

Kristallographie I: Struktur der Festkörper, Streuung von Röntgenstrahlung und Neutronen

J. Fitter

WS2002/2003: 3 SWS Vorlesung (inkl. Mathematische Ergänzungen) +2 SWS Übungen zur Vorlesung

Inhalt der Vorlesung

Strukturbildung und Eigenschaften von Festkörpern

- Bindungskräfte
- Symmetrien und Gittertypen
- Elektrische und magnetische Materialeigenschaften

Wechselwirkung zwischen Strahlung und Materie

- Wellen- und Teilchencharakter der Strahlung
- Strahlungsarten und Strahlungsquellen
- Streuprozesse mit Röntgenstrahlung und mit Neutronen
- Beugung und Strukturaufklärung

Literatur und Quellen

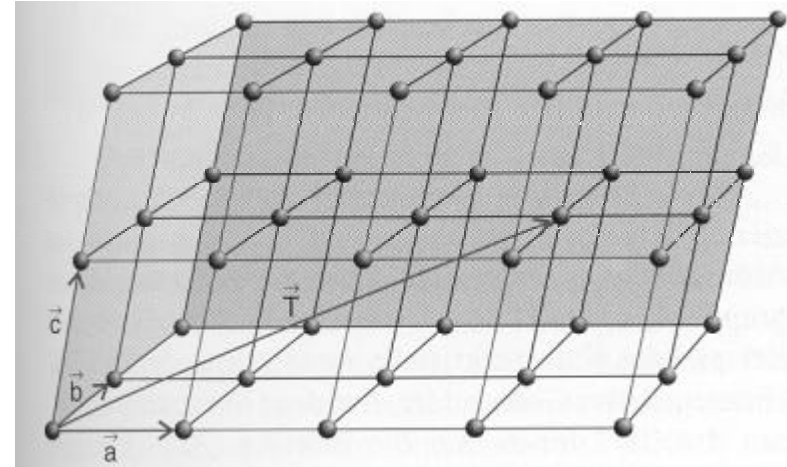
Atomphysik, Molekülphysik, Kristallphysik, Kristallographie, Neutronen – und Röntgenstrahlung

- Experimentalphysik III, Demtröder, Springer-Verlag, 1996
- Molekülphysik und Quantenchemie, Haken, Wolf, Springer-Verlag, 1998
- Fundamental University Physics III, Alonso, Finn, Addison-Wesley Publishing Company, 1983
- Festkörperphysik, Ibach, Lüth, Springer-Verlag, 1981
- Fundamentals of Crystallography: C. Giacovazzo, et al., Oxford University Press, 1995
- Principles of Protein X-ray Crystallography, Jan Drenth, Springer Verlag, 1994
-

Klassifikation von Festkörpern

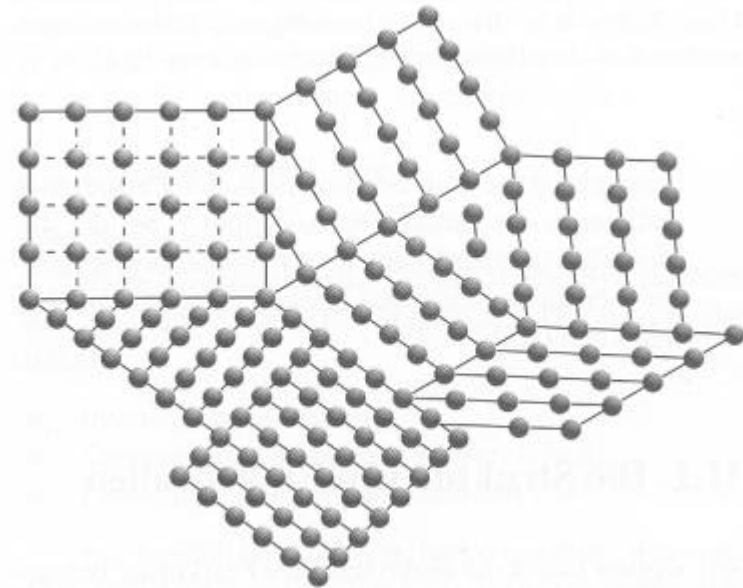
Einkristalle

- Orte der Atome sind durch ein **periodisches Gitter** von Raumpunkten gegeben
- idealer Einkristall: periodisches Raumgitter erstreckt sich über den gesamten Kristall (**Fernordnung**)



Polykristalline Festkörper

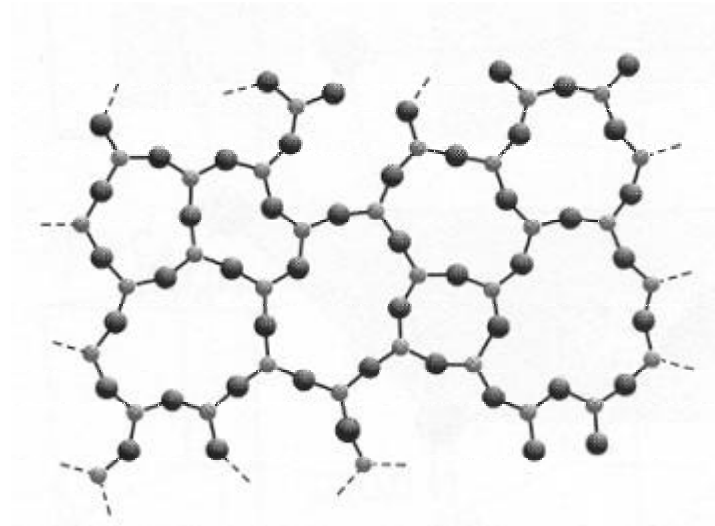
- besteht aus vielen kleinen Mikro-Einkristallen (Kristallite)
- Größe und Orientierung der Kristallite variieren regellos (z.B. Pulverproben)
- Periodizität herrscht nur im Mikrokristall



Klassifikation von Festkörpern

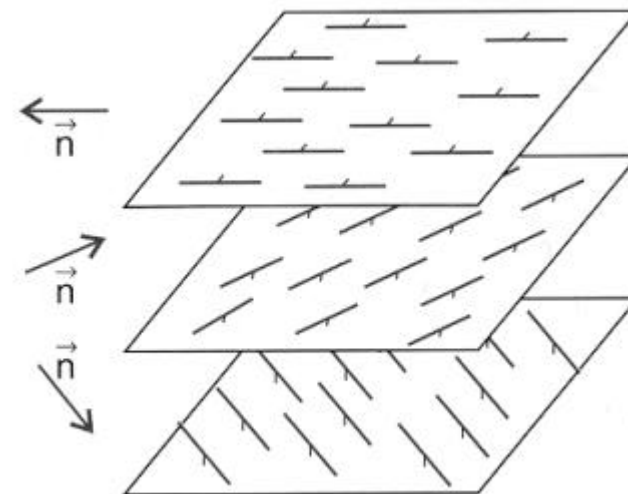
Amorphe Festkörper

- keine regelmäßige Anordnung der Atome bzw. der Moleküle
- keine Periodizität
- keine Fernordnung



