

1 Übungsblatt Festkörperphysik

1.1 (Van-der-Waals-Kräfte: klassische Betrachtung)

Für die potentielle Energie eines Dipols \vec{p}' im Feld \vec{E} gilt:

$$W = -\frac{1}{2}\vec{p}'\vec{E}(\vec{r}),$$

während das Feld eines Dipols durch:

$$\vec{E}(\vec{r}) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{\vec{p}}{r^3} - \frac{3(\vec{p}\cdot\vec{r})\vec{r}}{r^5} \right), \quad (1)$$

gegeben ist. Für die potentielle Energie folgt also mit $\vec{p}' = \alpha\vec{E}$:

$$W = -\frac{\alpha}{2}\vec{E}\cdot\vec{E}(\vec{r}) = -\frac{\alpha}{2}E^2, \quad (2)$$

einsetzen von (1) in (2) liefert:

$$W = -\frac{\alpha}{2} \frac{1}{(4\pi\epsilon_0)^2} \left(\frac{\vec{p}}{r^3} - \frac{3(\vec{p}\cdot\vec{r})\vec{r}}{r^5} \right)^2 = -\frac{\alpha}{2(4\pi\epsilon_0)^2} \left(\frac{p^2}{r^6} - \frac{6(\vec{p}\cdot\vec{r})^2}{r^8} + \frac{9(\vec{p}\cdot\vec{r})^2 r^2}{r^{10}} \right),$$

mit $\vec{p}\cdot\vec{r} = pr \cos\theta$ folgt:

$$W = -\frac{\alpha}{2(4\pi\epsilon_0)^2} \left(\frac{p^2}{r^6} - \frac{6p^2 \cos^2\theta}{r^6} + \frac{9p^2 \cos^2\theta}{r^6} \right) = -\frac{\alpha p^2}{2(4\pi\epsilon_0)^2 r^6} (1 + 3 \cos^2\theta).$$

Mit den speziellen Werten: $p = 10^{-29} \text{ Asm}$, $\alpha = 10^{-40} \text{ AsV}^{-1}\text{m}^2 r = 10 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$ ergibt sich eine potentielle Energie von:

$$W = -\frac{\alpha p^2}{2(4\pi\epsilon_0)^2 r^6} (1 + 3 \cos^2\theta) = -4.039 \cdot 10^{-19} \text{ VAs} (1 + 3 \cos^2\theta),$$

für $\cos\theta = 0$ erhalten wir:

$$W = -1.62 \cdot 10^{-18} \text{ J},$$

dies entspricht mit $E = \frac{3}{2}k_B T \Rightarrow T = \frac{2W}{3k_B}$ einer Temperatur von:

$$T = 78010 \text{ K}.$$

1.2 (Gleichgewichtsabstand der van-der-Waals-Kraft)

Wir betrachten zwei identische Edelgasatome, die sich durch van der Waals-Kräfte anziehen. Für den anziehenden Teil des Potentials gilt:

$$U_{vdW} = \frac{\sigma^6}{R^6},$$

während für den abstoßenden Teil:

$$U_{abst.} = \frac{\sigma^{12}}{R^{12}},$$

gilt. Um das Minimum zu bestimmen, müssen wir den Punkt finden, an dem sich die Kräfte aufheben. Das Problem kann in einer Dimension behandelt werden, daher folgt mit:

$$-\nabla U = F,$$

für eine Dimension

$$\frac{\partial U}{\partial R} = F.$$

Und mit dem Gleichgewicht der Kräfte $F = 0$ finden wir den Gleichgewichtsabstand:

$$\frac{\partial U}{\partial R} = 0 = \frac{\partial}{\partial R} \left(\frac{\sigma^6}{R^6} - \frac{\sigma^{12}}{R^{12}} \right) = \left(-6 \frac{\sigma^6}{R^7} + 12 \frac{\sigma^{12}}{R^{13}} \right)$$

Nun können wir nach $\frac{R}{\sigma}$ umstellen und es folgt:

