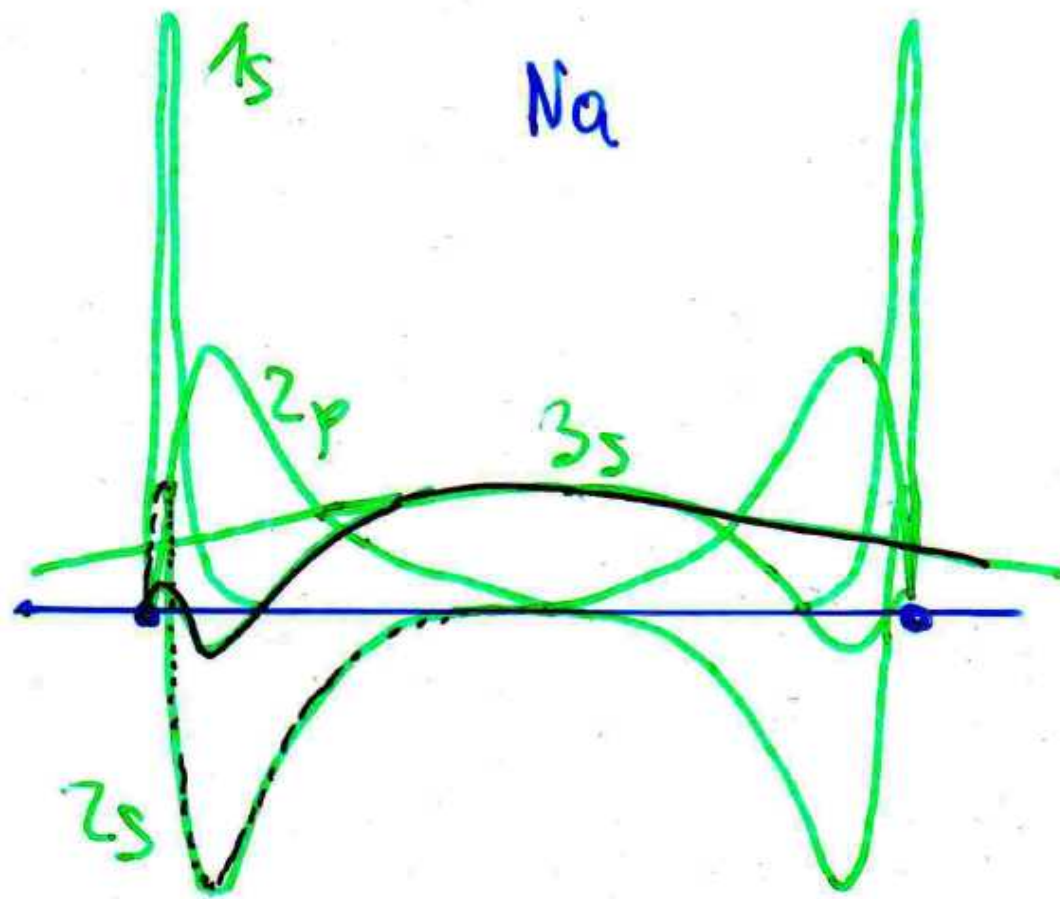