Flüssigkristalle

- Zwischenzustand zwischen kristallinen Festkörpern und einer isotropen Flüssigkeit
 - Zustand kann z.B. von der Temperatur oder äußeren Feldern abhängen (Beispiel: **Liquid Crystal Display**)
- => es kann eine ein-oder zweidimensionale Periodizität im Material induziert werden (=> Glasübergang)



Bindungskräfte in Festkörpern

Übersicht

- kovalente Bindungen (z.B. Diamant, Germanium, Silizium)
- ionische Bindungen (z.B. Alkalihalogenid-Kristalle)
- metallische Bindungen (Metalle)
- Van der-Waals Bindung (z.B. Edelgaskristalle)
- Wasserstoffbrückenbindung (z.B. Eis, Proteinkristalle)

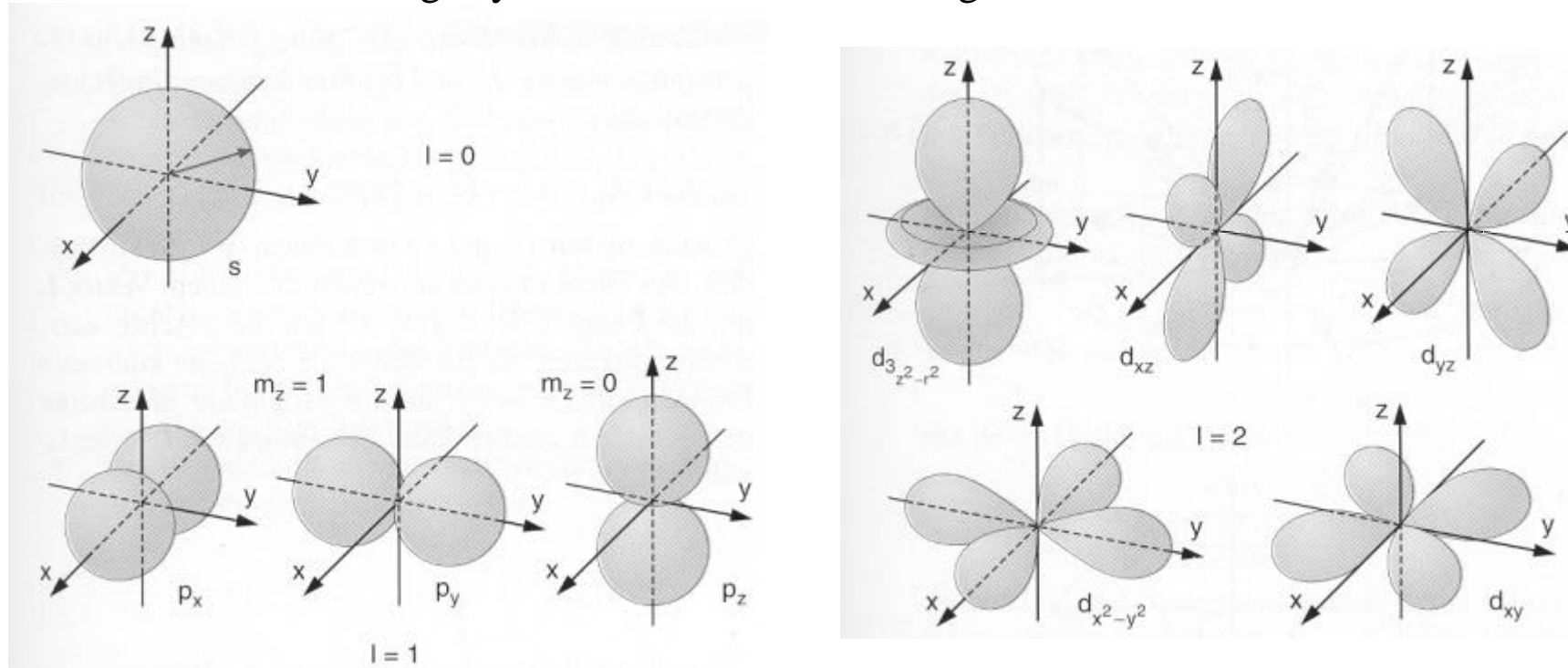
Wichtig für Symmetrie im Kristall:

- Isotrope Potentiale (Van-der Waals Potential, Coulomb Potential, Metallbindung)
- Orbitalbindung, gerichtete Bindung (kovalente Bindung, Wasserstoffbrückenbindung)

⇒ Kristalle bei denen die Bindungen durch isotrope Potentiale dominiert werden, zeigen vorzugsweise Kugelpackungen (**hexagonal oder kubisch dichteste Kugelpackung**). Nehmen nicht isotrope Potentiale zu, so kommt es zur Abweichung von der Kugelpackung.

Atomorbitale und Strukturbildung

Quadrate der Eigenfunktionen $Y_l^m(\mathbf{J}, \mathbf{j})$, welche die Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte eines Teilchens im kugelsymmetrischen Potential angeben.



Hauptquantenzahl $n = 1, 2, 3, 4.. \Rightarrow$ Elektronenschalen: K, L, M, N

Drehimpulsquantenzahl l mit $0 \leq l \leq n-1$: traditionell bezeichnet mit s, p, d, f

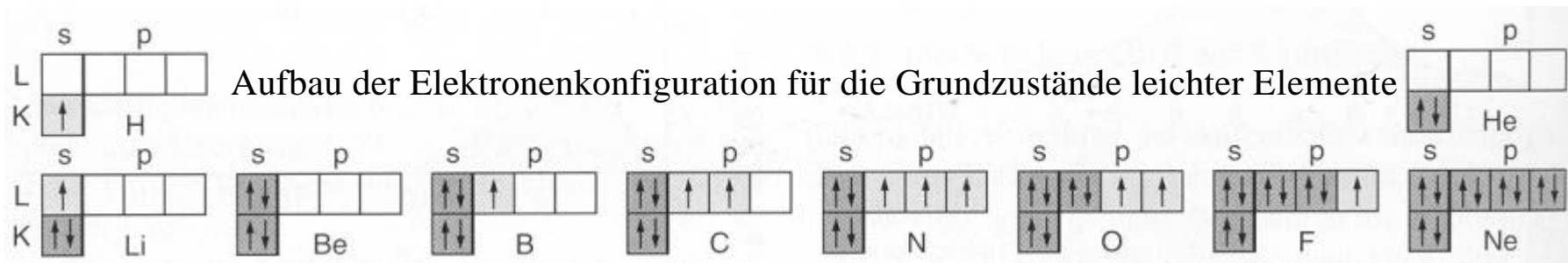
Magnetquantenzahl m mit $-l \leq m \leq l$

Spinquantenzahl s : für Elektronen $s = \pm 1/2$

Aufbau der Atomhülle

Anzahl der Elektronen im Schalenmodell

Schale	K	L	M	N
maximale Elektronenzahl in der Schale X	2	8	18	32
Unterschalen	1s 2	2s 2p 2 6	3s 3p 3d 2 6 10	4s 4p 4d 4f 2 6 10 14
Gesamtzahl aller Elektronen bis zur gefüllten Schale X	2	10	28	60



Pauliprinzip: Jede Elektronenschale kann maximal mit $2n^2$ Elektronen besetzt sein.

