

# 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.

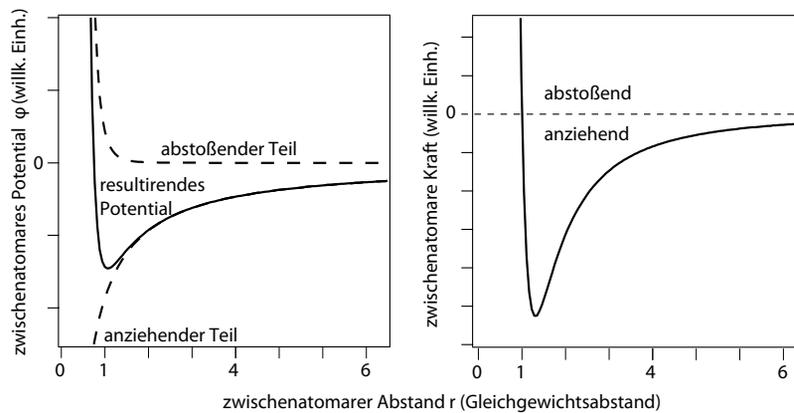
### 1.1

#### 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.,  $-\text{grad}\phi(\mathbf{r})$ .

## 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  $C_{60}$  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  $120^\circ$  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  $H_2$ , 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  $\Psi_A$  und  $\Psi_B$  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  $\nabla_1^2$  und  $\nabla_2^2$  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  $\Psi_A$  und  $\Psi_B$  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

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

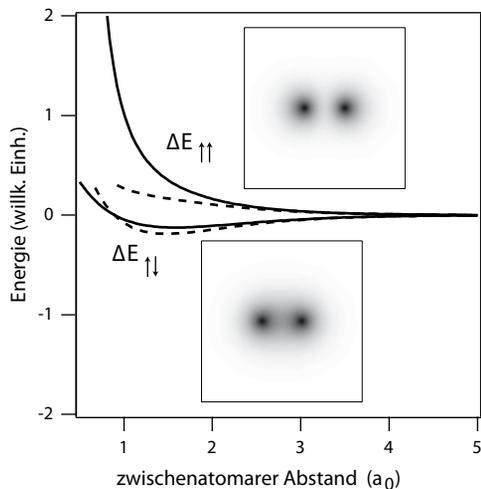
berechnen.

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 Energieverringeringung 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 Einzelelektrons 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  $\Delta p$  und damit den größtmöglichen Impuls (und die Energie) über die Ungleichung  $\Delta p \Delta x = \hbar/2$ . Schätzen Sie ab, um wie viel sich  $\Delta p$  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.