

### 3. Separation von Gitter- und Elektronodynamik

---

#### 3.1 Relative Größe der Beiträge zum Festkörperhamiltonoperator

In Kapitel 1, Gleichung (1.1) hatten wir bereits den allgemeinen Festkörper-Hamiltonoperator notiert; wenn wir die Terme einzeln berechnen, ist

$$H = T_e + T_K + V_{e-e} + V_{K-K} + V_{e-K} \quad (3.1)$$

mit kinetischen Energietermen  $T_e$ ,  $T_K$  und Wechselwirkungspotentialen

$$V_{e-e} = \sum_{i < j} v_{e-e}(\vec{r}_i - \vec{r}_j), \quad V_{K-K} = \sum_{k < l} v_{K-K}(\vec{R}_k - \vec{R}_l), \quad V_{e-K} = \sum_{i,k} v_{e-K}(\vec{r}_i - \vec{R}_k). \quad (3.2)$$

In dieser allgemeinen Form kann Gleichung (3.1) auch die Situation beschreiben, dass die schweren Teilchen  $K$  nicht die nackten Atomkerne sind sondern Ionen, d.h. Kerne plus Elektronen der inneren, fest mit dem Kern verbundenen Schalen. Dann würden die Wechselwirkungspotentiale  $V_{e-K}$ ,  $V_{K-K}$  nicht freie Coulombpotentiale, sondern abgeschirmte effektive Potentiale zwischen den Ionen bzw. zwischen positivem Ion und den Valenzelektronen (äußeren Elektronen) beschreiben. Bei Betrachtung der nackten Atomkerne sind aber die Potentiale  $v_{e-e}$ ,  $v_{e-K}$ ,  $v_{K-K}$  einfach die elementaren Coulombpotentiale aus Gleichung (1.1).

Es ist günstig, zu atomaren Einheiten überzugehen, wenn man nur die relative Größenordnung der Beiträge in Gl. (3.1) abschätzen möchte<sup>1</sup>. Das bedeutet, dass Längen in Bohrschen Radien

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2} \approx 0.529 \text{ \AA}$$

und Energien in Einheiten von Hartree

$$E_0 = \frac{me^4}{\hbar^2} = \frac{e^2}{a_0} = 1 \text{ Ha} = 2 \text{ Ryd} \approx 27.2 \text{ eV}$$

---

<sup>1</sup> Außerdem sind atomaren Einheiten geeignet für numerischen Berechnungen mit dem Computer.

(Ryd  $\equiv$  Rydberg) gemessen werden. Ortsvektoren werden durch die Ersetzung  $\vec{r} = a_0 \tilde{\vec{r}}$  zu dimensionslosen Vektoren  $\tilde{\vec{r}}$ , Ortsableitungen werden zu  $\nabla_r = \frac{\partial}{\partial \vec{r}} = \frac{1}{a_0} \frac{\partial}{\partial \tilde{\vec{r}}}$ , und damit gilt

$$\begin{aligned}
 \frac{H}{E_0} &= -\frac{1}{2} \frac{a_0 \hbar^2}{e^2 m} \sum_{i=1}^{N_e} \frac{1}{a_0^2} \frac{\partial^2}{\partial \tilde{r}_i^2} - \frac{1}{2} \frac{a_0 \hbar^2}{e^2} \sum_{k=1}^{N_K} \frac{1}{a_0^2 M_k} \frac{\partial^2}{\partial \tilde{R}_k^2} \\
 &\quad + \frac{a_0 e^2}{e^2} \sum_{i < j} \frac{1}{a_0 |\tilde{r}_i - \tilde{r}_j|} + \frac{a_0 e^2}{e^2} \sum_{k < l} \frac{Z_k Z_l}{a_0 |\tilde{R}_k - \tilde{R}_l|} - \frac{a_0 e^2}{e^2} \sum_{i, k} \frac{Z_k}{a_0 |\tilde{r}_i - \tilde{R}_k|} \\
 &= -\frac{1}{2} \sum_i \frac{\partial^2}{\partial \tilde{r}_i^2} - \frac{1}{2} \sum_k \frac{m}{M_k} \frac{\partial^2}{\partial \tilde{R}_k^2} + \sum_{i < j} \frac{1}{|\tilde{r}_i - \tilde{r}_j|} + \sum_{k < l} \frac{Z_k Z_l}{|\tilde{R}_k - \tilde{R}_l|} - \sum_{i, k} \frac{Z_k}{|\tilde{r}_i - \tilde{R}_k|} \tag{3.3}
 \end{aligned}$$