Hundsche Regel: Im Grundzustand eines Atoms hat der Gesamtspin den größtmöglichen mit dem Pauliprinzip vereinbaren Wert.

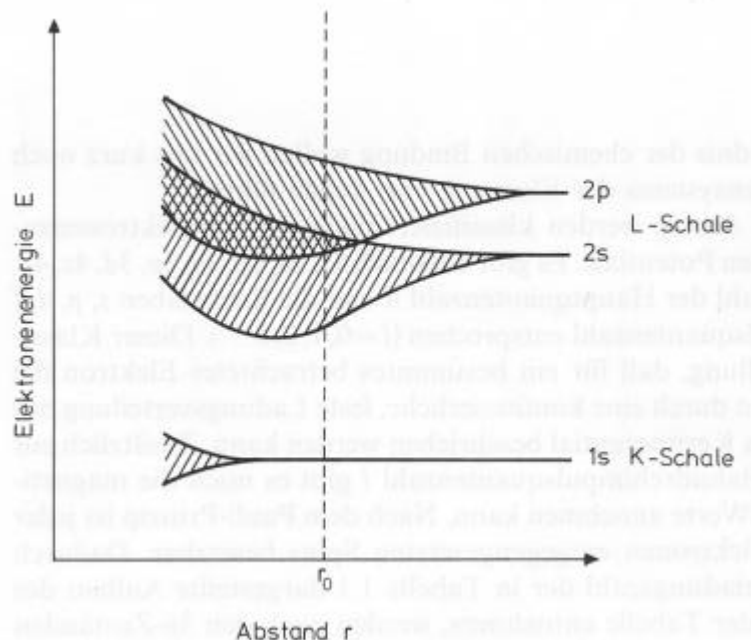
Die Anzahl der Elektronen in der äußeren Schale bestimmt die chemischen Eigenschaften des Atoms.

Bindungskräfte in Festkörpern

(1) kovalente Bindung (Atombindung, homöopolare Bindung)

➤ Bei der kovalenten Bindung im Festkörper dominiert die Wechselwirkung zwischen nächsten Nachbarn. Sie stellt i.A. eine **gerichtete Bindung** dar, wobei die Geometrie der Bindung durch die Form der beteiligten Orbitale bestimmt wird.

➤ Bringt man mehrere Atome näher zusammen, so entsteht durch die Wechselwirkung der Atome eine Aufspaltung der Energieniveaus. Ist eine große Zahl von Atomen beteiligt, so liegen die Energieniveaus auf der Energieskala quasikontinuierlich vor (Bänder). Die Größe der Aufspaltung hängt vom **Überlapp der Wellenfunktionen** ab. Sie ist klein bei tiefliegenden Niveaus und groß bei den Elektronen äußerer Schalen (Valenzbänder).



Ursache für die Bindung ist letztlich die durch die Aufspaltung ermöglichte Absenkung der Elektronenenergie die zur Verminderung der Gesamtenergie führt.

Eigenschaften kovalenter Kristalle: sehr hart, schlechte Leiter von Wärme und Strom

Kovalente Bindung

Die kovalente Bindung wird in ihrer reinsten Form nur zwischen Elementen gleicher „Valenz“, d.h. gleicher Elektronenkonfiguration realisiert. Wichtig ist jedoch die relative Ausdehnung der Wellenfunktion im Vergleich zum interatomaren Abstand.

Molekülorbitale

Näherungsverfahren zur Berechnung des Molekülorbitals aus Linearkombinationen geeigneter Atomorbitale (LCAO).

Beispiel einer H_2^+ -Bindung:

Wellenfunktion für das H-Atom (A) im 1s-Grundzustand: $\Phi_A(r_A) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-\frac{r_A}{a_0}}$

Molekülwellenfunktion: $\Psi(r, R) = c_1 \Phi_A(r_A) + c_2 \Phi_B(r_B)$

Für die Gesamtwellenfunktion gilt die folgende Normierung:

$$\int |\Psi|^2 d\mathbf{r} = c_1^2 \int |\Phi_A(r_A)|^2 d^3r$$

$$+ c_2^2 \int |\Phi_B(r_B)|^2 d^3r$$

$$+ 2c_1 c_2 \operatorname{Re} \int \Phi_A \Phi_B d^3r \equiv 1$$

Überlappintegral

a_0 : Bohrscher Radius

R : Abstand der Atome

$$r_A = r + R/2$$

$$r_B = r - R/2$$

LCAO-Näherung

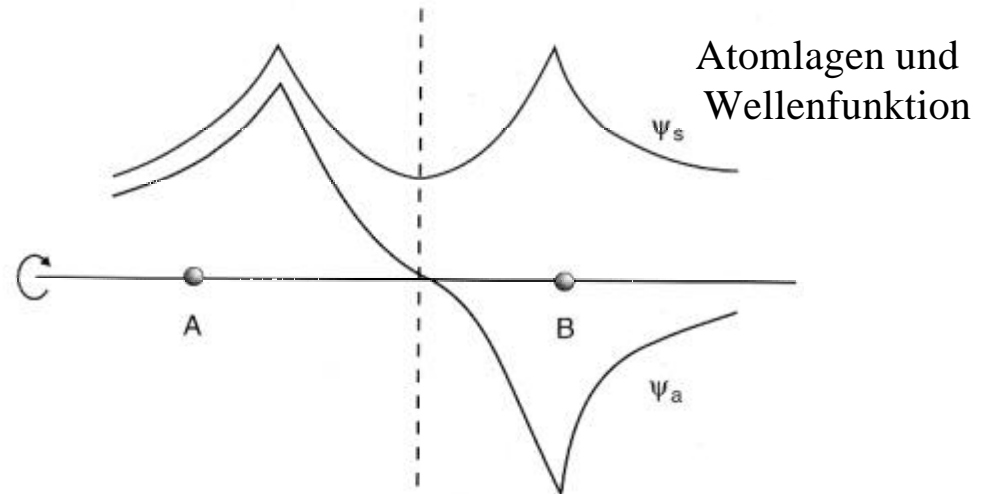
Die atomare Wellenfunktionen sind bereits normiert, daher folgt für die Koeffizienten:

$c_1^2 + c_2^2 + 2c_1c_2S_{AB} = 1$. Hierbei ist $S_{AB} = \text{Re} \int \Phi_A \Phi_B dr$ das sogenannte Überlappintegral.

