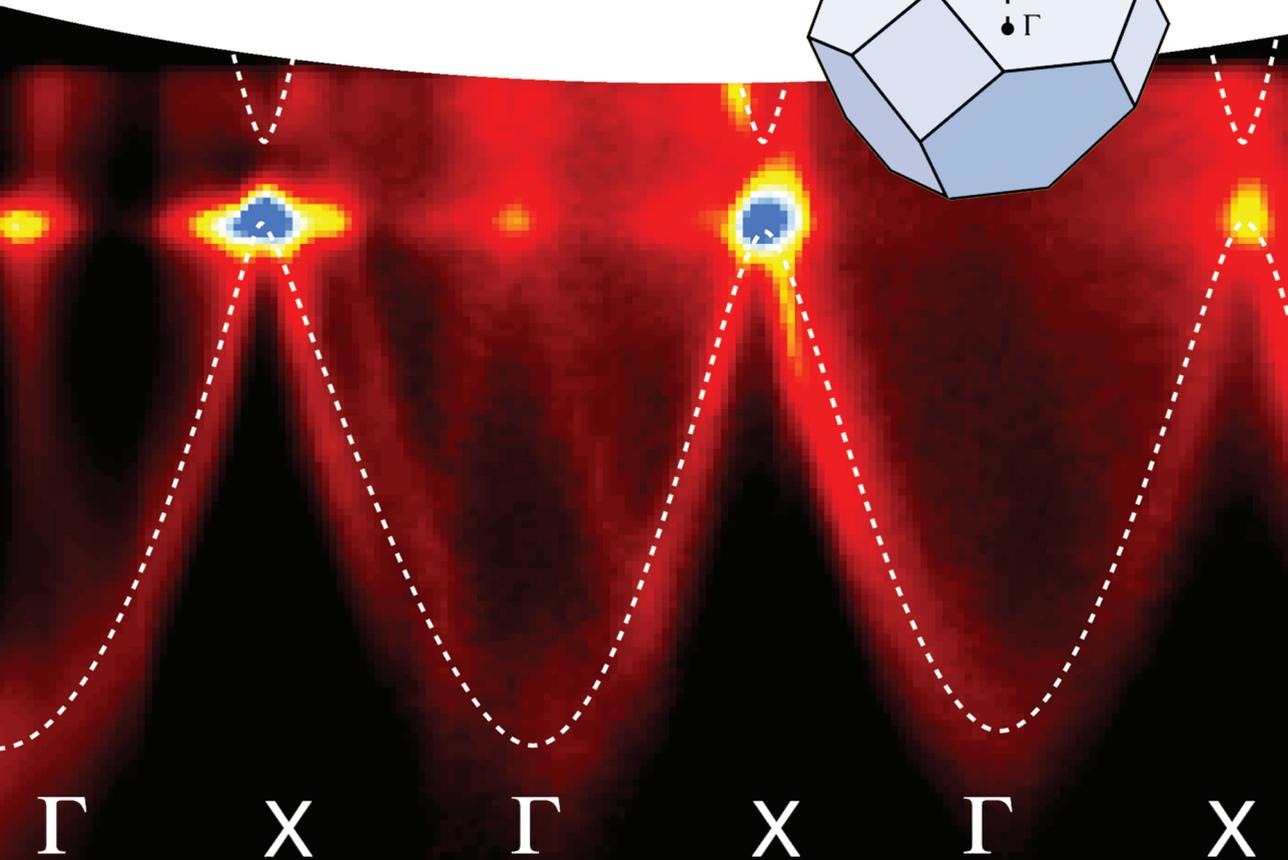
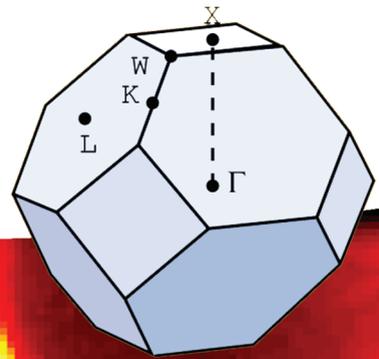


Philip Hofmann

Einführung in die Festkörperphysik



Philip Hofmann

**Einführung in die
Festkörperphysik**

**Beachten Sie bitte auch
weitere interessante Titel
zu diesem Thema**

Callister, W.D., Rethwisch, D.G.

Materialwissenschaften und Werkstofftechnik

Eine Einführung

2012

Print ISBN: 978-3-527-33007-2

Wolf, E.L.

Nanophysics and Nanotechnology

**An Introduction to Modern Concepts in
Nanoscience**

2004

Print ISBN: 978-3-527-40407-0

Halliday, D., Resnick, R., Walker, J.

Halliday Physik

Bachelor-Edition

2007

Print ISBN: 978-3-527-40746-0

Rubahn, H.

Basics of Nanotechnology

3. Auflage

2008

Print ISBN: 978-3-527-40800-9

Kuypers, F.

Physik für Ingenieure und Naturwissenschaftler

Band 1: Mechanik und Thermodynamik

3. Auflage

2012

Print ISBN: 978-3-527-41135-1

eMobi ISBN: 978-3-527-66955-4

ePub ISBN: 978-3-527-66956-1

Adobe PDF ISBN: 978-3-527-66957-8

Kuypers, F.

Physik für Ingenieure und Naturwissenschaftler

Band 2: Elektrizität, Optik und Wellen

3. Auflage

2012

Print ISBN: 978-3-527-41144-3

eMobi ISBN: 978-3-527-66958-5

ePub ISBN: 978-3-527-66959-2

Adobe PDF ISBN: 978-3-527-66960-8

Philip Hofmann

Einführung in die Festkörperphysik

WILEY-VCH
Verlag GmbH & Co. KGaA

Autor

Dr. Philip Hofmann
Institute for Storage Ring Facilities, U
Nicander Road 66
L18 1HZ Liverpool
United Kingdom

Übersetzung:

Micaela Krieger- Hauwede

■ **Alle Bücher von Wiley-VCH werden sorgfältig erarbeitet. Dennoch übernehmen Autoren, Herausgeber und Verlag in keinem Fall, einschließlich des vorliegenden Werkes, für die Richtigkeit von Angaben, Hinweisen und Ratschlägen sowie für eventuelle Druckfehler irgendeine Haftung**

**Bibliografische Information
der Deutschen Nationalbibliothek**

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

© 2013 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.
KGaA, Boschstr. 12, 69469 Weinheim,
Germany

Alle Rechte, insbesondere die der Übersetzung in andere Sprachen, vorbehalten. Kein Teil dieses Buches darf ohne schriftliche Genehmigung des Verlages in irgendeiner Form – durch Photokopie, Mikroverfilmung oder irgendein anderes Verfahren – reproduziert oder in eine von Maschinen, insbesondere von Datenverarbeitungsmaschinen, verwendbare Sprache übertragen oder übersetzt werden. Die Wiedergabe von Warenbezeichnungen, Handelsnamen oder sonstigen Kennzeichen in diesem Buch berechtigt nicht zu der Annahme, dass diese von jedermann frei benutzt werden dürfen. Vielmehr kann es sich auch dann um eingetragene Warenzeichen oder sonstige gesetzlich geschützte Kennzeichen handeln, wenn sie nicht eigens als solche markiert sind.