Der Hamiltonoperator hängt nur noch von Kernladungszahlen  $Z_n$  und Massenverhältnissen  $m/M_k$  ab. Insbesondere ist also die relative Größenordnung des Beitrags der kinetischen Energie der Atomkerne (oder auch der Ionen) genau um diesen Faktor  $m/M_k$  kleiner als die anderen Beiträge. Da  $m/M_k$  von der Größenordnung  $10^{-4} - 10^{-5}$  ist, bietet sich eine Entwicklung nach diesem Parameter und damit nach der kinetischen Energie der Atome  $T_K$  an. In niedrigster Näherung wird man also die Kerne als unbeweglich ansehen können und somit Elektronen im starren Gitter betrachten und den Einfluss der Bewegung der Kerne (Ionen) nur störungstheoretisch berücksichtigen. Die Kleinheit des Parameters  $m/M_k$  ist also der entscheidende Grund dafür, dass man Gitter- und Elektronenbewegung in niedrigster Ordnung als voneinander entkoppelt betrachten, d.h. Gitterschwingungen (Phononen) und Elektronen zunächst als unabhängig voneinander behandeln kann. Korrekturen dazu, d.h. die Elektron-Phonon-Kopplung, wird dann störungstheoretisch behandelt. Die Entkopplung von Gitter- und Elektronenfreiheitsgraden pünktieren wir im nächsten Kapitel.

### 3.2 Adiabatische Näherung (Born-Oppenheimer-Näherung)

Wir fassen jetzt die kinetische Energie der Kerne  $T_K$  als Störung auf und vernachlässigen sie in niedrigster Ordnung:

$$H = H_0 + T_K \quad \text{mit} \quad H_0 = T_e + V_{e-K}(\underline{\vec{r}}, \underline{\vec{R}}) + V_{e-e}(\underline{\vec{r}}) + V_{K-K}(\underline{\vec{R}}) \tag{3.4}$$

mit  $3N_e$ -dimensionalen Vektoren der Elektronpositionen  $\underline{\vec{r}} = (\vec{r}_1, \vec{r}_2 \dots \vec{r}_{N_e})$  und  $3N_K$ -dimensionalen Vektoren der Kernpositionen  $\underline{\vec{R}} = (\vec{R}_1, \vec{R}_2 \dots \vec{R}_{N_K})$ .

Wir gehen jetzt davon aus, dass wir die zu  $H_0$  gehörige Schrödinger-Gleichung lösen können; diese Gleichung ist nur noch eine Differentialgleichung bezüglich der Elektronenpositionen  $\underline{\vec{r}}$ , da in  $H_0$  keine Kernimpulse auftreten. Die Kernpositionen treten in der zu  $H_0$  gehörigen Schrödinger-Gleichung nur als Parameter auf.  $H_0$  beschreibt also das quantenmechanische Problem von  $N_e$  wechselwirkenden Elektronen im statischen Potential, das von  $N_K$  Atomkernen an festen Positionen  $\underline{\vec{R}}$  erzeugt wird. Diese festen Atompositionen gehen auch in die elektronischen Wellenfunktionen  $\{\phi_\alpha(\underline{\vec{r}}, \underline{\vec{R}})\}$  und die Eigenwerte  $\varepsilon_\alpha(\underline{\vec{R}})$  als Parameter ein:

$$H_0 \phi_\alpha(\underline{\vec{r}}, \underline{\vec{R}}) = \varepsilon_\alpha(\underline{\vec{R}}) \phi_\alpha(\underline{\vec{r}}, \underline{\vec{R}}) \quad (3.5)$$

wobei  $\{\alpha\}$  für einen vollständigen Satz von elektronischen Quantenzahlen steht. Für jede Konfiguration  $\underline{\vec{R}}$  der Atomkerne bilden die  $\{\phi_\alpha(\underline{\vec{r}}, \underline{\vec{R}})\}$  ein vollständiges Funktionensystem. Die Wellenfunktion  $\psi(\underline{\vec{r}}, \underline{\vec{R}})$  des vollen Hamiltonoperators  $H$ , d.h. eine Lösung des Eigenwertproblems

$$H\psi(\underline{\vec{r}}, \underline{\vec{R}}) = E\psi(\underline{\vec{r}}, \underline{\vec{R}}) \quad (3.6)$$

muss sich daher für jedes feste  $\underline{\vec{R}}$  nach den  $\phi_\alpha(\underline{\vec{r}}, \underline{\vec{R}})$  entwickeln lassen:

$$\psi(\underline{\vec{r}}, \underline{\vec{R}}) = \sum_{\alpha} \chi_{\alpha}(\underline{\vec{R}}) \phi_{\alpha}(\underline{\vec{r}}, \underline{\vec{R}}) \quad (3.7)$$

In Gl. (3.6) eingesetzt liefert das

$$\begin{aligned} (H - E)\psi(\underline{\vec{r}}, \underline{\vec{R}}) &= \sum_{\alpha} (H_0 + T_K - E)\chi_{\alpha}(\underline{\vec{R}}) \phi_{\alpha}(\underline{\vec{r}}, \underline{\vec{R}}) \\ &= (\varepsilon_{\alpha}(\underline{\vec{R}}) + T_K - E)\chi_{\alpha}(\underline{\vec{R}}) \phi_{\alpha}(\underline{\vec{r}}, \underline{\vec{R}}) = 0 \end{aligned} \quad (3.8)$$