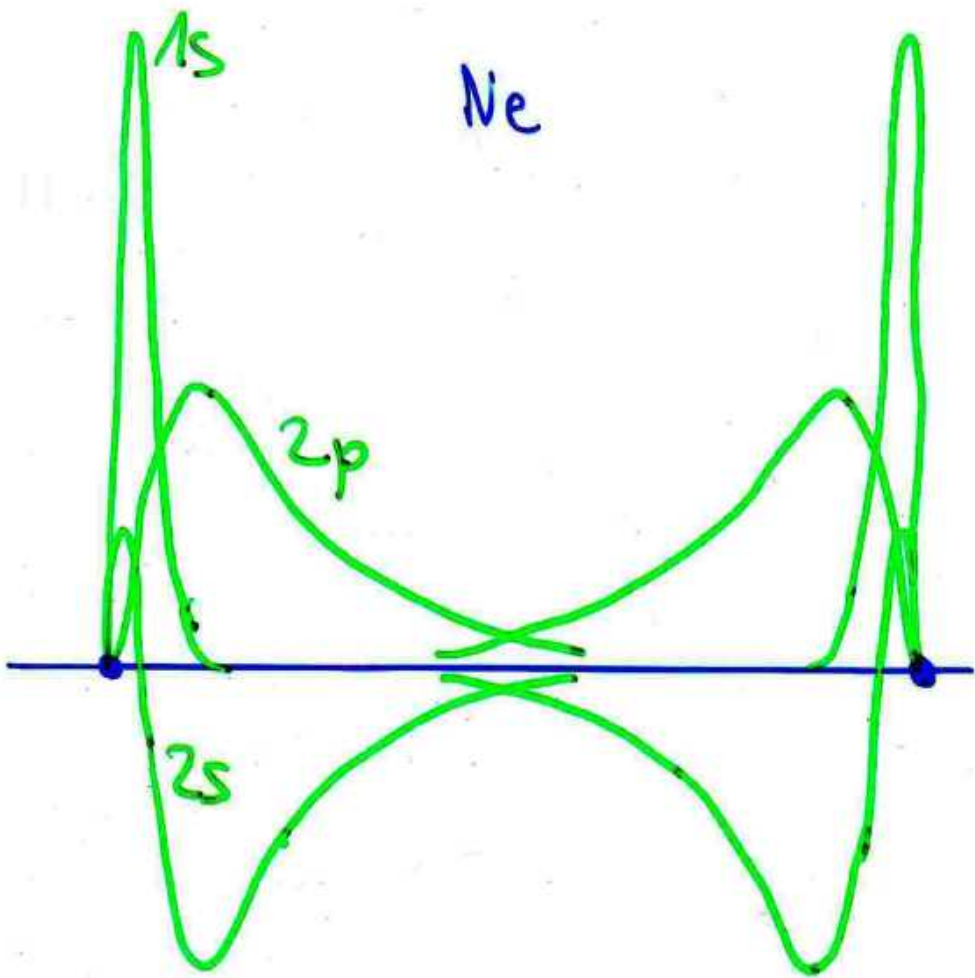