Damit ergeben sich die symmetrischen und antisymmetrischen Molekülorbitale:

$$\Psi_s = \frac{1}{\sqrt{2 + 2S_{AB}}} (\Phi_A + \Phi_B)$$

$$\Psi_a = \frac{1}{\sqrt{2 - 2S_{AB}}} (\Phi_A - \Phi_B)$$



Der Erwartungswert für die Energie ist:

$$\langle E \rangle = \int \Psi^* \mathbf{H} \Psi dt$$

Hierbei ist \mathbf{H} der Hamiltonoperator in der Schrödingergleichung $\mathbf{H}\mathbf{Y} = E\mathbf{Y}$ des starren Moleküls:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_e(r) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{r_A} + \frac{1}{r_B} - \frac{1}{R} \right) \right] \cdot \Psi(r_A, r_B, R) = E(R) \cdot \Psi(r_A, r_B, R)$$

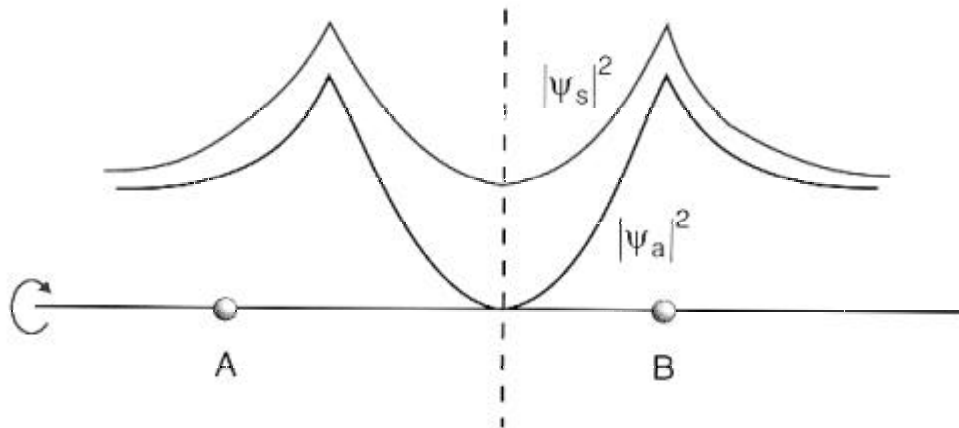
LCAO-Näherung

Aus der Schrödingergleichung erhält man nun die folgenden Energiefunktionen:

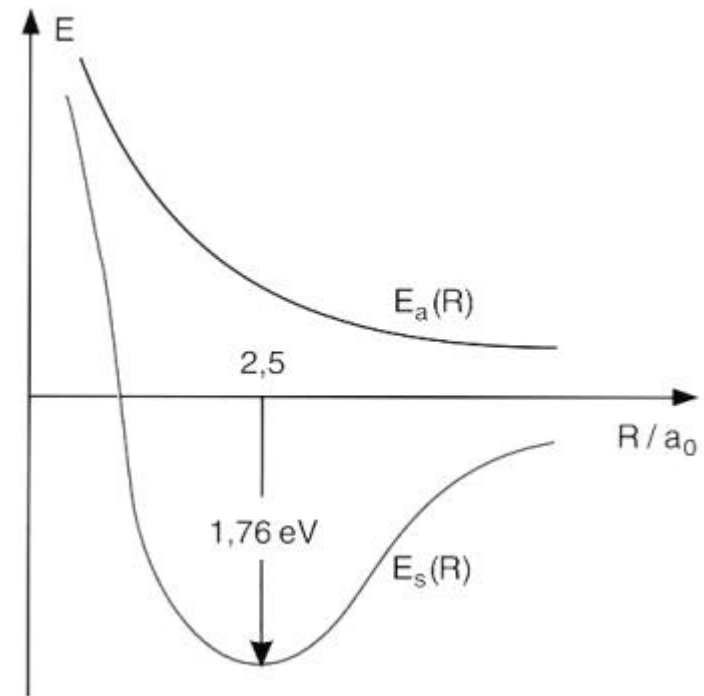
$$E_s(R) = \frac{H_{AA} + H_{AB}}{1 + S_{AB}} \quad \text{mit} \quad H_{AA} = \int \Phi_A^* \mathbf{H} \Phi_A d^3 r_A \quad \text{und} \quad H_{AB} = \int \Phi_A^* \mathbf{H} \Phi_B d^3 r_B$$

$$E_a(R) = \frac{H_{AA} - H_{AB}}{1 - S_{AB}}$$

Das Molekülorbital ψ_s ergibt einen bindenden Zustand, während ψ_a einen abstoßenden nicht stabilen Zustand darstellt.



Atomlagen und Quadrat der Wellenfunktion



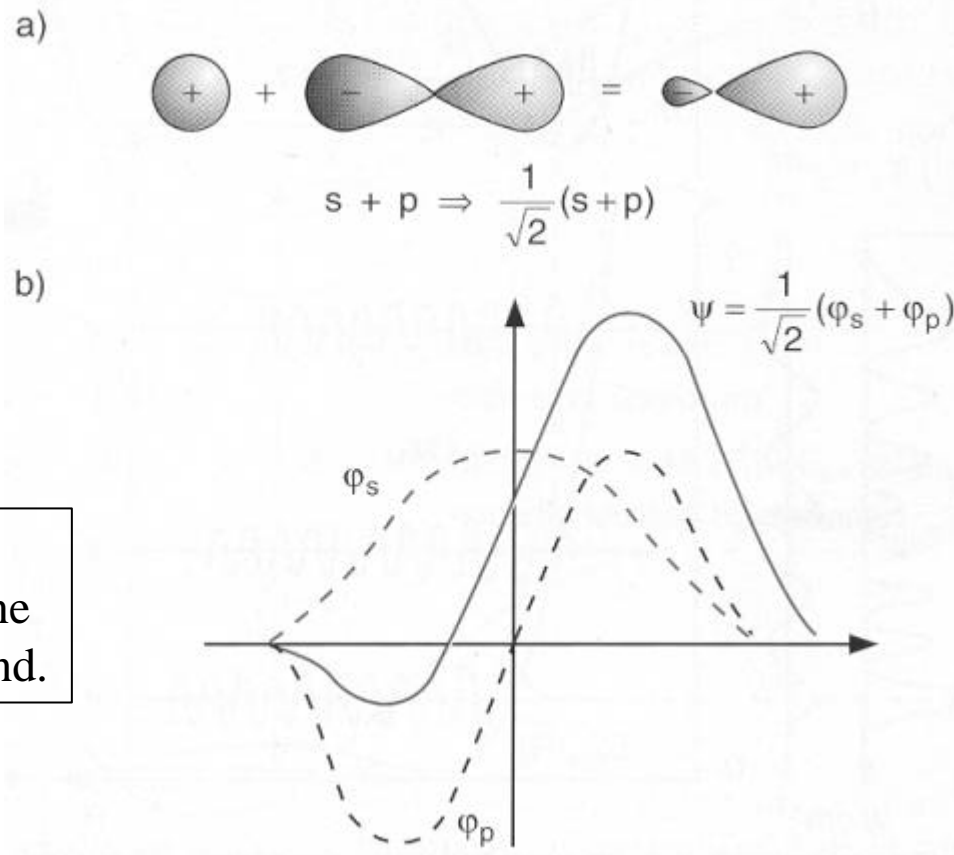
Potentialkurven für bindenden und anti-bindenden Zustand