Multiplikation von links mit  $\phi_{\beta}^*(\underline{\vec{r}}, \underline{\vec{R}})$  und Integration über alle Elektronenpositionen  $\underline{\vec{r}}$  liefert (mit Vollständigkeit und Orthonormierung der  $\{\phi_{\alpha}(\underline{\vec{r}}, \underline{\vec{R}})\}$ )

$$\begin{aligned} 0 &= \sum_{\alpha} \int d\underline{\vec{r}} \phi_{\beta}^*(\underline{\vec{r}}, \underline{\vec{R}}) (\varepsilon_{\alpha}(\underline{\vec{R}}) + T_K - E) \chi_{\alpha}(\underline{\vec{R}}) \phi_{\alpha}(\underline{\vec{r}}, \underline{\vec{R}}) \\ &= \sum_{\alpha} \delta_{\alpha\beta} (\varepsilon_{\alpha}(\underline{\vec{R}}) - E) \chi_{\alpha}(\underline{\vec{R}}) - \sum_{\alpha} \int d\underline{\vec{r}} \phi_{\beta}^*(\underline{\vec{r}}, \underline{\vec{R}}) \frac{\hbar^2}{2M_k} \frac{\partial^2}{\partial \underline{\vec{R}}^2} \chi_{\alpha}(\underline{\vec{R}}) \phi_{\alpha}(\underline{\vec{r}}, \underline{\vec{R}}), \end{aligned} \quad (3.9)$$

wobei wir im letzten Schritt mit dem Faktor  $1/M_k$  die Annahme gemacht haben, dass es sich nur um eine Atomsorte handelt, was die Notation etwas vereinfacht. Die Ableitungen berechnen wir mit der Produktregel

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2}{\partial \underline{\mathbf{R}}^2} \left( \chi_\alpha(\underline{\mathbf{R}}) \Phi_\alpha(\underline{\mathbf{r}}, \underline{\mathbf{R}}) \right) = \\ \Phi_\alpha(\underline{\mathbf{r}}, \underline{\mathbf{R}}) \frac{\partial^2}{\partial \underline{\mathbf{R}}^2} \chi_\alpha(\underline{\mathbf{R}}) + 2 \frac{\partial}{\partial \underline{\mathbf{R}}} \Phi_\alpha(\underline{\mathbf{r}}, \underline{\mathbf{R}}) \frac{\partial}{\partial \underline{\mathbf{R}}} \chi_\alpha(\underline{\mathbf{R}}) + \chi_\alpha(\underline{\mathbf{R}}) \frac{\partial^2}{\partial \underline{\mathbf{R}}^2} \Phi_\alpha(\underline{\mathbf{r}}, \underline{\mathbf{R}}) \end{aligned} \quad (3.10)$$

und erhalten

$$\left( T_k + \varepsilon_\beta(\underline{\mathbf{R}}) \right) \chi_\beta(\underline{\mathbf{R}}) + \sum_\alpha A_{\beta,\alpha}(\underline{\mathbf{R}}) \chi_\beta(\underline{\mathbf{R}}) = E \chi_\beta(\underline{\mathbf{R}}). \quad (3.11)$$

mit

$$\begin{aligned} A_{\beta,\alpha}(\underline{\mathbf{R}}) = - \sum_l \frac{\hbar^2}{2M_l} \int d\underline{\mathbf{r}} \left[ \Phi_\beta^*(\underline{\mathbf{r}}, \underline{\mathbf{R}}) \frac{\partial^2}{\partial \underline{\mathbf{R}}^2} \Phi_\alpha(\underline{\mathbf{r}}, \underline{\mathbf{R}}) \right. \\ \left. + 2 \Phi_\beta^*(\underline{\mathbf{r}}, \underline{\mathbf{R}}) \left( \frac{\partial}{\partial \underline{\mathbf{R}}} \Phi_\alpha(\underline{\mathbf{r}}, \underline{\mathbf{R}}) \right) \frac{\partial}{\partial \underline{\mathbf{R}}} \right] \end{aligned} \quad (3.12)$$

Bei Vernachlässigung der Übergangsmatrixelemente  $A_{\beta,\alpha}(\underline{\mathbf{R}})$  zwischen Quantenzahlen  $\alpha$  und  $\beta$  (siehe Seite 38) erhalten wir

$$\left( T_k + \varepsilon_\beta(\underline{\mathbf{R}}) \right) \chi_\beta(\underline{\mathbf{R}}) = E \chi_\beta(\underline{\mathbf{R}}) \quad (3.13)$$

d.h. eine Schrödingergleichung nur für die Atomkerne im effektiven Potential  $\varepsilon_\beta(\underline{\mathbf{R}})$ . Die elektronischen Eigenenergien  $\varepsilon_\alpha(\underline{\mathbf{R}})$  bestimmen also über ihre parametrische Abhängigkeit von der Kernpositionen  $\underline{\mathbf{R}}$  das effektive Potential für die Kerne, in das die nackte Coulombabstößung  $V_{K-K}$  additiv eingeht. Die Effekte der chemischen Bindung und der Ausbildung einer Kristallstruktur mit bevorzugten Positionen  $\underline{\mathbf{R}}_0$  drücken sich dadurch aus, dass  $\varepsilon_\beta(\underline{\mathbf{R}})$  für diese Positionen minimal wird.

