

Theorie der Kondensierten Materie I

Notiztitel

11.11.2010

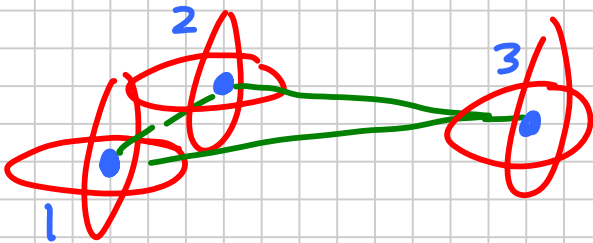
2.2 Bindung und effektive Kern-Kern-Wechselwirkung

- BO-Vorschrift:
- bestimme $\epsilon_0(\vec{R}) \forall \vec{R}$ (elektr. Problem)
 - untersuche ionischen Hamiltonian ($\leadsto \vec{R}_0$, etc.)

Problem: auch das rein elektronische Problem ist i.A. nicht lösbar (schon gar nicht für nicht-periodisches \vec{R})

Ansatz: empirische Potentiale, meist auf Basis von Zweikörper-Potentiale (\leadsto Isotropie)

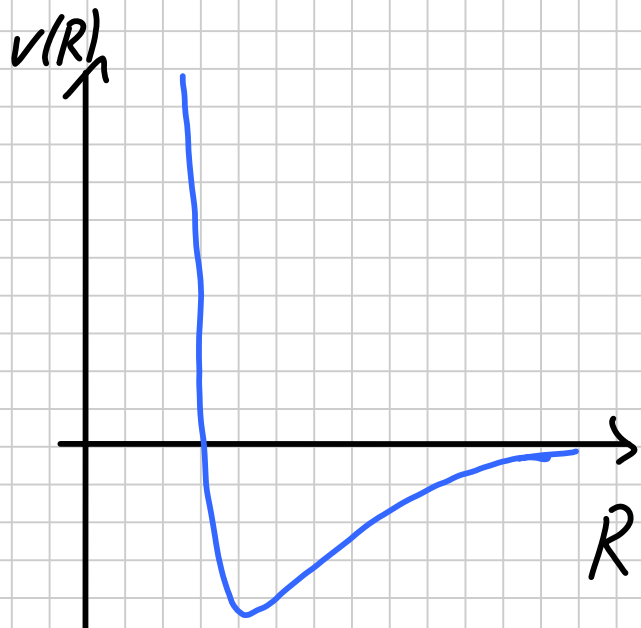
$$V(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_N) = \sum_{n < m} v(|\vec{R}_n - \vec{R}_m|) = \frac{1}{2} \sum_{n \neq m} v(|\vec{R}_n - \vec{R}_m|)$$



Korrektur: 3-Körper-Pot.
4-Körper ...

Generelle Struktur von $v(R)$:

- stark positiv für $R \rightarrow 0$ (Kernabstoßung, Pauli-Prinzip für Elektronen)
- attraktiver Anteil
- verschwindet für $R \rightarrow \infty$



(23) Details hängen vom „Bindungstyp“ ab:

(i) van-der Waals-Bindung

Edelgase: abgeschlossene Elektronenschale, fast inert

- Wechselwirkung:
- Deformation der Elektronenschale für $R \rightarrow 0$
 - induzierte Dipole bei größerem R
 $\propto R^{-6}$

Ansatz: Lennard-Jones-Potential

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

$$x^2 - x \rightarrow \text{Min bei } x = \frac{1}{2}$$

Für ein „Edelgas-Molekül“ folgt: $R_0 = \sqrt[6]{2} \sigma$; $v_0 = -\epsilon$

Verallgemeinerung auf Kristall:

$$V_{\text{eff}}(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_N) = 4\epsilon \sum_{i < j} \left(\left(\frac{\sigma}{R_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{R_{ij}} \right)^6 \right)$$

Setze $R_{ij} = a p_{ij}$; $a = \text{Gitterkonstante konv. EZ}$

$$\Rightarrow \bar{E}_0 = 2N\epsilon \left(\left(\frac{\sigma}{a} \right)^{12} C_{12} - \left(\frac{\sigma}{a} \right)^6 C_6 \right)$$

mit für den Gittertyp charakteristischen Konstanten

$$C_n = \sum_{\substack{j \\ j \neq i}} p_{ij}^{-n} \quad \leftarrow i \text{ fest!}$$

Gleichgewichts-Gitterkonstante: $a_0 = \left(2 \frac{C_{12}}{C_6} \right)^{\frac{1}{6}} \sigma$

Grundzustands-Energie: $E_0 = -\frac{1}{2} N_{\epsilon} \frac{C_6^2}{C_{12}}$

(ohne Quantenkorrekturen durch Nullpunktschwingungen)

Beispiel: Speziell für fcc-Gitter: $C_{12} = 12.13$; $C_6 = 14.45$

$\rightarrow a_0 \approx 1.09 \sigma$; $E_0 \approx -8.6 N_{\epsilon}$

(ii) Ionen-Bindung

Annahme: n -fach geladene Kationen A^{n+} und Anionen B^{n-}

$\rightarrow v(R) = \frac{Q_1 Q_2}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{B}{r^n}$ oder $\frac{Q_1 Q_2}{4\pi\epsilon_0 r} + \lambda e^{-r/\sigma}$

Dabei ist der Coulomb-Anteil langreichweitig, der repulsive Kern wirkt dagegen nur zwischen nächsten Nachbarn:

$$\bar{E}_0 = N \left(z v_{\text{rep}}(p_{12} a) - \alpha \frac{Q^2}{a} \right)$$

mit der Madelung-Konstante $\alpha = \sum_{\substack{j \\ j \neq i}} \frac{\text{sign}(Q_i \cdot Q_j)}{p_{ij}}$

Beispiele: $\alpha_{\text{NaCl}} = 1.74$; $\alpha_{\text{CsCl}} = 1.76$

(iii) Kovalente Bindung: kompliziert, gerichtet

z.B. aus Molekülorbitalen für H_2

oder Morse-Potential $v(R) = D(e^{-2\alpha(R-R_0)} - 2e^{-\alpha(R-R_0)})$

(iv) Metallische Bindung: delokalisierte Valenzelektronen

\rightarrow Dichtefunktionaltheorie

(v) Federmodelle, harmonische Näherung