Print ISBN: 978-3-527-41226-6

ePDF ISBN: 978-3-527-67463-3

ePub ISBN: 978-3-527-67465-7

Mobi ISBN: 978-3-527-67464-0

Druck und Bindung Markono Print Media
Pte Ltd, Singapore

Gedruckt auf säurefreiem Papier.

Inhaltsverzeichnis

Vorwort	ix
1 Chemische Bindung in Festkörpern	1
1.1 Anziehende und abstoßende Kräfte	1
1.2 Ionische Bindung (Ionenbindung)	2
1.3 Kovalente Bindung (Atombindung)	3
1.4 Metallbindung	6
1.5 Wasserstoffbrückenbindung	7
1.6 van-der-Waals-Bindung	7
1.7 Diskussion und Aufgaben	7
1.7.1 Diskussion	7
1.7.2 Aufgaben	8
2 Kristallstrukturen	9
2.1 Allgemeine Beschreibung von Kristallstrukturen	9
2.2 Einige wichtige Kristallstrukturen	11
2.2.1 Kubische Strukturen	12
2.2.2 Am dichtesten gepackte Strukturen	13
2.2.3 Kovalente Strukturen	15
2.3 Methoden zur Bestimmung der Kristallstruktur	15
2.3.1 Röntgenbeugung	16
2.3.2 Andere Methoden	25
2.3.3 Inelastische Streuung	26
2.4 Diskussion und Aufgaben	26
2.4.1 Diskussion	26
2.4.2 Aufgaben	26
3 Mechanische Eigenschaften	29
3.1 Elastische Verformung	31
3.1.1 Das makroskopische Bild	31
3.1.2 Das mikroskopische Bild	33
3.2 Plastische Verformung	35
3.2.1 Abschätzung der Fließspannung	36
3.2.2 Punktdefekte und Versetzungen	37

3.2.3	Die Rolle von Defekten bei der plastischen Verformung . . .	38
3.2.4	Bruch	40
3.3	Diskussion und Aufgaben	41
3.3.1	Diskussion	41
3.3.2	Aufgaben	41
4	Thermische Eigenschaften des Gitters	43
4.1	Gitterschwingungen	43
4.1.1	Ein einfacher harmonischer Oszillator	43
4.1.2	Eine unendliche Kette von Atomen	44
4.1.3	Eine endliche Kette von Atomen	48
4.1.4	Quantisierte Schwingungen, Phononen	50
4.1.5	Dreidimensionale Festkörper	52
4.2	Wärmekapazität des Gitters	55
4.2.1	Klassische Theorie und experimentelle Ergebnisse	55
4.2.2	Einstein-Modell	57
4.2.3	Debye-Modell	59
4.3	Wärmeleitfähigkeit	63
4.4	Wärmeausdehnung	66
4.5	Allotrope Phasenübergänge und Schmelzen	68
4.6	Diskussion und Aufgaben	70
4.6.1	Diskussion	70
4.6.2	Aufgaben	71
5	Elektrische Eigenschaften von Metallen: Klassische Betrachtungsweise	73
5.1	Die Grundannahmen des Drude-Modells	73
5.2	Ergebnisse aus dem Drude-Modell	75
5.2.1	Elektrische Leitfähigkeit für Gleichstrom	75
5.2.2	Hall-Effekt	78
5.2.3	Optisches Reflexionsvermögen von Metallen	79
5.2.4	Das Wiedemann-Franz-Gesetz	82
5.3	Schwächen des Drude-Modells	83
5.4	Diskussion und Aufgaben	84
5.4.1	Diskussion	84
5.4.2	Aufgaben	84
6	Elektronische Eigenschaften von Metallen: Quantenmechanische Betrachtungsweise	87
6.1	Das Konzept der Energiebänder	88
6.2	Das Modell der freien Elektronen	91
6.2.1	Die quantenmechanischen Eigenzustände	91
6.2.2	Die Wärmekapazität der Elektronen	95
6.2.3	Das Wiedemann-Franz-Gesetz	97
6.2.4	Abschirmung	97

6.3	Die allgemeine Form der Elektronenzustände	98
6.4	Das Modell der nahezu freien Elektronen	102
6.5	Energiebänder in realen Festkörpern	106
6.6	Transporteigenschaften	111
6.7	Kurze Zusammenfassung einiger Schlüsselkonzepte	115
6.8	Diskussion und Aufgaben	116
6.8.1	Diskussion	116
6.8.2	Aufgaben	117
7	Halbleiter	119
7.1	Intrinsische Halbleiter	120
7.1.1	Temperaturabhängigkeit der Ladungsträgerdichte	122
7.2	Dotierte Halbleiter	128
7.2.1	n- und p-Dotierung	128
7.2.2	Ladungsträgerdichte	130
7.3	Leitfähigkeit von Halbleitern	132
7.4	Halbleiterbauelemente	133
7.4.1	Der p-n-Übergang	133
7.4.2	Transistoren	138
7.4.3	Optoelektronische Bauelemente	140
7.5	Diskussion und Aufgaben	141
7.5.1	Diskussion	141
7.5.2	Aufgaben	142
8	Magnetismus	145
8.1	Makroskopische Beschreibung	145
8.2	Magnetische Effekte in Atomen	147
8.3	Schwacher Magnetismus in Festkörpern	151
8.3.1	Diamagnetismus	152
8.3.2	Paramagnetismus	153
8.4	Magnetische Ordnung	156
8.4.1	Magnetische Ordnung und die Austauschwechselwirkung	157
8.4.2	Temperaturabhängigkeit der Ordnung	162
8.4.3	Ferromagnetische Domänen (Weiss-Bezirke)	163
8.4.4	Hysterese	164
8.5	Diskussion und Aufgaben	166
8.5.1	Diskussion	166
8.5.2	Aufgaben	166
9	Dielektrika	169
9.1	Makroskopische Beschreibung	169
9.2	Mikroskopische Polarisation	171
9.3	Das lokale Feld	173
9.4	Frequenzabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante	174
9.5	Andere Effekte	180