In der nächsten harmonischen Näherung, dem Thema des nächsten Kapitels, betrachtet man eine Entwicklung der  $\varepsilon_\alpha(\underline{\mathbf{R}})$  bis zur 2. Ordnung in den Auslenkungen um die Gleichgewichtspositionen  $\underline{\mathbf{R}}_0$ ; dann hat man es mit gekoppelten harmonischen Oszillatoren zu tun, für die die  $\underline{\mathbf{R}}$ -Abhängigkeit der elektronischen Eigenenergien das harmonische Potential bildet. Diesen

Ansatz können wir jetzt nutzen, um die Größenordnung der Eigenenergien der Kernbewegung  $E$  aus Gl. (3.13) abzuschätzen. In einem solchen System gekoppelter Oszillatoren sind die Energien  $E$  von der Größenordnung der Eigenfrequenz

$$E = \hbar\omega \sim \hbar\sqrt{\frac{K}{M}},$$

wobei die effektive Federkonstante durch

$$K \sim \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial R^2}$$

gegeben ist. Wenn wir Auslenkungen auf der Skala des Bohrschen Radius  $\Delta R \sim a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2}$  annehmen und die zweite Ableitung der elektronischen Eigenenergien durch

$$\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial R^2} \sim \frac{E_0}{\Delta R^2}$$

annähern (elektronische Energieskala Hartree:  $E_0 = \frac{me^4}{\hbar^2}$ ), bekommen wir die Abschätzung

$$E^2 = \hbar^2 \omega^2 \sim \hbar^2 \frac{K}{M} \sim \frac{\hbar^2 E_0}{M \Delta R^2} = \frac{E_0 m^2 e^4}{M \hbar^2} = \frac{m}{M} E_0^2 \sim E \sim \sqrt{\frac{m}{M}} E_0 \quad (3.14)$$

Also sind für Schwingungen der Atomkerne typische Energien um einen Faktor  $\sqrt{\frac{m}{M}}$  kleiner als typische elektronische Energien.

Nun fehlt noch die Abschätzung, ob die Vernachlässigung der Beiträge  $A_{\beta,\alpha}(\vec{R})$  aus Gl. (3.11), die auf dem Raum der Kernwellenfunktionen  $\chi_\alpha(\vec{R})$  als Operator wirken, gerechtfertigt ist. Da die Kern-Kern-Wechselwirkung  $V_{K-K}$  in der Schrödinger-Gleichung (3.5) für die Elektronen nur als additive Konstante auftritt, stammt die  $\vec{R}$ -Abhängigkeit der Wellenfunktionen  $\phi_\alpha(\vec{r}, \vec{R})$  im Wesentlichen aus der Elektron-Kern-Wechselwirkung  $V_{e-K}$ . Daher ist nur eine Abhängigkeit von den Relativpositionen  $|\vec{r}_i - \vec{R}_k|$  zu erwarten, und man kann  $\frac{\partial}{\partial R_k}$  in  $\frac{\partial}{\partial r_i}$  umschreiben. Dadurch wird aus dem ersten Beitrag zu  $A_{\beta,\alpha}$  in Gl. (3.12) im Wesentlichen

$$\frac{m}{M} \langle \phi_\beta | T_e | \phi_\alpha \rangle.$$

Dieser Beitrag ist um einen Faktor der Größenordnung  $m/M$  kleiner als die kinetische Energie der Elektronen und damit auch der elektronischen

Eigenenergien  $\varepsilon_\alpha$ . Er ist noch um einen Faktor  $\sqrt{\frac{m}{M}}$  kleiner als die Eigenenergien der Kernbewegung. Den zweiten Beitrag in Gl. (3.12) kann man wie folgt abschätzen:

$$\begin{aligned}
 & \frac{\hbar^2}{2M_l} \int d\vec{r} \phi_\beta^*(\vec{r}, \vec{R}) \left( \frac{\partial}{\partial \vec{R}} \phi_\alpha(\vec{r}, \vec{R}) \right) \frac{\partial}{\partial \vec{R}} \chi_\alpha(\vec{R}) \sim \frac{\hbar}{M} \langle \phi_\beta | p_{\text{Elektron}} | \phi_\alpha \rangle \frac{\partial}{\partial \vec{R}} \chi_\alpha(\vec{R}) \\
 & \sim \int d\vec{R} \chi_\beta(\vec{R}) \frac{\hbar}{M} \langle p_{\text{el}} \rangle \frac{\partial}{\partial \vec{R}} \chi_\alpha(\vec{R}) \sim \frac{1}{M} \langle p_{\text{Elektron}} \rangle \langle P_{\text{Kern}} \rangle \\
 & \sim \frac{1}{M} \sqrt{m E_0} \sqrt{M E_{\text{Kern}}} \sim \sqrt{\frac{m}{M} E_0 \sqrt{\frac{m}{M} E_0}} = \left( \frac{m}{M} \right)^{3/4} E_0
 \end{aligned} \tag{3.15}$$