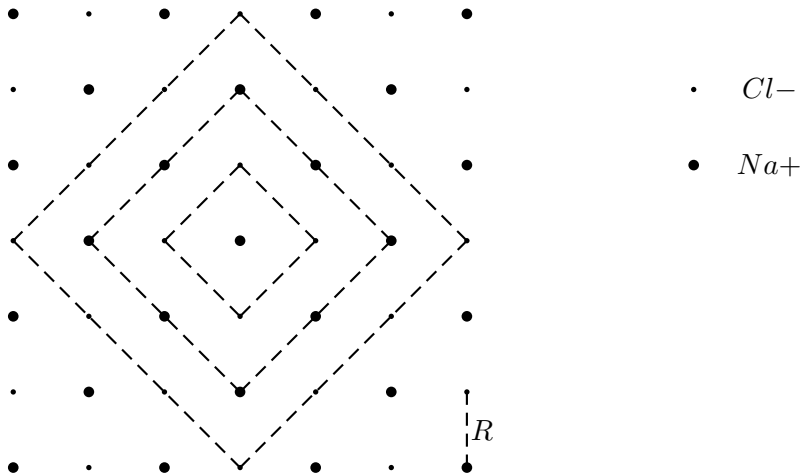
$$\frac{R}{\sigma} = \sqrt[6]{2} = 1,12$$

Der Vergleich mit den Gitterkonstanten auf den Folien zeigt, dass der gefundene Wert durchaus annehmbar ist, da der Wert von Ne sogar noch darüber liegt mit 1.14, der Wert trifft sogar besser zu, als der aus einem Ionengitter unter Berücksichtigung aller Ionen gefundene Wert ($\frac{R}{\sigma} = 1.09$), wobei jener für Xe perfekt passt. jedoch liegt der Wert 1.12 in der "Mitte" der gefundenen Werte und bestätigt somit die experimentellen Daten besser. Jedoch ermöglicht dieser nicht die Begründung, dass Quanteneffekte eine größere Abstoßung bewirken, da bereits der Wert 1.09 von Xe kleiner wäre und dann der Quanteneffekt eine Anziehung ausmachen würde, was eine Theorie vermutlich schwieriger machen würde. Daher ist der Wert unter Beachtung "aller" Ionen eines Ionenkristalls zu bevorzugen.

1.3 (Ionenkristall in zwei Dimensionen)

Wir betrachten die Oberfläche eines *NaCl – Struktur – Kristalls*, somit blicken wir auf eine zwei dimensionale Ebene. Es ist die Madelung-Konstante auf 5% genau zu bestimmen. Wir betrachten folgendes Bild vom *NaCl*, wobei die gestrichelten Kästen Evjen-Zellen darstellen, bei denen, indem man die Innen-Eckionen nur mit $\frac{1}{4}$, die Aussen-Eckionen mit $\frac{3}{4}$ und die Seitenionen mit $\frac{1}{2}$ der Ladung zu jeder Zelle hinzuzählt, ladungsneutrale Schalen/Zellen erzeugt werden:

NaCl – Gitter



Für die Madelungkonstante gilt:

$$A = \sum_j \frac{(\pm 1)}{p_{ij}} \Leftrightarrow \frac{A}{R} = \sum_j \frac{(\pm 1)}{r_j},$$

Es folgt für unser Problem indem wir die ladungsneutralen Zellen für schnelle Konvergenz zur Hilfe nehmen (jede Klammer () stellt solch eine dar):

$$\begin{aligned} \frac{A}{R} &= \left(\frac{4 \cdot \frac{1}{4}}{1R} \right) + \left(\frac{4 \cdot \frac{3}{4}}{1R} - \frac{4 \cdot \frac{1}{2}}{\sqrt{2}R} - \frac{4 \cdot \frac{1}{4}}{2R} \right) + \left(-\frac{4 \cdot \frac{3}{4}}{2R} - \frac{4 \cdot \frac{1}{2}}{\sqrt{2}R} + \frac{8 \cdot \frac{1}{2}}{\sqrt{5}R} + \frac{4 \cdot \frac{1}{4}}{3R} \right) + \\ &+ \left(\frac{8 \cdot \frac{1}{2}}{\sqrt{5}R} + \frac{4 \cdot \frac{3}{4}}{3R} - \frac{4 \cdot \frac{1}{2}}{\sqrt{8}R} - \frac{8 \cdot \frac{1}{2}}{\sqrt{10}R} - \frac{4 \cdot \frac{1}{4}}{4R} \right) + \left(-\frac{4 \cdot \frac{1}{2}}{\sqrt{8}R} - \frac{8 \cdot \frac{1}{2}}{\sqrt{10}R} - \frac{4 \cdot \frac{3}{4}}{4R} + \frac{8 \cdot \frac{1}{2}}{\sqrt{13}R} + \frac{4 \cdot \frac{1}{4}}{5R} + \frac{8 \cdot \frac{1}{2}}{\sqrt{17}R} \right) \\ &+ \left(\frac{8 \cdot \frac{1}{2}}{\sqrt{13}R} + \frac{4 \cdot \frac{3}{4}}{5R} + \frac{8 \cdot \frac{1}{2}}{\sqrt{17}R} - \frac{8 \cdot \frac{1}{2}}{\sqrt{18}R} - \frac{8 \cdot \frac{1}{2}}{\sqrt{20}R} - \frac{4 \cdot \frac{1}{2}}{\sqrt{26}R} - \frac{4 \cdot \frac{1}{4}}{6R} \right) \end{aligned}$$