9.5.1	Fremdatome in Dielektrika	180
9.5.2	Ferroelektrizität	180
9.5.3	Piezoelektrizität	182
9.5.4	Dielektrischer Durchschlag	183
9.6	Diskussion und Aufgaben	183
9.6.1	Diskussion	183
9.6.2	Aufgaben	183
10	Supraleitung	185
10.1	Experimentelle Grundlagen	186
10.1.1	Verschwindender Widerstand	186
10.1.2	Meißner-Ochsenfeld-Effekt	189
10.1.3	Der Isotopeneffekt	191
10.2	Einige theoretische Aspekte	192
10.2.1	Phänomenologische Theorie	192
10.2.2	Mikroskopische BCS-Theorie	195
10.3	Experimente zur Messung der Lücke	201
10.4	Kohärenz des supraleitenden Zustands	203
10.5	Supraleiter vom Typ I und Typ II	205
10.6	Hochtemperatursupraleitung	208
10.7	Zusammenfassende Bemerkungen	209
10.8	Diskussion und Aufgaben	210
10.8.1	Diskussion	210
10.8.2	Aufgaben	210
11	Endliche Festkörper und Nanostrukturen	213
11.1	Quantenbeschränkung	214
11.2	Oberflächen und Grenzflächen	217
11.3	Magnetismus auf der Nanoskala	218
11.4	Diskussion und Aufgaben	219
11.4.1	Diskussion	219
11.4.2	Aufgaben	220
A	Anhang	221
A.1	Explizite Formen der Vektoroperationen	221
A.2	Mikroskopische Form der Maxwell'schen Gleichungen	222
A.3	Die Maxwell'schen Gleichungen in Materie	223
	Literaturnachweis	225
	Weiterführende Literatur	227
	Physikalische Konstanten und Energieäquivalente	229
	Stichwortverzeichnis	231

Vorwort

Dieses Buch hat sich aus einer Vorlesung über Festkörperphysik heraus entwickelt, die sich an Physikstudenten im dritten Studienjahr richtete. Aber auch für Studenten verwandter Studienrichtungen wie der Chemie oder der Ingenieurwissenschaften sollte dieses Buch nützlich sein. Anliegen dieses Buches ist es, auf Bachelor-Niveau einen Überblick über das gesamte Fachgebiet zu geben, ohne zu stark ins Detail zu gehen. So liegt der Schwerpunkt dieses Buches hauptsächlich auf einer didaktisch anspruchsvollen Darstellung des Stoffes und weniger auf trockenen mathematischen Herleitungen oder Vollständigkeit. Der Leser, der sich tiefgründiger mit dem Thema befassen möchte, sei auf die vielen ausgezeichneten weiterführenden Bücher über Festkörperphysik verwiesen, von denen einige im Anhang aufgeführt sind.

Um diesem Buch folgen zu können, sollten Sie eine Grundvorlesung in Physik besucht haben sowie einige Grundkenntnisse in Chemie, Quantenmechanik und statistischer Physik besitzen. Von Vorteil wären auch Kenntnisse in klassischer Elektrodynamik, auch wenn diese nicht unbedingt notwendig sind.

Es seien nun ein paar Worte darüber gesagt, *wie dieses Buch zu handhaben ist*: Zu jedem Kapitel gibt es eine Reihe von „Diskussionsfragen“ und Aufgaben. Anhand der Fragen können Sie selbst einschätzen, wie gut sie das Thema wirklich verstanden haben. Einige Fragen lassen sich nur mit dem Wissen aus nachfolgenden Kapiteln beantworten. Diese Fragen sind mit einem Stern gekennzeichnet. Manche Aufgaben sind insofern eine Herausforderung, als dass sie mathematisch oder/und inhaltlich anspruchsvoller sind. Auch diese Aufgaben sind mit einem Stern gekennzeichnet. Nicht alle Informationen, die Sie zur Lösung der Aufgaben benötigen, finden Sie hier in diesem Buch. Standardwerte, wie die Dichte von Gold oder die relative Atommasse von Kupfer, schlagen Sie bitte in den ausgezeichneten, im Internet verfügbaren Übersichten nach. Etliche nützliche Quellen für Dozenten, darunter Gleichungen, Vorlesungsvorschläge und die Lösungen zu den Aufgaben in diesem Buch finden Sie auf den Internetseiten des Verlages. Weiterführende Informationen, wie eine aktuelle Liste empfehlenswerter Internetseiten, finden Sie auf meiner Homepage.

Ich möchte mich bei den Menschen bedanken, die mich durch zahlreiche Diskussionen, Anregungen und Vorschläge unterstützt haben. Besonders erwähnen möchte ich meine Fachkollegen Arne Nylandsted Larsen, Ivan Steensgaard, Maria Fuglsang Jensen, Justin Wells sowie viele andere Seminarleiter und Studenten, die an der Vorbereitung und Durchführung der Vorlesung in Århus beteiligt waren.

1

Chemische Bindung in Festkörpern

In diesem Kapitel befassen wir uns mit verschiedenen Mechanismen, die zu einer Bindung zwischen Atomen führen, sodass daraus ein Festkörper entsteht. Dabei werden wir verschiedene Fälle betrachten: ionische Bindung (Ionenbindung), kovalente Bindung (Atombindung) und metallische Bindung (Metallbindung). Im Kopf sollten Sie aber immer behalten, dass diese Bindungstypen nur idealisierte Grenzfälle sind. Oft begegnen uns gemischte Bindungen, wie eine Kombination aus metallischer und kovalenter Bindung bei den Übergangsmetallen.

Wie in der herkömmlichen Chemie sind nur eine begrenzte Anzahl aller Elektronen am Aufbau der Bindung beteiligt. Diese sogenannten **Valenzelektronen** sind die Elektronen, die sich in den äußeren Schalen (bzw. der äußersten Schale) eines Atoms befinden. Die Elektronen in den inneren Schalen sind so eng an den Kern gebunden, dass sie die Anwesenheit anderer Atome in ihrer Umgebung gar nicht spüren.

1.1

Anziehende und abstoßende Kräfte

Damit in einem Festkörper oder in einem Molekül eine Bindung aufgebaut werden kann, müssen zwei verschiedene Kräfte wirken. Eine anziehende Kraft ist für jede Bindung notwendig. Verschiedene Arten von Anziehungskräften werden wir gleich diskutieren. Es muss aber auch eine abstoßende Kraft wirken, die verhindert, dass sich die Atome zu nahe kommen. Ein möglicher Ausdruck für ein **zwischenatomares Potential** ist daher

$$\phi(r) = \frac{A}{r^n} - \frac{B}{r^m} \quad (1.1)$$

mit $n > m$, d. h. für kurze Abstände muss der abstoßende Teil vorherrschen (manchmal wird das auch durch die Annahme eines exponentiell fallenden abstoßenden Potentials erreicht). Ein solches Potential und die zugehörige Kraft sind in Abbildung 1.1 dargestellt. Hinter der starken Abstoßung für kleine Abstände steckt das Pauli-Prinzip. Wenn sich die Elektronenwolken zweier Atome stark überlappen, müssen sich die Wellenfunktionen so ändern, dass sie orthogonal zueinander sind, denn das Pauli-Prinzip verbietet, dass sich mehr als zwei Elektronen in demselben Quantenzustand befinden. Die Orthogonalisierung kostet viel Energie, daher die starke Abstoßung.