Dieser vernachlässigte energetische Beitrag ist also um einen Faktor  $(\frac{m}{M})^{3/4}$  kleiner als die rein elektronischen Energien und damit immer noch um einen Faktor  $(\frac{m}{M})^{1/4}$  kleiner als die berücksichtigten charakteristischen Energien der Bewegung der Kerne im effektiven Potential; dieser Faktor  $(\frac{m}{M})^{1/4}$  ist von der Größenordnung  $10^{-1} - 10^{-2}$ . Die **adiabatische Näherung (Born-Oppenheimer-Näherung)** besteht in der Vernachlässigung der  $A_{\beta,\alpha}$ -Terme in der im Prinzip exakten Gleichung (3.11). Damit sind Elektronen- und Kern-Bewegung vollständig voneinander separiert. Die Vorgehensweise ist also folgendermaßen:

- 1) Zunächst ist für fest vorgegebenen Kernpositionen  $\vec{R} = (\vec{R}_1, \vec{R}_2 \dots \vec{R}_{N_K})$  die Schrödingergleichung (3.5) für das elektronische Problem zu lösen, wobei die Energieeigenwerte  $\varepsilon_\alpha(\vec{R})$  von den Kernpositionen  $\vec{R}$  abhängen.
- 2) Dann ist für jede feste Quantenzahl  $\alpha$  die Schrödingergleichung (3.13) zu lösen, wobei die elektronischen Eigenenergien  $\varepsilon_\alpha(\vec{R})$  das effektive Potential für die Atomkerne bilden.

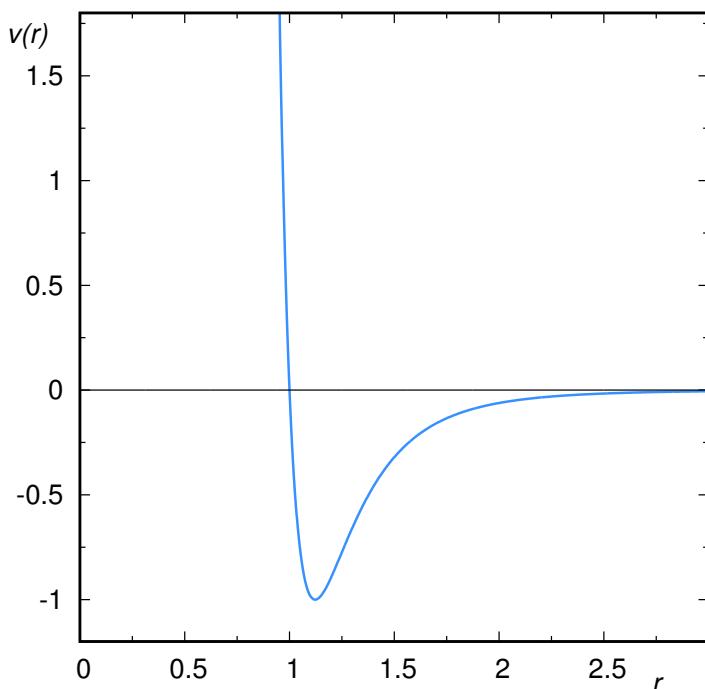
Die physikalische Motivation für dieses Vorgehen ist die Vorstellung, dass sich das Elektronensystem der Kernbewegung praktisch instantan anpasst, weil sich die Elektronenbewegung wegen des Massenverhältnisses  $m/M$  auf wesentlich kürzere Zeitskalen abspielt als die Kernbewegung. Auch wenn sich die Kernen bewegen, sieht das elektronische System ein statisches Potential, als ob die Kerne an den Orten  $\vec{R}$  fest wären. Die Entkopplung heißt adiabatische Näherung, weil sich das Kernsystem so langsam ändert, dass sich für das Elektronensystem immer wieder der Gleichgewichtszustand fester, quasistatischer Kernpositionen einstellt.

### 3.3 Chemische Bindung

Bevor wir zur Beschreibung der Gitterdynamik kommen, wollen wir kurz das effektive Wechselwirkungspotential  $V_{\text{eff}}(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_{N_K})$  diskutieren, in dem sich die Kerne bzw. Ionen bewegen. Dabei handelt es sich bei tiefen Temperaturen um die elektronische Grundzustandenergie  $\varepsilon_0(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_{N_K})$ . Diese kann man im wesentlichen auf zwei Arten bestimmen: 1) durch Methoden der Bandstrukturrechnung wie beispielsweise der Dichtefunktionaltheorie, die das Thema späterer Kapitel sein wird, und 2) durch Modellansätze wie empirische Parametrisierungen, also z.B. Zwei-, Drei- und Vierkörperpotentiale. Zweikörperpotentiale (Paarpotentiale) beispielsweise gehen davon aus, dass man das effektive Potential von  $N_K$  miteinander wechselwirkenden Teilchen als Summe der Wechselwirkung von je zwei der Teilchen darstellen kann:

$$V(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_{N_K}) = \sum_{n < m} v(|\vec{R}_n - \vec{R}_m|) = \frac{1}{2} \sum_{n \neq m} v(|\vec{R}_n - \vec{R}_m|) \quad (3.16)$$