Hybridisierung von Atomorbitalen

Die Valenzelektronen können bei der kovalenten Bindung Hybridorbitale bilden, deren (häufig unsymmetrische Form) durch Überlappung entstehen (Mischung aus s- und p-Orbitalen). Durch die Wechselwirkung der Elektronen werden die „reinen“ Atomorbitale verformt. Die dabei entstehenden Orbitale stellen somit Linearkombinationen (Hybride) der reinen Atomorbitale dar.

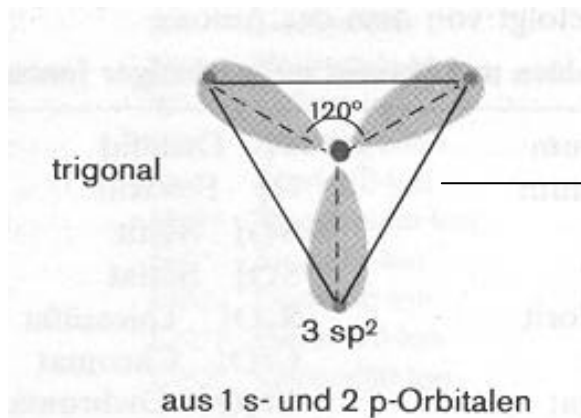
Beispiel eines
sp-Hybridorbitals:
Linearkombination von
s- und p Orbital

sp-Hybridisierung führt
zu linearen Molekülen, wenn keine
anderen Bindungen vorhanden sind.

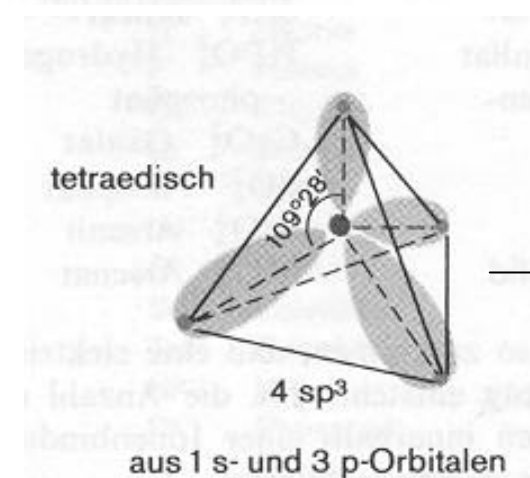
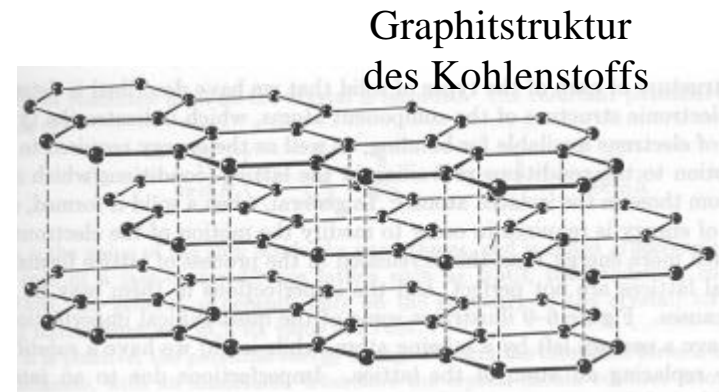


Weiter Beispiele von Hybridisierung

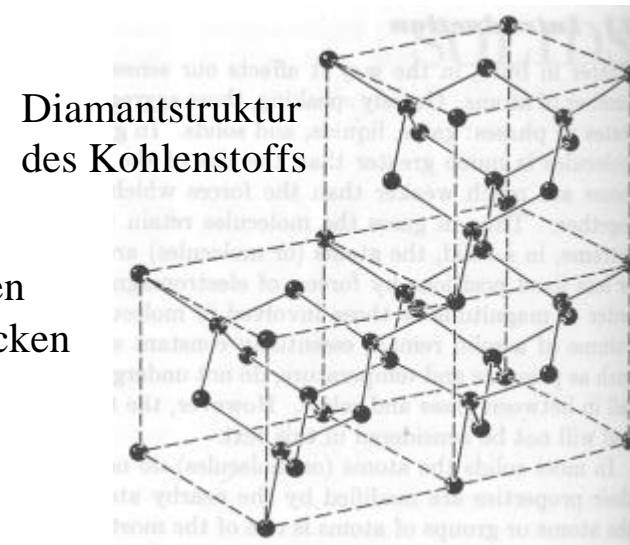
Am Beispiel des Kohlenstoffs können weiter Beispiele der Hybridisierung veranschaulicht werden. Elektronenkonfiguration des C-Atoms im Grundzustand: $(1s)^2(2s)^2(2p_x)(2p_y)$. Das C-Atom hat also zwei ungepaarte Elektronen mit denen Bindungen ausgebildet werden.



sp^2 -Hybridisierung
die 3 gerichteten Bindungen
liegen in einer Ebene
=> Schichtstruktur



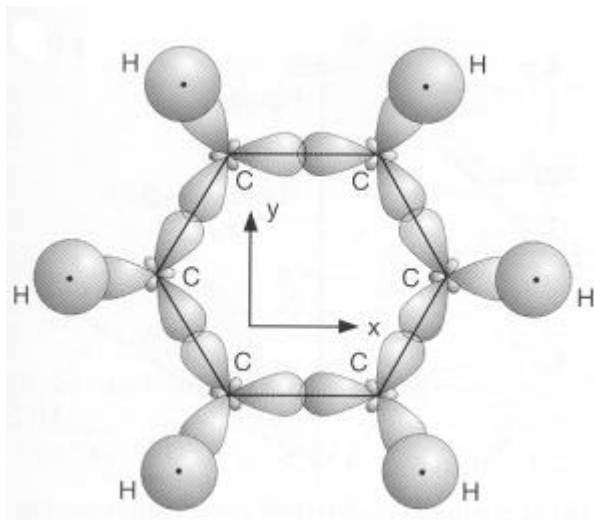
sp^3 -Hybridisierung
die 4 gerichteten Bindungen
verbinden Atome in den Ecken
eines Tetraeders