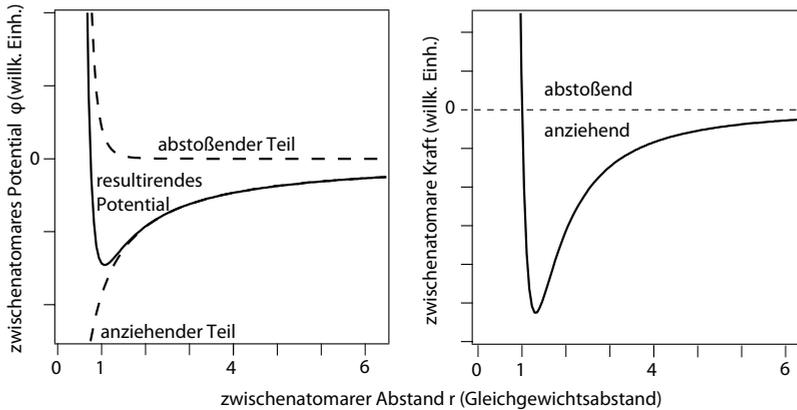


Abbildung 1.1

(a) Ein typisches zwischenatomares Potential für die Bindung in Festkörpern gemäß (1.1) mit $n = 6$ und $m = 1$. (b) Resultierende Kraft, d. h., $-\text{grad}\phi(r)$.

1.2

Ionische Bindung (Ionenbindung)

Bei der Ionenbindung findet ein Elektronentransfer von einem elektropositiven Atom zu einem elektronegativen Atom statt. Die Bindungskraft ist die Coulomb-Anziehung zwischen den beiden resultierenden Ionen. Die Ionisation der beiden Atome kostet üblicherweise etwas Energie. Bei **NaCl** ist die Ionisationsenergie von Na gleich 5,1 eV, die Elektronenaffinität von Cl ist aber nur 3,6 eV. Für die Bildung eines Ionenpaares müssen daher insgesamt $5,1 - 3,6 = 1,5$ eV aufgebracht werden. Der Energiegewinn ergibt sich aus dem Coulomb-Potential. Für ein einzelnes Na-Ion und ein einzelnes Cl-Ion in einem Abstand von $a = 0,28$ nm ist das Coulomb-Potential $-e^2/4\pi\epsilon_0 a$ gleich 5,1 eV.

Gleich werden wir auch Potentialenergien für komplizierte Strukturen untersuchen. Dabei ist es wichtig, zwischen den verschiedenen Energiebeiträgen zu unterscheiden: Die *Kohäsionsenergie* ist die Differenz zwischen der Energie eines Festkörpers und der Energie seiner einzelnen Atome. Bei einem Festkörper mit Ionenbindung lässt sich die Energie aus der *Gitterenergie*, also dem elektrostatischen Energiegewinn beim Zusammenbau des Gitters, sowie aus der *Ionisationsenergie* und der *Elektronenaffinität* der Atome berechnen.

1.3

Kovalente Bindung (Atombindung)

Die kovalente Bindung beruht darauf, dass sich zwei verschiedene Atome tatsächlich ein Elektron teilen. Der einfachste Fall ist der eines Wasserstoffmoleküls, den wir gleich quantitativ diskutieren. Bei Festkörpern findet man die kovalente Bindung oft bei Elementen mit einer im Wesentlichen halb gefüllten äußeren Schale. Ein berühmtes Beispiel ist Kohlenstoff, der als **Diamant** oder als **Graphit** vorkommt. Es gibt aber auch komplexe Moleküle mit kovalenter Bindung, wie Buckminster-Fullerene **C₆₀** oder **Kohlenstoffnanoröhren**. Die kovalenten Bindungen im Diamanten sind aus einer Linearkombination des $2s$ -Orbitals und dreier $2p$ -Orbitale konstruiert. Aus dieser Linearkombination ergeben sich vier sogenannte sp^3 -Orbitale, die in einer tetraedrischen Konfiguration aus den Kohlenstoffatomen herausragen. Im Graphit wird das $2s$ -Orbital mit nur zwei $2p$ -Orbitalen kombiniert. Daraus ergeben sich drei sp^2 -Orbitale, die alle in einer Ebene liegen und miteinander Winkel von 120° einschließen, sowie ein p -Orbital, das senkrecht zu dieser Ebene orientiert ist. Schon diese Linearkombination von Orbitalen offenbart ein wichtiges Merkmal der kovalenten Bindung: Sie ist stark gerichtet. Außerdem ist sie sehr stabil, denn die Bindungsenergien liegen im Bereich von einigen Elektronenvolt.

Ein sehr lehrreiches Beispiel für eine kovalente Bindung ist das Wasserstoffmolekül **H₂**, für das wir die Lösung hier skizzieren. Wir werden so weit ins Detail gehen, wie für die nachfolgenden Kapitel notwendig. Wir gehen von zwei Wasserstoffatomen aus, deren Kerne sich bei \mathbf{R}_A und \mathbf{R}_B befinden, ihr Abstand sei $|\mathbf{R}_B - \mathbf{R}_A| = R$. Natürlich kennen wir die Lösung der Schrödinger-Gleichung für jedes der beiden Atome. Diese Grundzustands-Wellenfunktionen wollen wir mit Ψ_A und Ψ_B bezeichnen. Den Hamilton-Operator des Wasserstoffmoleküls können wir dann als

$$H = -\frac{\hbar^2 \nabla_1^2}{2m_e} - \frac{\hbar^2 \nabla_2^2}{2m_e} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left\{ \frac{1}{R} + \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} - \frac{1}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{r}_1|} - \frac{1}{|\mathbf{R}_B - \mathbf{r}_2|} - \frac{1}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{r}_2|} - \frac{1}{|\mathbf{R}_B - \mathbf{r}_1|} \right\} \quad (1.2)$$

schreiben. Dabei sind \mathbf{r}_1 und \mathbf{r}_2 die Koordinaten der Elektronen, die zum Kern A bzw. zum Kern B gehören. Die ersten beiden Terme beschreiben die kinetische Energie der beiden Elektronen. Die Operatoren ∇_1^2 und ∇_2^2 wirken nur auf die Koordinaten \mathbf{r}_1 bzw. \mathbf{r}_2 . Der elektrostatische Term beschreibt die Abstoßung zwischen den beiden Kernen und die Abstoßung zwischen den beiden Elektronen sowie die Anziehung zwischen den Elektronen und den Kernen.

Die Lösung dieses Problems ist nicht einfach. Ohne die elektrostatische Wechselwirkung zwischen den beiden Elektronen würde sie sich stark vereinfachen, denn dann ließe sich der Hamilton-Operator als zweiteilige Summe schreiben mit jeweils einem Term pro Elektron. Die Lösung der zugehörigen Schrödinger-Gleichung wäre dann ein Produkt der beiden Einteilchen-Wellenfunktionen zu den beiden einzelnen Hamilton-Operatoren. Die Zweiteilchen-Wellenfunktion hätte dann die Form $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \Psi_A(\mathbf{r}_1)\Psi_B(\mathbf{r}_2)$. Allerdings ist dies nicht ganz richtig, weil eine solche

Wellenfunktion nicht mit dem Pauli-Prinzip vereinbar ist. Elektronen sind Fermionen. Also muss die Gesamtwellenfunktion bezüglich eines Austauschs der Teilchen antisymmetrisch sein – eine Forderung, die diese einfache Produkt-Wellenfunktion nicht erfüllt.