Qualitativ sind Paarpotentiale von der in Abb. 3.1 gezeigten Form; für kleine Abstände gibt es einen stark repulsiven Anteil, der dafür sorgt, dass sich Atome nicht beliebig nahe kommen können. Ein attraktiver Anteil mit schwächerer  $1/r$ -Abhängigkeit sorgt für ein Minimum des Potentials bei einem bestimmten Abstand  $r_0$ , dem Gleichgewichtsabstand.



**Abbildung 3.1:**  
Qualitatives Verhalten eines effektiven Zweikörperpotentials zwischen zwei Ionen mit Abstand  $r = |\vec{R}_n - \vec{R}_m|$ .

Während sich alle Wechselwirkungspotentiale  $V_{\text{eff}}(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_{N_K})$  aus der Lösung der elektronischen Schrödinger-Gleichung (3.5) ergeben, kann man unterschiedliche Bindungstypen unterscheiden, durch die die Atome eines Kristalls zusammengehalten werden. Der Übergang zwischen den verschiedenen Bindungstypen ist fließend, aber häufig kann man einen dominierenden Anteil ausmachen.

### 1) Van der Waals Bindung

In kondensierten Edelgasen bleiben die Atome aufgrund der abschlossenen Schale fast im gleichen Zustand wie in der gasförmigen Phase. Aufgrund der Polarisierbarkeit der einzelnen Atome entsteht eine schwache Bindung, die Van der Waals Bindung. Auch grössere kovalent gebundene strukturelle Elemente, wie z.B. eine Ebene mit abgeschlossenen kovalenten Bindungen (wie in den Hochtemperatur-Supraleitern) können Van-der-Waals-gebunden sein. Solche schichtweise aufgebauten Kristalle lassen sich leicht spalten (Spaltebenen), wie z.B. Glimmer.

Modellmässig können wir uns vorstellen, dass die Elektronen durch eine Federkraft an die Kerne gebunden sind. Quanten-Fluktuationen können nun zu wechselweise induzierten Dipolmomenten  $\vec{p}_1$  und  $\vec{p}_2$  führen. Das elektrische Feld des induzierten Dipols  $\vec{p}_1$  am Orte  $\vec{r} = r\vec{n}$  ist

$$\vec{E}_1(\vec{r}) = \frac{3\vec{n}(\vec{p}_1 \cdot \vec{n}) - \vec{p}_1}{r^3}. \quad (3.17)$$

Dieses Feld spürt das zweite Atom und induziert in diesem das Dipolmoment  $\vec{p}_2$ . Die Grösse von  $\vec{p}_2$  wird durch die Balance der elastischen Energie mit der elektrostatischen Energie  $-\vec{p}_2 \cdot \vec{E}_1(\vec{r})$  bestimmt. Der Energiegewinn  $W$  ist klein,

$$W = -\vec{p}_1 \cdot \vec{E}_2 \propto \frac{1}{r^6}, \quad (3.18)$$

und nur für kleine Abstände  $r$  wirksam. Bei Bindungen wie der Van-der-Waals-Bindung, die gut durch Paarpotentiale modelliert werden können, wird umso mehr Bindungsenergie gewonnen, je mehr Bindungen gebildet werden; dadurch sind dichteste Kugelpackungen am günstigsten, und tatsächlich kristallisieren die Edelgase in der fcc-Struktur.

Ein bekanntes empirisches Potential, das diese Wechselwirkung parametrisiert, ist das **Lennard-Jones-Potential**

$$v(r) = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (3.19)$$

Für die Kurve in Fig. 3.1 ist das Lennard-Jones-Potential mit  $\epsilon = 1$ ,  $\sigma = 1$  geplottet. Für den Gleichgewichtsabstand findet man  $r_0 = 2^{1/6}\sigma$ . Das effektive Potential eines Kristalls ist dann

$$V_{\text{eff}}(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_{N_K}) = 4\epsilon \sum_{n < m} \left[ \left( \frac{\sigma}{R_{mn}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{R_{mn}} \right)^6 \right] \quad (3.20)$$

mit  $R_{mn} = |\vec{R}_n - \vec{R}_m|$ . Setzt man  $R_{mn} = a p_{mn}$  (mit Gitterkonstante  $a$  der konventionellen Einheitszelle), dann sind die  $p_{mn}$  bei einer einatomigen Basis Zahlenwerte, die das Bravaisgitter charakterisieren (für Edelgase beispielsweise ist das fcc-Gitter typisch), und man kann die Summen ausführen. Es ergibt sich die Grundzustandsenergie

$$E_0(a) = 2N\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{a} \right)^{12} C_{12} - \left( \frac{\sigma}{a} \right)^6 C_6 \right] \quad (3.21)$$