Wir können mit R multiplizieren und erhalten für die Madelungkonstante:

$$A = (1) + (1.09) + (-0.79) + (0.57) + (-0.442) + (0.28) = 1.70,$$

der zu erwartende Wert beträgt $A_\infty = 1.6155$, somit beträgt die Abweichung 5 %.

1.4 (NaCl- und CsCl-Struktur)

Wir betrachten zuerst den Spezialfall, dass sich alle Ionen berühren:

Somit folgt also:

$$\begin{aligned}r_B^2 + r_B^2 &= (r_A + r_B)^2, \\r_A^2 + 2r_A r_B - r_B^2 &= 0, \\ \left(\frac{r_A}{r_B}\right)^2 + 2\left(\frac{r_A}{r_B}\right) - 1 &= 0.\end{aligned}$$

Hieraus folgt also $\frac{r_A}{r_B} = -1 \pm \sqrt{1+1} = \sqrt{2} - 1 = 0.414$, da das negative Ergebnis verworfen werden kann, da es keine negative Radien gibt.

Betrachten wir nun den Spezialfall, dass sich nur jeweils 2 Anionen und das Kation berühren:

Somit folgt:

$$\begin{aligned}(\sqrt{2}r_B)^2 + r_B^2 &= (r_A + r_B)^2, \\r_A^2 + 2r_A r_B - 2r_B^2 &= 0, \\ \left(\frac{r_A}{r_B}\right)^2 + 2\left(\frac{r_A}{r_B}\right) - 2 &= 0.\end{aligned}$$

Für das Radienverhältnis folgt also $\frac{r_A}{r_B} = -1 \pm \sqrt{1+2} = \sqrt{3} - 1 = 0.732$, da man die Anionen nicht näher an das Kation heranbringen kann, selbst wenn das Kation noch kleiner wäre (denn die Anionen berühren sich bereits paarweise), bildet dieser Quotient auch

das kritische Verhältnis zwischen Kation- und Anionradius. Dies bewirkt eine Änderung der Koordinationszahl, was einem Strukturwechsel von *CsCl* zu *NaCl* entspricht, da bei einem noch geringeren r_A/r_B -Verhältnis die Packung nicht mehr dichtest sein könnte, da ein "Loch" zwischen den Ionen entstehen würde. Wenn das Verhältnis noch weiter verändert wird, dann wechselt bei einem Verhältnis von $\frac{r_A}{r_B} = \sqrt{2} - 1$, die *NaCl*-Struktur in die *ZnS*-Struktur.

Die Strukturen kommen in folgenden Radienverhältnissbereichen vor:

$$\begin{aligned}
 CsCl \text{ (Caesiumchlorid)} & , \quad \frac{r_B}{r_A} < \frac{1}{\sqrt{3} - 1} = 1.37 \\
 NaCl \text{ (Natriumchlorid)} & , \quad \frac{1}{\sqrt{3} - 1} < \frac{r_B}{r_A} < \frac{1}{\sqrt{2} - 1} \\
 ZnS \text{ (Zinkblende)} & , \quad \frac{r_B}{r_A} > \frac{1}{\sqrt{2} - 1} = 2.41
 \end{aligned}$$

Für das kritische Verhältnis der Radien von r_A/r_B , bei dem das Kristallsystem von der *CsCl*- zur *NaCl*-Struktur wechselt gilt:

$$\frac{r_A}{r_B} = \sqrt{3} - 1 = 0.732.$$