Die Gesamtwellenfunktion setzt sich aus einem räumlichen Teil und einem Spinteil zusammen. Daher gibt es für die Konstruktion einer antisymmetrischen Wellenfunktion zwei Möglichkeiten. Wir können entweder einen symmetrischen räumlichen Teil und einen antisymmetrischen Spinteil verwenden oder einen antisymmetrischen räumlichen Teil und einen symmetrischen Spinteil. Die räumliche Wellenfunktion können wir also folgendermaßen konstruieren:

$$\Psi_{\uparrow\downarrow}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \propto \Psi_A(\mathbf{r}_1)\Psi_B(\mathbf{r}_2) + \Psi_A(\mathbf{r}_2)\Psi_B(\mathbf{r}_1), \quad (1.3)$$

$$\Psi_{\uparrow\uparrow}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \propto \Psi_A(\mathbf{r}_1)\Psi_B(\mathbf{r}_2) - \Psi_A(\mathbf{r}_2)\Psi_B(\mathbf{r}_1). \quad (1.4)$$

Das Pluszeichen in (1.3) liefert eine symmetrische räumliche Wellenfunktion für eine antisymmetrische Spinwellenfunktion mit Gesamtspin gleich null (den sogenannten **Singulett-Zustand**); das Minuszeichen liefert eine antisymmetrische räumliche Wellenfunktion für eine symmetrische Spinwellenfunktion mit dem Gesamtspin gleich 1 (den sogenannten **Triplett-Zustand**).

Die antisymmetrische Wellenfunktion (1.4) verschwindet für $\mathbf{r}_1 = \mathbf{r}_2$, die beiden Elektronen können sich also nicht gleichzeitig am selben Ort befinden. Dies führt zu einer Verringerung der Elektronendichte zwischen den Kernen und somit zu einem Antibindungszustand. Im symmetrischen Fall haben die Elektronen dagegen entgegengesetzte Spins und können sich gleichzeitig am selben Ort befinden, was zu einer Ladungshäufung zwischen den Kernen und somit zu einem Bindungszustand führt (vgl. Abbildung 1.2).

Eine Methode zur näherungsweisen Berechnung der Eigenwerte von (1.2) wurde im Jahr 1927 von W. Heitler und F. London vorgeschlagen. Die Idee ist, die bekannten $1s$ -Einteilchen-Wellenfunktionen für atomaren Wasserstoff Ψ_A und Ψ_B zu verwenden und daraus eine Zweielektronen-Wellenfunktion $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ zu bilden, die entweder durch (1.3) oder durch (1.4) gegeben ist. Eine obere Grenze für die Eigenwerte zur Grundzustandsenergie können wir dann durch

$$E = \frac{\int \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) H \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2}{\int \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2} \quad (1.5)$$

berechnen.

Die Rechnung ist recht länglich, und wir lassen sie daher hier weg. Die Grundzustandsenergien, die sich daraus für den Singulett- und den Triplett-Zustand ergeben, lassen sich in der Form

$$E_{\text{Singulett}} = 2E_0 + \Delta E_{\uparrow\downarrow} \quad (1.6)$$

$$E_{\text{Triplett}} = 2E_0 + \Delta E_{\uparrow\uparrow} \quad (1.7)$$

schreiben. Dabei ist E_0 die Grundzustandsenergie für ein Wasserstoffatom, die hier zweimal vorkommt, weil wir von zwei Atomen ausgegangen sind. Die Energien $\Delta E_{\uparrow\uparrow}$

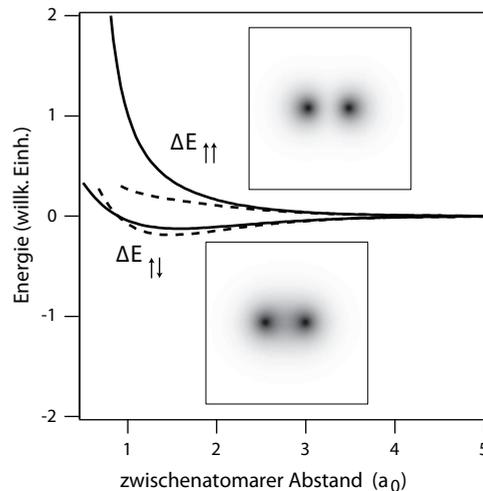


Abbildung 1.2

Die Energieänderungen $\Delta E_{\uparrow\uparrow}$ und $\Delta E_{\uparrow\downarrow}$ für die Bildung des Wasserstoffmoleküls. Die gestrichelten Linien stehen für die Näherung für große Abstände. Die beiden Einsätze zeigen Graustufenbilder der zugehörigen Elektronenwahrscheinlichkeitsdichte.

und $\Delta E_{\uparrow\downarrow}$ sind ebenfalls in Abbildung 1.2 dargestellt. Die Energie $\Delta E_{\uparrow\uparrow}$ ist immer größer als null und führt zu keiner chemischen Bindung. Die Energie $\Delta E_{\uparrow\downarrow}$ hat jedoch ein Minimum, das kleiner als null ist, und zwar bei ungefähr dem Eineinhalbfachen des Bohr-Radius. Das ist der Bindungszustand.

Für große Abstände zwischen den Kernen lassen sich die Gleichungen (1.6) und (1.7) weiter vereinfachen:

$$E = 2E_0 + C \pm X. \quad (1.8)$$

Die Energieänderung bei einer Bindung hat also zwei Teile. Einer der beiden Teile hängt von den gegenseitigen Spinorientierungen der Elektronen ab ($\pm X$), der andere nicht (C). Die Energiedifferenz zwischen diesen beiden Zuständen ist $2X$, also das Doppelte der sogenannten **Austauschenergie** X . Im Fall des Wasserstoffmoleküls ist die Austauschenergie immer negativ.

Ähnliche Überlegungen werden wir im Kapitel über den Magnetismus anstellen. Das der magnetischen Ordnung zugrundeliegende Prinzip ähnelt sehr stark der hier vorliegenden Situation. Die Gesamtenergie eines Elektronensystems hängt über die Austauschenergie von den gegenseitigen Spinorientierungen der Elektronen ab, und deshalb wird eine besonders geordnete Spinkonfiguration bevorzugt. Bei zwei Elektronen ist der „magnetische“ Charakter einfach durch das Vorzeichen von X gegeben. Hat X ein negatives Vorzeichen, so ist die Kopplung mit zwei entgegengesetzten Spins bevorzugt (das ist der antiferromagnetische Fall). Ist das Vorzeichen von X dagegen positiv, ergibt sich eine Situation, in der für parallel ausgerichtete Spins die niedrigste Energie erreicht wird (das ist der ferromagnetische Fall).