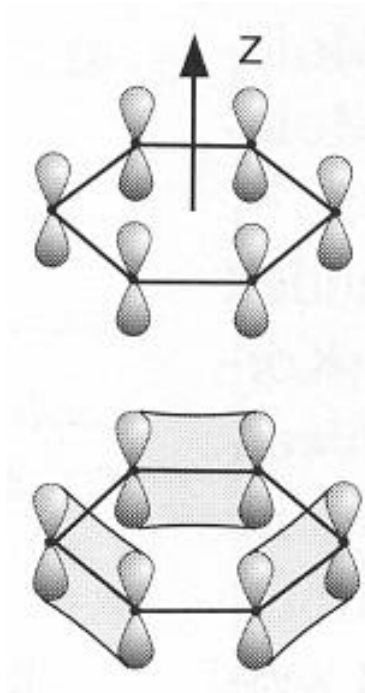
s-Bindungen, p-Bindungen, Mehrfachbindungen

Die Wahrscheinlichkeitsverteilung für die an Bindungen beteiligten Valenzelektronen ist für die bisher behandelten **Bindungen räumlich beschränkt (s-Bindung)**. Neben diesen gibt es aber auch **delokalisierte Valenzelektronen** die bei sogenannten **p-Bindungen** zu finden sind. Hier die Veranschaulichung am Beispiel des Benzol.

s-Bindungen



p-Bindungen



Die p_z-Orbitale des Benzolringes stellen durch Hybridisierung eine weitere Bindung zur Verfügung. Dadurch entstehen in der Ringstruktur abwechselnd Einfach- und Doppelbindungen (konjugiertes Doppelbindungssystem)

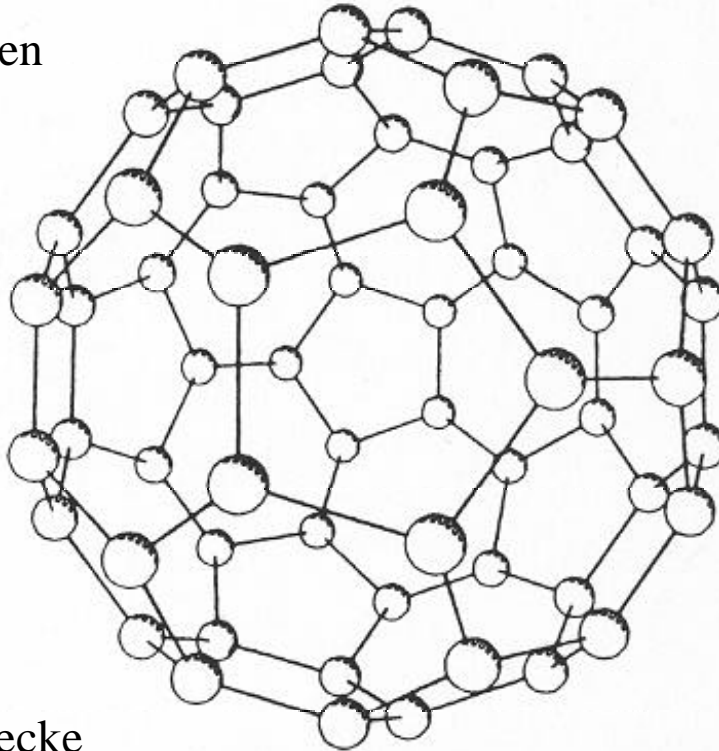
Einfachbindungen sind immer σ-Bindungen.

Doppelbindungen bestehen aus einer σ-Bindung und einer π-Bindung

Weiter Beispiele von Hybridisierung

Eine weitere, erst 1985 entdeckte Struktur des Kohlenstoffs, stellt die C_{60} -Struktur oder das sogenannte **Buckminster-Fulleren (Bucky-ball)** dar.

Fulleren



12 Fünfecke
20 Sechsecke
Durchmesser ~ 0.7 nm

Fulleren können beim Verdampfen von Graphit in Heliumatmosphäre entstehen

sp^2 -Hybridisierung mit
zusätzlichen delokalisierten
 π -Bindungen

Neben C_{60} werden noch weitere Moleküle dieser Art C_n gefunden, wobei n zwischen 32 und einigen hundert liegen kann.

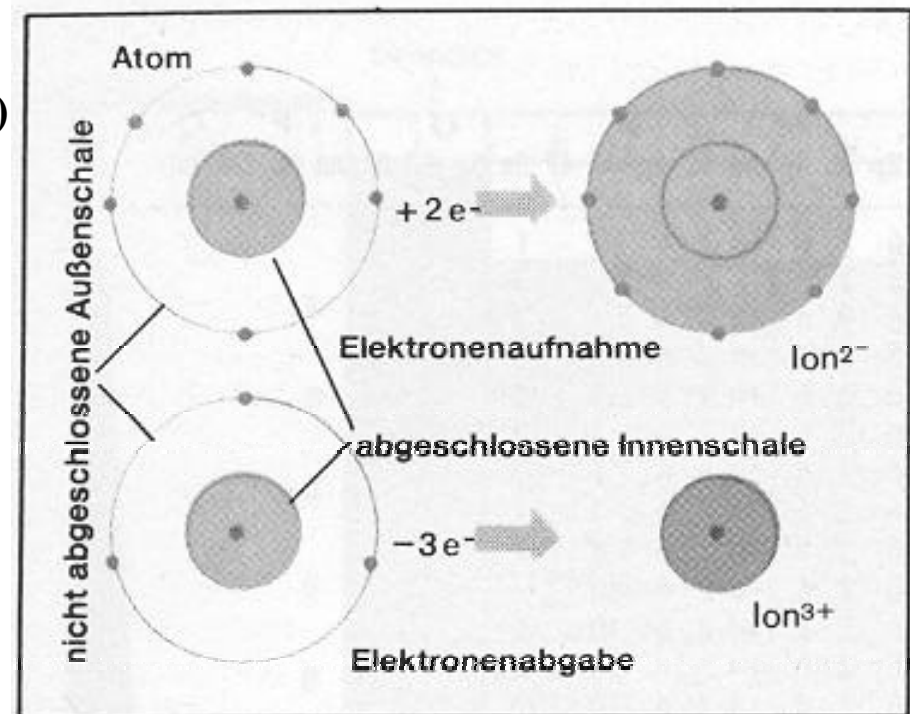
Bindungskräfte in Festkörpern

(2) ionische Bindung (heteropolare Bindung)

➤ Edelgas-Konfiguration wird erreicht entweder durch Abgabe aller Elektronen der Außenschale (bevorzugt von Elementen der 1. Hauptgruppe) oder durch Aufnahme von Elektronen (bevorzugt von Elementen der VI. und VII. Gruppe).