Fig. 4.18: Valenzladungsdichte von Ge, GaAs und ZnSe (nach Wang und Klein)

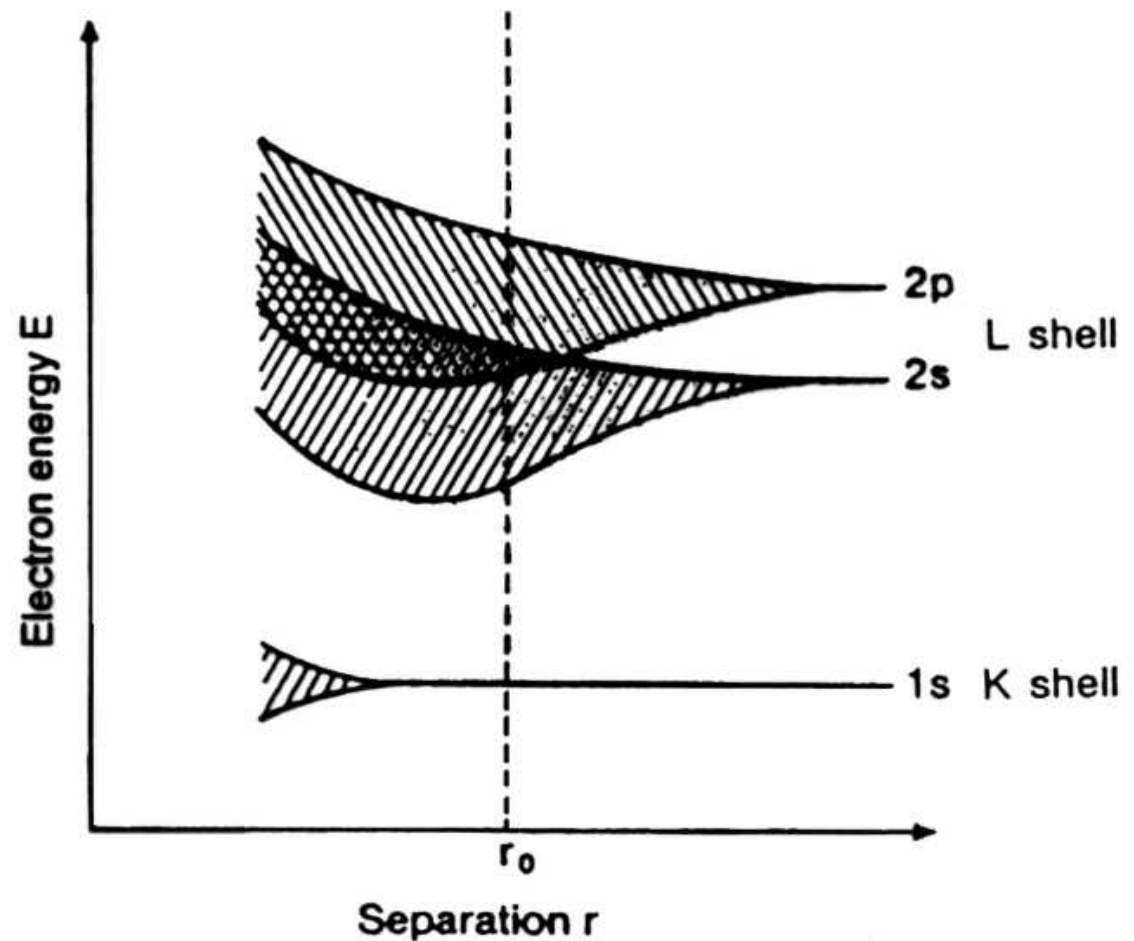
Niveaufenspaltung bei WW zweier Nachbarn



Annäherung vieler Atome im Gitter

Niveaufenspaltung bei Überlapp steigt, wenn r sinkt
äußere Schalen mehr als innere

Isolator, Halbleiter, Metall
je nach Elektronenfüllung



Abstand zwischen den aufgespaltenen Niveaus im Festkörper?

1. $N \sim 10^{23}$
2. Wenn N klein, gibt es messbare Abstände
Physik der Cluster (mehr als 1 Atom, aber nicht 10^{23})