1.4 Metallbindung

Bei Metallen sind die äußeren Valenzelektronen von den Ionenrümpfen getrennt. Anders als bei Festkörpern mit Ionenbindung gibt es aber keine elektronegativen Ionen, die diese Elektronen binden könnten. Deshalb können sich die Elektronen zwischen den verbliebenen Ionenrümpfen frei bewegen. Diese delokalisierten Valenzelektronen leiten den elektrischen Strom, weshalb man sie oft auch als **Leitungselektronen** bezeichnet. Es ist zu erwarten, dass sich Metalle aus Elementen bilden, bei denen die Energiekosten zur Freisetzung von Außenelektronen nicht zu hoch sind. Trotzdem kostet diese Freisetzung immer etwas Energie, die von der Bindung mehr als kompensiert werden muss. Den Energiegewinn aus einer Bindung in einem intuitiven Bild zu erklären, ist schwierig, wir können aber zumindest versuchen, ihn uns plausibel zu machen. Letztlich muss die Bindung auf eine Art Energieverringering zurückzuführen sein.

Ein sich verringernder Energiebeitrag ist die kinetische Energie der Leitungselektronen. Um uns das klar zu machen, betrachten wir den Anteil der kinetischen Energie $T = -\hbar^2 \nabla^2 / 2m_e$ in einem Hamilton-Operator. Ein Matrixelement $\langle \Psi | T | \Psi \rangle$ misst die kinetische Energie eines Teilchens. Dabei ist $T\Psi$ proportional zur zweiten räumlichen Ableitung der Wellenfunktion, also der Krümmung. Die Krümmung der Wellenfunktion ist bei einem Elektron, das an einem Atom lokalisiert ist, wesentlich größer als bei einem nahezu freien Elektron in einem Metall, und genau daraus ergibt sich der Energiegewinn.

Der andere Beitrag zur Elektronenenergie ist die potentielle Energie. Man sollte annehmen, dass das mittlere elektrostatische Potential jedes Einzelektrons in einem Festkörper nahezu null ist, weil es (fast) genauso viele andere Elektronen wie Ionen mit derselben Ladungsmenge gibt. Das stellt sich allerdings als Irrtum heraus. In Wirklichkeit sehen die Elektronen ein anziehendes Potential. Der Grund dafür hängt teilweise wieder mit dem Pauli-Prinzip zusammen, das – grob gesprochen – verbietet, dass sich zwei Elektronen mit derselben Spinrichtung am selben Ort befinden, und deshalb gehen die Elektronen einander „aus dem Weg“. Zusätzlich gibt es auch noch eine direkte Coulomb-Wechselwirkung zwischen den Elektronen, die dazu führt, dass sich die Elektronen meiden. Detailliert werden wir darauf eingehen, wenn wir uns mit dem Magnetismus beschäftigen.

Typischerweise ist die Metallbindung schwächer als die kovalente oder ionische Bindung. Die Bindungsenergie beträgt bis zu einigen Elektronenvolt pro Atom. Stärkere Bindungen findet man bei Übergangsmetallen, d. h. Metallen, die sowohl *s*- als auch *p*-Leitungselektronen und teilweise gefüllte *d*-Schalen besitzen. Zurückführen lässt sich dies auf das Vorliegen einer gemischten Bindung. Die *s*- und *p*-Elektronen werden zu delokalisierten metallischen Leitungselektronen, während die *d*-Elektronen lokalisierte Bindungen vom kovalenten Typ eingehen.

1.5

Wasserstoffbrückenbindung

Wasserstoffatome haben nur ein Elektron und können genau eine kovalente Bindung eingehen. Wird die Bindung zu einem stark elektronegativen Atom (wie F oder O) aufgebaut, ist das Elektron hauptsächlich in der Nähe dieses Atoms lokalisiert, und der Wasserstoffkern wirkt als eine isolierte positive (Teil-) Ladung. Aufgrund der geringen Größe kann diese positive Ladungsdichte beachtlich sein. So kann sie negative (Teil-) Ladungen in anderen Molekülen anziehen, um eine elektrostatische Bindung aufzubauen. Diese Art von Bindung nennt man Wasserstoffbrückenbindung. In der Regel ist sie ziemlich schwach, aber in einigen Fällen kann die Kohäsionsenergie bis zu einigen Hundert meV pro Atom betragen. Sie ist für die zwischenmolekulare Wechselwirkung in Wassereis verantwortlich und für die Bindung der DNA-Doppelhelix.

1.6

van-der-Waals-Bindung

Der Begriff van-der-Waals-Bindung bezeichnet einen schwachen, rein quantenmechanischen Effekt. Die Elektronenwolke um ein Atom oder ein Molekül hat keine statische Ladungsverteilung, sondern eine Verteilung, die quantenmechanischen Fluktuationen unterliegt. Bei einem einfachen Atom mit einer abgeschlossenen Schale kann man die Ladungsverteilung als ein fluktuierendes Dipolmoment betrachten. Dieses Dipolmoment kann andere benachbarte Atome polarisieren, und die Wechselwirkung zwischen den beiden benachbarten Dipolen reduziert die Gesamtenergie, d. h., dies kann zu einer Bindung führen. Diese Art von Bindung gibt es bei jedem Festkörper, aber sie ist viel schwächer als eine ionische, kovalente oder metallische Bindung. Typische Bindungsenergien liegen im meV-Bereich, und daher lässt sich die van-der-Waals-Bindung nur bei Festkörpern beobachten, die kein anderes Bindungsverhalten zeigen. Das betrifft beispielsweise Edelgase. Reine van-der-Waals-Kristalle können nur bei sehr tiefen Temperaturen existieren.

1.7

Diskussion und Aufgaben

1.7.1

Diskussion

- 1.1. Warum ist ein typisches zwischenatomares Potential wie das aus Abbildung 1.1 auf Seite 2 so asymmetrisch?
- 1.2. Aus welchen Elementen bilden sich vorzugsweise Kristalle mit Ionenbindung?
- 1.3. Welche Kräfte sind für eine Ionenbindung wichtig?
- 1.4. Wie hängt die Gitterenergie in einem ionischen Kristall von dem Abstand zwischen den Atomen ab?

- 1.5. Erläutern Sie den Unterschied zwischen Kohäsionsenergie und Gitterenergie.
- 1.6. Aus welchen Elementen bilden sich vorzugsweise Metalle?
- 1.7. Woraus ergibt sich der Energiegewinn bei einer Metallbindung?
- 1.8. Was ist der Unterschied zwischen einem einfachen Metall und einem Übergangsmetall (hinsichtlich der Definition und typischer physikalischer Eigenschaften)?
- 1.9. Warum ist die van-der-Waals-Bindung viel schwächer als die meisten anderen Bindungsarten?