➤ Zur Erklärung der Ionenbindung werden zweckmäßigerweise die **Ionisierungsenergie (I)** und die **Elektronenaffinität (A)** von Atomen betrachtet. I: Energie um eine Elektron von einem neutralen Atom zu entfernen; A: Energie die gewonnen wird wenn einem neutralen Atome ein Elektron hinzugefügt wird.

➤ Ionenbindungen bilden sich immer dann aus, wenn man Elemente mit vergleichsweise niedriger Ionisierungsenergie mit Elementen hoher Elektronenaffinität kombiniert (z.B. NaCl).



Bindungskräfte in Festkörpern

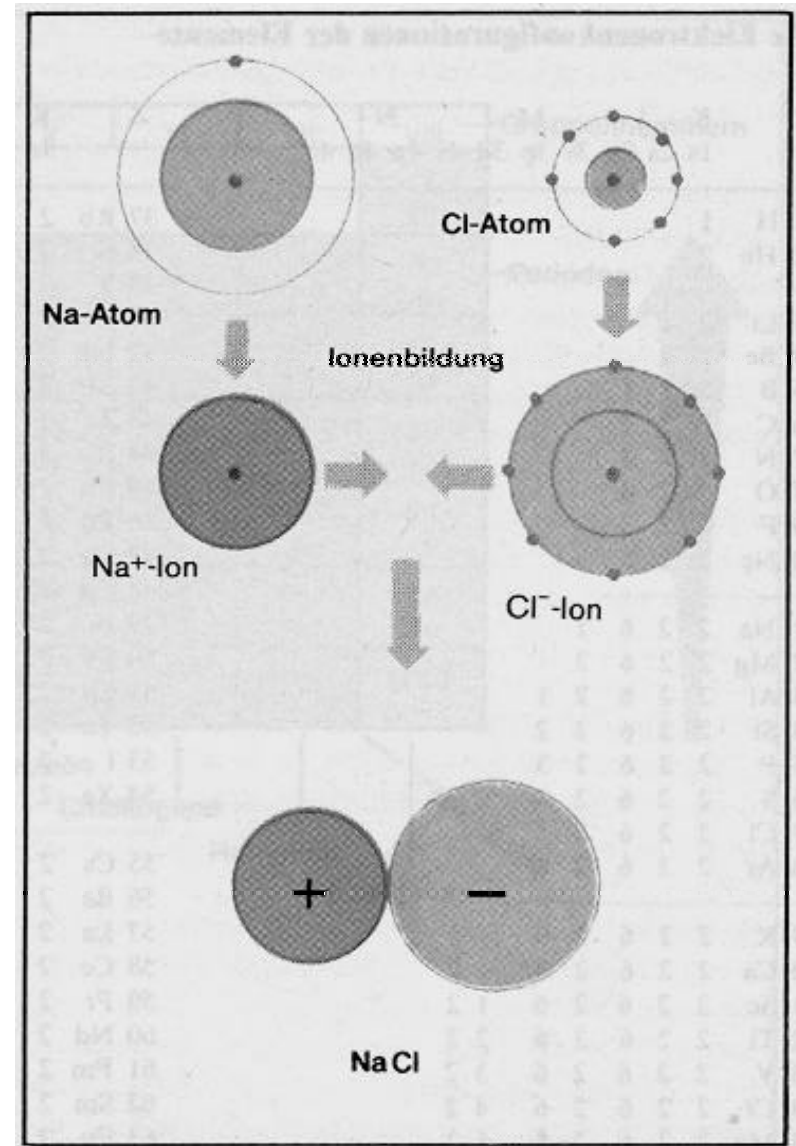
Beispiel NaCl

- Elektronenkonfiguration

Na: $(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^1$

Cl: $(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^5$

- Ionisierungsenergie von Na: 5.14 eV
- Elektronenaffinität von Cl: 3.71 eV
- Elektrostatische Anziehung bei minimalem Abstand: 4.51 eV
- Energiebilanz: $E_B = 3.08 \text{ eV}$



Bindungskräfte in Festkörpern

Potential der ionischen Bindung

Ionenradien bestimmen den minimalen Abstand zwischen Ionen. Neben der elektrostatischen Anziehung (Coulomb-Potential) kommt es bei sehr kleinen Radien zum Überlapp der ionischen Elektronenhüllen. Die führt wegen des Pauli-Prinzips zu anti-bindenden Orbitalen (siehe kovalente Bindungen) und zur einer starken repulsiven Komponente.

Für das Potential zwischen zwei Ionen gilt:

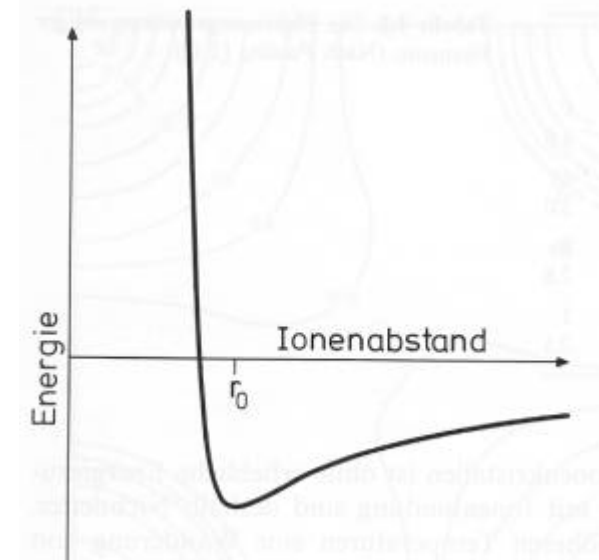
$$\Phi_{ij} = \pm \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + \frac{B}{r_{ij}^n}$$

Das Potential aller Ionen j am Ort des Ions i ergibt sich durch Summation:

$$\Phi_i = \sum_{i \neq j} \Phi_{ij}$$

Der Abstand nächster Nachbarn $r_{ij} = r_{p_{ij}}$ hängt von der betreffenden Struktur ab. Besteht der Kristall aus N Ionenpaaren so ergibt sich für die gesamte potentielle Energie

$$\Phi = N\Phi_i = N \left(-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \sum_{i \neq j} \frac{\pm 1}{p_{ij}} + \frac{B}{r^n} \sum_{i \neq j} \frac{1}{p_{ij}^n} \right)$$