Metalle

delokalisierte Valenzelektronen über ganzen Kristall

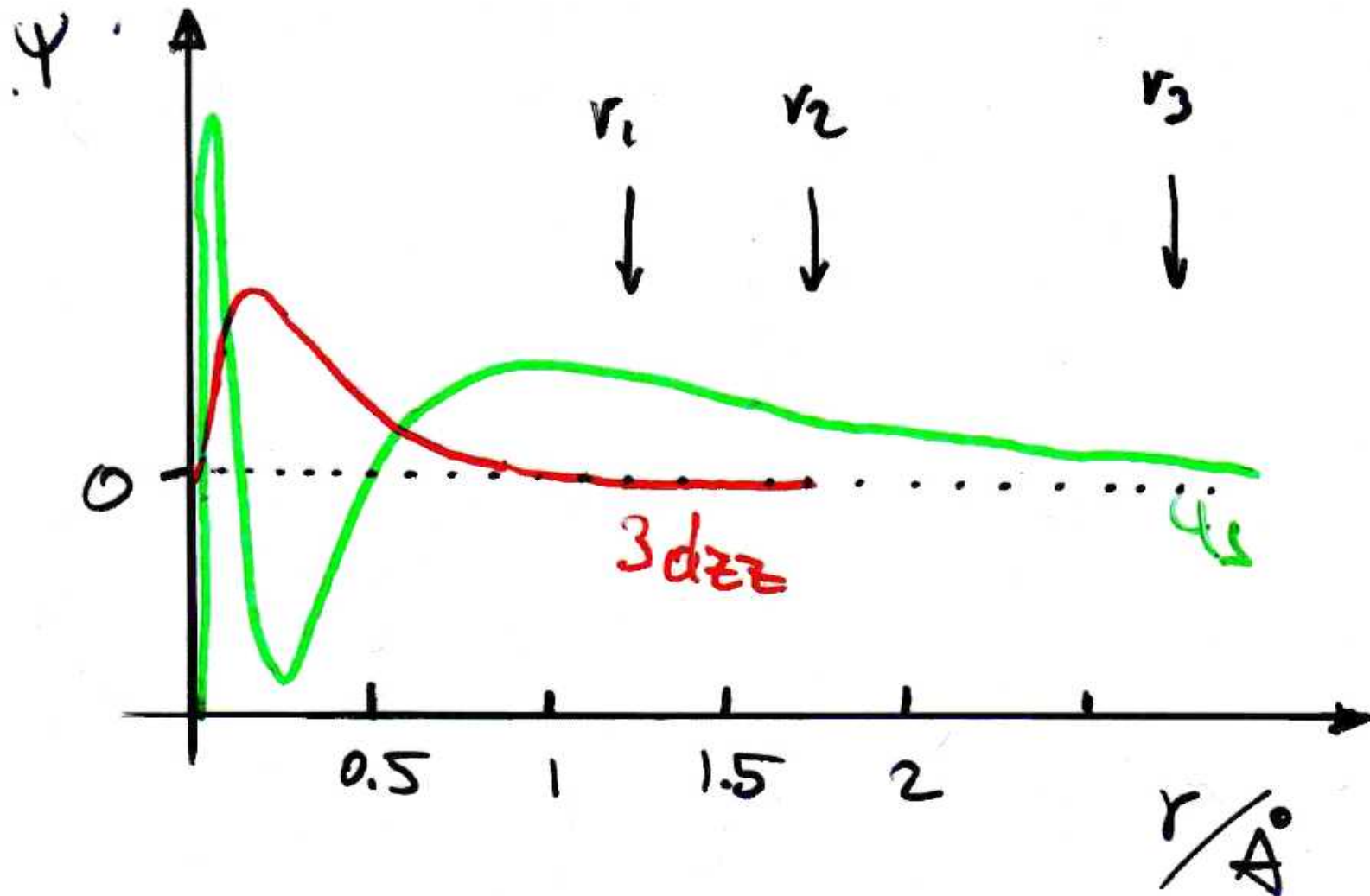
Leitungsband

Elemente mit Elektronendefizit bilden Metalle

ähnlich dem Teilen von e in kovalenter Bindung in Molekülen
dichtgepackte (oder nahezu dichtgepackte) Strukturen