1.7.2

Aufgaben

- 1.1 *Metallbindung*: Mithilfe einiger einfacher Argumente lässt sich erklären, warum die Metallbindung stabil ist. Ein Argument hängt damit zusammen, dass die Wellenfunktion im Raum verschmiert sein kann. Das reduziert nämlich die Unbestimmtheit des Impulses Δp und damit den größtmöglichen Impuls (und die Energie) über die Ungleichung $\Delta p \Delta x = \hbar/2$. Schätzen Sie ab, um wie viel sich Δp reduziert, wenn die Wellenfunktion nicht nur über typische atomare Abstände verschmiert sein kann (Bohr-Radius), sondern über typische Abmessungen der Gittereinheitszelle (das sind einige Angström bzw. das Zehnfache des Bohr-Radius). Wenn Sie annehmen, dass der größtmögliche Impuls p einer größtmöglichen kinetischen Energie $E = p^2/2m_e$ entspricht, wie stark reduziert sich dann die kinetische Energie?
- 1.2 *van-der-Waals-Kraft*: Zeigen Sie, dass die Bindungsenergie durch die van-der-Waals-Kraft zwischen zwei Atomen von ihrem Abstand r wie r^{-6} abhängt. *Hinweis*: Die van-der-Waals-Wechselwirkung ergibt sich aus der gegenseitigen Wechselwirkung zwischen fluktuierenden Dipolen. Betrachten Sie ein Atom, das spontan ein Dipolmoment ausbildet. Dieses Dipolmoment lässt sich durch zwei Punktladungen in einem Abstand d modellieren. Wie ist das elektrische Feld dieses Dipols in einem Abstand r , der wesentlich größer als d ist? Nehmen Sie an, dass ein zweites Atom im Abstand r im Feld des ersten Atoms polarisiert wird, sodass das induzierte Dipolmoment proportional zum Feld ist (vgl. (9.4) in Kapitel 9). Berechnen Sie, wie die potentielle Energie des Systems von r abhängt.

2

Kristallstrukturen

In diesem Buch werden wir es vorwiegend mit perfekt kristallinen Festkörpern zu tun haben, bei denen die Atome in einem perfekten Gitter angeordnet sind, d. h. ohne Defekte, Verunreinigungen und Ränder. Es stellt sich heraus, dass es uns die perfekte Periodizität und Translationsinvarianz erlaubt, trotz der überaus vielen ($\approx N_A$) beteiligten Teilchen sehr gute Modelle für den Festkörperzustand zu entwickeln. Man könnte meinen, dass solche perfekten Kristalle für echte Stoffe nicht besonders relevant sind, doch das ist ein Irrtum. Tatsächlich setzen sich viele Festkörper aus kleinen Kristallkörnern zusammen. Aufgrund der Tatsache, dass diese Körner dreidimensional sind, ist die Anzahl der Atome an der **Korngrenze** im Vergleich zur Anzahl der Atome im Korn sehr klein. Bei einer Korngröße in der Größenordnung von 1000^3 Atomabständen bilden nur 0,1 % der Atome die Korngrenze, der übrige Teil befindet sich in einer perfekt kristallinen Umgebung. Es gibt jedoch einige Festkörper, die nicht kristallin sind. Man nennt sie **amorphe Festkörper**. Charakterisiert wird der amorphe Zustand durch das Fehlen einer langreichweitigen Ordnung. Zwischen den Atomen gibt es jedoch eine gewisse kurzreichweitige Ordnung.

Dieses Kapitel untergliedert sich in drei Teile. Im ersten Teil definieren wir einige mathematische Grundkonzepte, die wir zur Beschreibung von Kristallen benötigen. Wir halten die Darstellung einfach und verwenden zur Illustration überwiegend zweidimensionale Beispiele. Im zweiten Teil diskutieren wir übliche Kristallstrukturen. Abschließend kommen wir zu einer etwas detaillierteren Diskussion der Röntgenbeugung, denn sie ist eine weit verbreitete Methode, selbst in der Mikrobiologie und der Nanotechnologie, und sie wird Ihnen vermutlich noch sehr oft begegnen.

2.1

Allgemeine Beschreibung von Kristallstrukturen

Unsere Beschreibung von Kristallen beginnt mit der mathematischen Definition des Gitters. Ein **Gitter** ist eine Menge von Punkten, die in regelmäßigen Abständen angeordnet sind. Die Orte dieser Punkte sind durch Vielfache von erzeugenden Vektoren

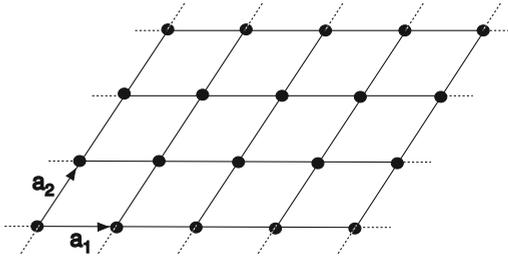


Abbildung 2.1
Beispiel für ein zweidimensionales Bravais-Gitter.

bestimmt. Die Definition eines Punktgitters \mathbf{R}_{mn} durch zwei Vektoren \mathbf{a}_1 und \mathbf{a}_2 würde in zwei Dimensionen

$$\mathbf{R} = m\mathbf{a}_1 + n\mathbf{a}_2 \quad (2.1)$$

lauten. Dabei sind n und m ganze Zahlen. In drei Dimensionen wäre die Definition

$$\mathbf{R} = m\mathbf{a}_1 + n\mathbf{a}_2 + o\mathbf{a}_3. \quad (2.2)$$

Ein solches Punktgitter nennt man **Bravais-Gitter**. Die Anzahl der möglichen Bravais-Gitter, die sich in ihrer Symmetrie unterscheiden, ist in zwei Dimensionen auf 5 und in drei Dimensionen auf 14 beschränkt. Ein Beispiel eines zweidimensionalen Gitters zeigt Abbildung 2.1. Die Längen der Vektoren \mathbf{a}_1 und \mathbf{a}_2 bezeichnet man oft als **Gitterparameter**.

Nachdem wir nun das Gitter definiert haben, wenden wir uns der Definition der **primitiven Elementarzelle** zu. Das ist ein Volumen im Raum, das nach der Verschiebung durch alle Vektoren des Bravais-Gitters den Raum ohne Überschneidungen und ohne Leerstellen ausfüllt. Die primitive Elementarzelle eines Gitters enthält nur einen Gitterpunkt. Es lassen sich auch nicht-primitive **Elementarzellen** definieren, die mehrere Gitterpunkte enthalten. Diese füllen den Raum ohne Leerstellen aus, wenn man sie

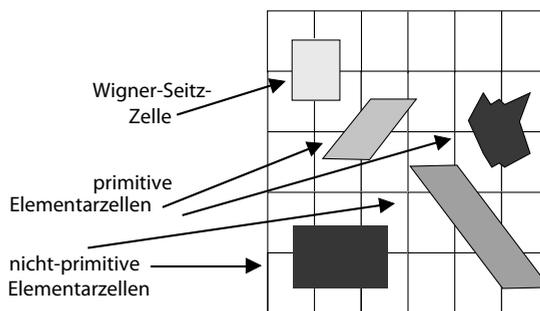


Abbildung 2.2
Veranschaulichung von (primitiven und nicht-primitiven) Elementarzellen und der Wigner-Seitz-Zelle für ein zweidimensionales Rechteckgitter.