mit charakteristischen Summen

$$C_\alpha = \sum_{n \neq m} p_{mn}^{-\alpha} \quad (3.22)$$

Für das fcc-Gitter ist beispielsweise  $C_{12} = 12.13$ ,  $C_6 = 14.45$ . Aus der Bedingung, dass  $E_0$  minimal wird, erhält man die Gleichgewichtsgitterkonstante

$$a_0 = \left( 2 \frac{C_{12}}{C_6} \right)^{1/6} \sigma, \quad (3.23)$$

also z.B. für fcc  $a_0 = 1.09\sigma$ . Damit wird die Grundzustandsenergie

$$E_0(a_0) = -\frac{1}{2} N \epsilon \frac{C_6^2}{C_{12}}, \quad (3.24)$$

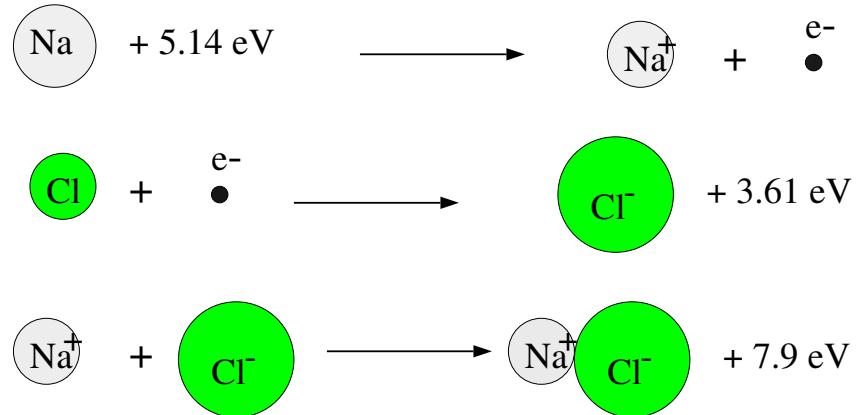
also für fcc  $E_0(a_0) = -8.6 N \epsilon$ .

## 2) Ionische Bindung

Die ionische Bindung ist typisch für Salze. Man kann sich vorstellen, dass ein oder mehrere Elektronen aus der äußeren Schale eines Atoms A zum Auffüllen der atomaren Schalen eines zweiten Atoms B verwendet werden, sodass positiv geladene Kationen  $A^{+n}$  und negativ geladen Anionen  $B^{-n}$  entstehen, die durch elektrostatische Anziehung aneinander gebunden sind. Etwas realistischer kann man sagen, dass die Hybridorbitale fast vollständig

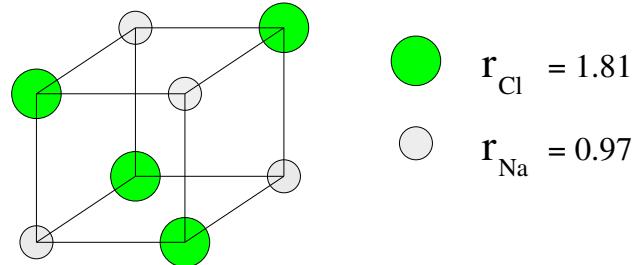
auf einem der beiden Atome lokalisiert sind, wodurch beide elektrische Ladung tragen.

Für NaCl beträgt die Bindungsenergie  $(7.9 + 3.6 - 5.1) \text{ eV} = 6.4 \text{ eV}$  pro Molekül NaCl (siehe Abb. 3.2).



**Abbildung 3.2:**

Energiebilanz aus Ionisationsenergie, Elektronenaffinität und Bindungsenergie bei der Bildung von NaCl.



Das Wechselwirkungspotential zwischen zwei Ionen mit Ladungen  $Q_1$  und  $Q_2$  im Abstand  $r$  ist

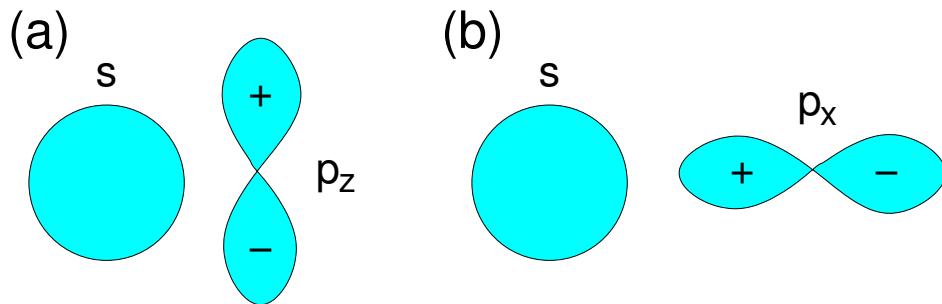
$$v(r) = \frac{B}{r^\alpha} + \frac{Q_1 Q_2}{4\pi\epsilon_0 r}, \quad (3.25)$$

wobei  $\alpha$  wieder für ein stark repulsives Potential sorgt, z.B.  $\alpha = 12$ . Wie bei der van-der-Waals-Wechselwirkung lässt sich die Grundzstandenergie für ein gegebenes Gitter aufsummieren, und das führt wegen der alternierenden Vorzeichen von  $Q_m Q_n$  in der Summe zur Madelungkonstante. Wie die Van-der-Waals-Bindung ist bei der ionischen Bindung dichte Packung günstig, sodass hohe Koordinationszahlen auftreten.