Mehr als ein Orbital, Bsp. Nickel

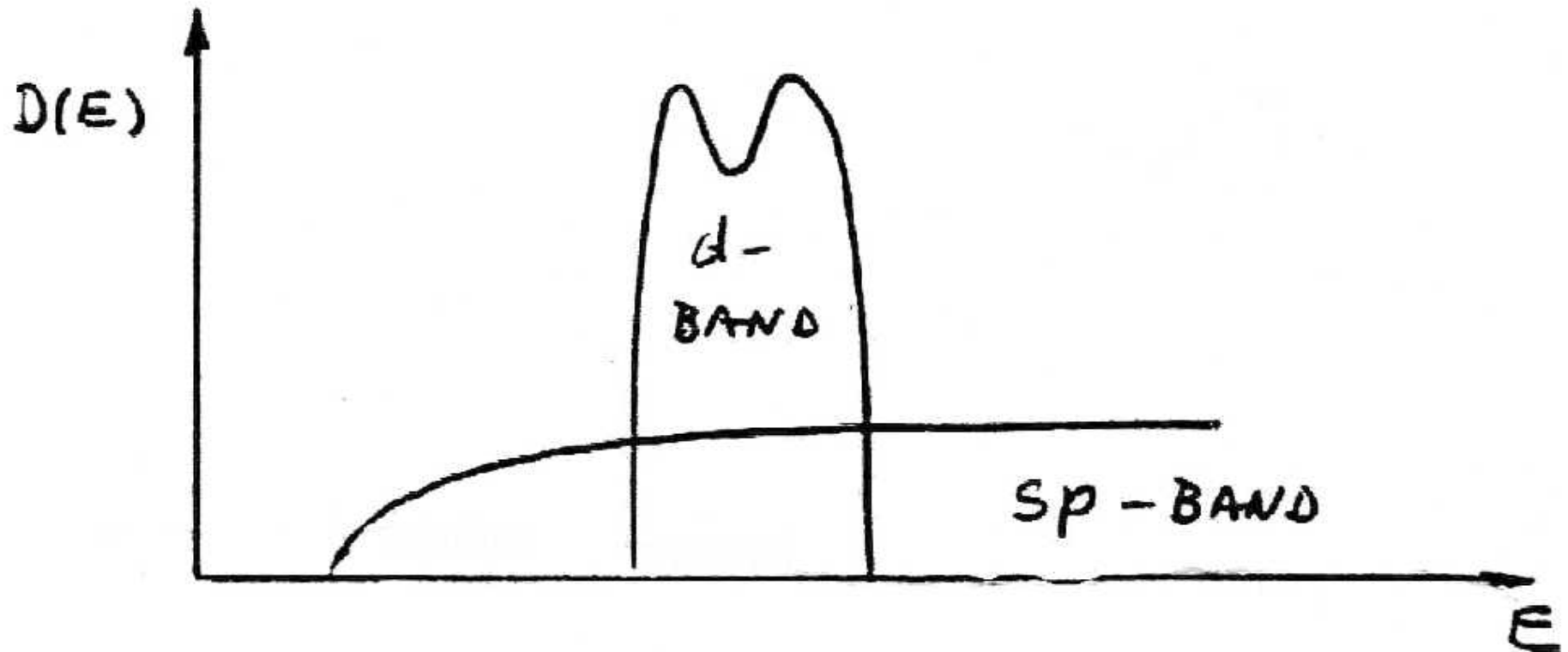
- $a = 3.5 \text{ \AA}$ Atom: $4s^2 3d^8$
- Starker Überlapp der s-Elektronen, bis hin zum 3. Nachbarn
- d-Elektronen stärker lokalisiert, aber Überlapp merklich



Nickel

breites s-Band

schmales d-Band



3/4 aller festen Elemente sind Metalle

'Real' solids: mixtures of bonding types

ionic + metallic: NbO , TiO

ionic + covalent: CdS , TiO_2 , cuprates

covalent, van der Waals, metallic: graphite

ionic, covalent, metallic, van der Waals: K_3C_{60}

Übungsgruppen um 13:15

LS19-514 Berndt

Bebeti Engjell

Capios Mate

Eggen Kai

Fabritz Arthur

Hansen Karin

Jesaitis Laura

Johannsen Finn

Khalilian Daria

König Pascal

Lamp Kelvin

Lena Riekmann

Lorenzen Jana

Martens Janna

Reiser Franziska

Stankewitz Lea

LS13-60 Saraswat

Borkowski Lotte

Elliesen Harold

Franck Mirko

Funk Mitja

Grunwald Anna

Knoop Philo

Köhler Jana

Kramer Cedric

Nguyen Tan

Nisses Jendrik

Quack Alexander

Schlenz Jonas

Vonnenne Jean-Noel

Yalim Anja

Zukayra Daniel

LS13-61 Jasper-Tönnies

Bilgin Görkem

Böse Marius

Christensen Peer

Christiansen Hanno

Dib Naja

Engler Wiebke

Hasselbring Janina

Jensen Carl

König Isabel

Lettamann Sergej

Molder Mika

Moritz Jasper

Sabir Miwan

Taatz Simon

Winning Simon

14:15

LS19-514 Berndt

Baarouna Samy

Beyer Devin

Christiansen Tobias

Gersner Jeannof

Horn Paul

Jürgensen Svea

Marxen Leander

Mayer Marius

Petersen Robert

Prien Falk

Reiser Christina

Schröter Finn

Smyczek Maximilian

Teichmann Sophie

Werthmann Felix