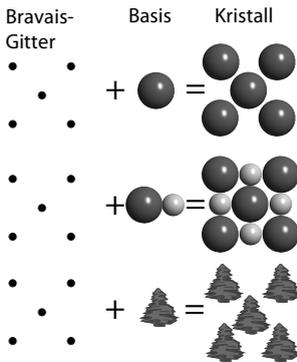


Abbildung 2.3

Ein zweidimensionales Bravais-Gitter mit zwei verschiedenen Basen.

um eine Teilmenge der Bravais-Gittervektoren verschiebt. Mögliche Elementarzellen in einem zweidimensionalen rechteckigen Bravais-Gitter sind in Abbildung 2.2 dargestellt. Aus der Abbildung geht klar hervor, dass man eine nicht-primitive Elementarzelle um ein Vielfaches eines (oder zweier) Gittervektoren verschieben muss, um den Raum ohne Leerstellen oder Überschneidungen zu füllen. Eine spezielle Wahl der primitiven Elementarzelle ist die **Wigner-Seitz-Zelle**, die ebenfalls in Abbildung 2.2 zu sehen ist. Dabei handelt es sich um das Gebiet im Raum, das einem gegebenen Gitterpunkt näher ist als jedem anderen Punkt.

Die letzte Definition, die wir zur Beschreibung eines echten Kristalls benötigen, ist die einer **Basis**. Die Basis ist das, was wir an die Gitterpunkte „setzen“, also die Bausteine des realen Kristalls. Die Basis kann aus einem oder mehreren Atomen bestehen. Sie kann sogar aus komplexen Molekülen bestehen, was bei Proteinkristallen der Fall ist. Abbildung 2.3 veranschaulicht verschiedene Fälle.

Zum Abschluss sei noch eine Bemerkung zum Thema Symmetrie erlaubt. Bisher haben wir in unserer Beschreibung nur die **Translationssymmetrie** diskutiert. In einem realen Kristall gibt es aber auch **Punktsymmetrie**. Vergleichen Sie dazu in Abbildung 2.3 die Strukturen in der Mitte und ganz unten. Die mittlere Struktur besitzt eine Reihe von Symmetrieelementen, welche die untere Struktur nicht hat. Das sind beispielsweise Spiegelachsen, eine Rotationsachse und das Vorliegen von Inversionssymmetrie. Die Kenntnis solcher Symmetrien kann bei der Beschreibung von Kristalleigenschaften sehr nützlich sein.

2.2

Einige wichtige Kristallstrukturen

Nach dieser ziemlich formalen Betrachtung wollen wir uns eine Reihe von häufig vorkommenden Kristallstrukturen ansehen. Teilweise werden wir auch eine Verbindung zum vorigen Kapitel herstellen können. Wir werden versuchen zu verstehen, warum eine bestimmte Bindungsart eine bestimmte Struktur bevorzugt.

2.2.1

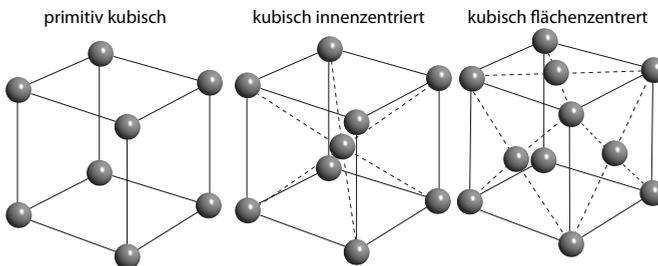
Kubische Strukturen

Die in Abbildung 2.4a dargestellte **primitiv kubische Struktur** ist zwar nicht sehr häufig, aber ein wichtiger Ausgangspunkt für viele andere Strukturen. Der Grund, weshalb diese Struktur nicht häufig vorkommt, ist ihre Offenheit, d. h. es gibt viele Lücken, wenn wir uns die Ionen als Kugeln vorstellen. In Metallen spielt die gerichtete Bindung keine Rolle, und die Atome bevorzugen deshalb dichter gepackte Strukturen. Bei kovalenten Festkörpern spielt die gerichtete Bindung *schon* eine Rolle, aber sechs Bindungen an demselben Atom in einer oktaedrischen Konfiguration sind bei elementaren Festkörpern nicht üblich.

Die Packungsdichte der kubischen Struktur verbessert sich bei den **kubisch innen-zentrierten (bcc)** und den **kubisch flächenzentrierten (fcc)** Strukturen, die ebenfalls in Abbildung 2.4 dargestellt sind. Tatsächlich hat die fcc-Struktur für Kugeln die größtmögliche Packungsdichte, wie wir später sehen werden. Diese beiden Strukturen sind sehr weit verbreitet: 17 Elemente kristallisieren in der bcc-Struktur und 24 Elemente in der fcc-Struktur. Bedenken Sie, dass nur bei der primitiv kubischen Struktur der Würfel identisch mit dem Bravais-Gitter ist. Bei den bcc- und den fcc-Gittern ist der Würfel zwar auch eine Elementarzelle, aber nicht die primitive.

Wichtig sind auch kubische Strukturen mit einer komplexeren Basis, die nicht nur aus einem Atom besteht. Abbildung 2.5 zeigt die Strukturen von CsCl und NaCl, die beide kubisch sind und eine Basis aus zwei Atomen haben.

Aus der Kenntnis der Kristallstruktur von NaCl heraus können wir nun den elektrostatischen Beitrag zur Kristallbindung berechnen, d. h. die in Kapitel 1 diskutierte **Gitterenergie**. Dass der elektrostatische Energiegewinn für die Bindung eines Ionenpaares gleich 5,1 eV ist, hatten wir bereits ausgerechnet. Was ist nun der Energiegewinn für das in Abbildung 2.5 dargestellt Kristallgitter? Um diesen Energiegewinn zu berechnen, betrachten wir ein Na-Ion in der Mitte des Würfels. Um dieses Ion befinden sich in einem Abstand von $a = 0,28$ nm sechs Cl-Ionen. Sie verringern die Energie um $-6e^2/4\pi\epsilon_0 a$. In einem Abstand von $a\sqrt{2}$ befinden sich 12 weitere Na-Ionen, durch

**Abbildung 2.4**

(a) primitiv kubische Struktur; (b) kubisch innenzentrierte (bzw. raumzentrierte) Struktur; (c) kubisch flächenzentrierte Struktur. Beachten Sie, dass die Kugeln wesentlich kleiner dargestellt sind als im Fall der dichtesten Packung.