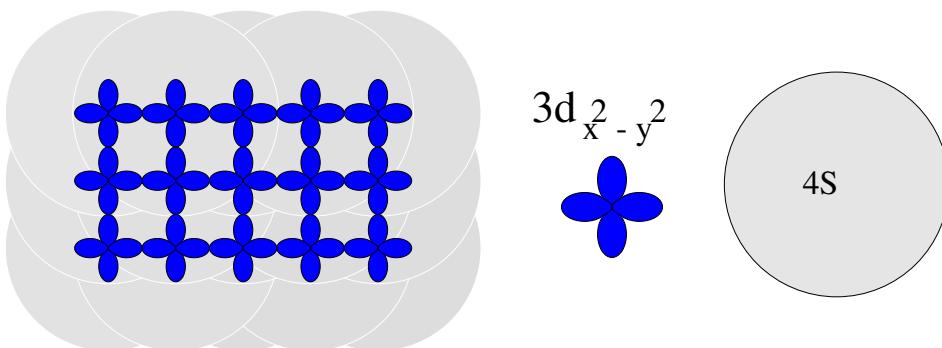
### 3) Kovalente Bindung

Die kovalente Bindung entspricht der chemischen Bindung in Molekülen, nur dass sie für einen Festkörper translationsinvariant aufgebaut ist. Die atomaren Orbitale bilden dabei paarweise Hybridorbitale, welche bindend, nicht-bindend und anti-bindend sein können. Dabei spielen die Geometrie

und die Vorzeichen der teilnehmenden atomaren Orbitale eine entscheidende Rolle. Durch die Hybridisierung der atomaren Orbitale (siehe Abb. 3.3) wird Energie gewonnen, die den Festkörper stabilisiert. Es handelt sich bei der kovalenten Bindung um eine direktionale Bindung (ihre Stärke ist stark vom Winkel abhängig), und daher spielen für die Kristallstruktur andere Effekte als nur die dichteste Packung eine Rolle; es können sich auch sehr stark gebundene Kristalle mit niedrigen Koordinationszahlen bilden.



**Abbildung 3.3:** Möglicher Überlapp zwischen s- und p-Wellenfunktionen. In (a) kompensieren sich die Beiträge unterschiedlichen Vorzeichens, und der Zustand ist nicht bindend. In (b) führt der Überlapp zu einer  $\sigma$ -Bindung und einer Absenkung der Energie.



**Abbildung 3.4:** Größenvergleich zwischen typischen 3d- und 4s-Wellenfunktionen.

#### 4) Metallische Bindung

Während für kovalente und ionische Bindung eine Lokalisierung der Elektronen auftritt, im ersten Fall auf den Molekülorbitalen zwischen den Atomen, im zweiten Fall auf den Ionen, ist für die metallische Bindung die Delokalisierung der Elektronen entscheidend. Die metallische Bindung kommt zustande, wenn ein Teil der Leitungselektron-Orbitalen, z.B. die 4s-Elektronen, viel grösser als die intermetallischen Abstände sind (siehe Abb. 3.4). Dann

kann man diese Elektronen nicht mehr den einzelnen Ionen (wie in ionischen Kristallen) oder einzelnen Bindungen (wie in kovalenten Kristallen) zuordnen, sie sind delokalisiert. Allerdings gilt der Umkehrschluss nicht: Auch kovalente Kristalle können metallisch sein, also elektrischen Strom leiten, wenn die Bänder an der Fermikante nicht vollständig gefüllt sind.

### 5) Wasserstoffbrückenbindung

Eine Bindung, deren Bedeutung man kaum übertreiben kann, ist die Wasserstoffbrückenbindung. Es handelt sich dabei um den wichtigsten Beitrag zur dreidimensionalen Struktur von Proteinen; diese Bindung ist auch wesentlich für die Struktur von flüssigem Wasser und Eis. Wasserstoffbrücken sind die stärksten intermolekularen Bindungen, auch wenn sie schwächer sind als kovalente und ionische Bindungen. Fig. 3.5 zeigt die Struktur einer typischen Wasserstoffbrückenbindung, bei der A und B im Fall des Wasserdimers beide für Sauerstoff stehen; aber im allgemeinen Fall ist A sehr elektronegativ und B ein Elektronendonator. Wasserstoffbrückenbindungen sind gerichtete Bindungen, wobei der A-H-B-Winkel  $\alpha$  nahe bei  $180^\circ$  liegt.

**Abbildung 3.5:** Struktur des Wasserdimers zur Illustration einer typischen Wasserstoffbrückenbindung.