Bindungskräfte in Festkörpern

Potential der ionischen Bindung

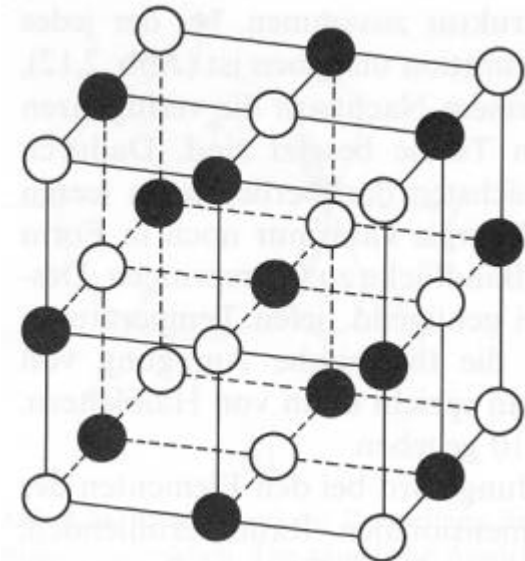
Hierbei nennt man die für eine spezielle Struktur charakteristische Größe

$$A = \sum_{i \neq j} \frac{\pm 1}{P_{ij}}$$

Madelung-Konstante. Um eine genaue Berechnung der elektrostatischen Energie durchzuführen, muß berücksichtigt werden, daß wegen der großen Reichweite des Coulomb Potentials ($\sim 1/r$) nicht nur nächste Nachbarn, sondern auch weiter entfernte Ionen einen Beitrag zum Potential liefern. Diese Berechnung erfolgt für die speziellen Gitterstrukturen mit Hilfe der Madelung-Konstante, die der Geometrie der Ionenanordnung im Kristall Rechnung trägt.

Beispiel für die Natriumchloridstruktur: $A = 1.748$

NaCl-Struktur:



Eigenschaften von Ionenkristallen: leiten Strom und Wärme schlecht, hartes sprödes Material, viele Ionenkristalle sind diamagnetisch

Bindungskräfte in Festkörpern

Elektronegativität zur Abschätzung des Ionencharakters einer Bindung

Ionenbindungen und kovalente Bindungen sind Grenzfälle, wobei die kovalente Bindung nur zwischen gleichen Atomen realisierbar ist. Die Mehrzahl der in der Natur beobachtbaren Bindungen stellen einen Mischtyp beider Bindungsarten dar. Eine qualitative Abschätzung über den Ionencharakter einer Bindung ermöglicht die Skala der Elektronegativität : $X = 0.184 (I+A)$

H						
2.1						
Li	Be	B	C	N	O	F
1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
0.9	1.2	1.5	1.8	2.1	2.5	3.0
K	Ca	Sc	Ge	As	Se	Br
0.8	1.0	1.3	1.8	2.0	2.4	2.8
Rb	Sr	Y	Sn	Sb	Te	J
0.8	1.0	1.3	1.8	1.9	2.1	2.5

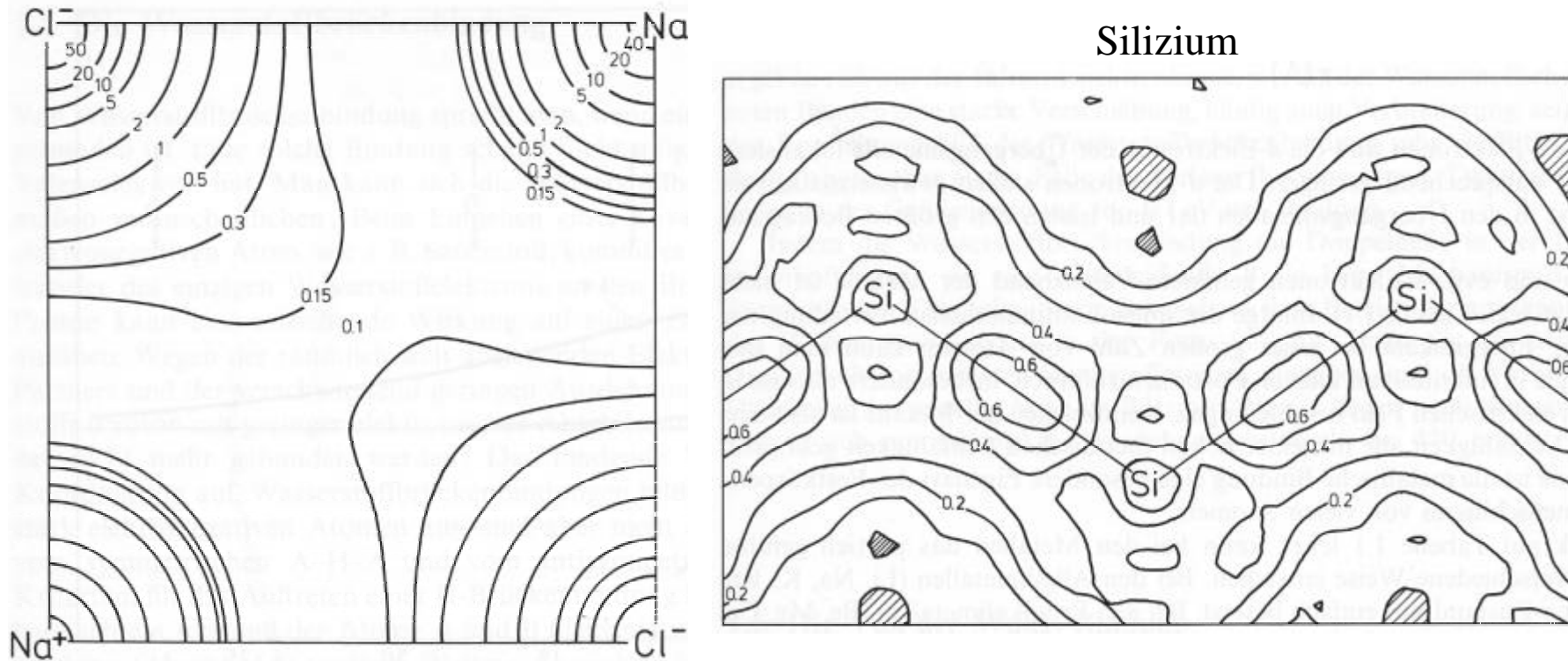
Je größer die Ionisierungsenergie und die Elektronenaffinität eines Atoms sind, desto stärker ist die Tendenz in einer Verbindung ein Elektron an sich zu ziehen.

Die Elektronegativitätsdifferenz ist ein Maß für den Ionencharakter einer Bindung.

Bindungskräfte in Festkörpern

Elektronendichten der Valenzelektronen

Beispiele für typische Ionenbindung (NaCl) und kovalente Bindung (Silizium)



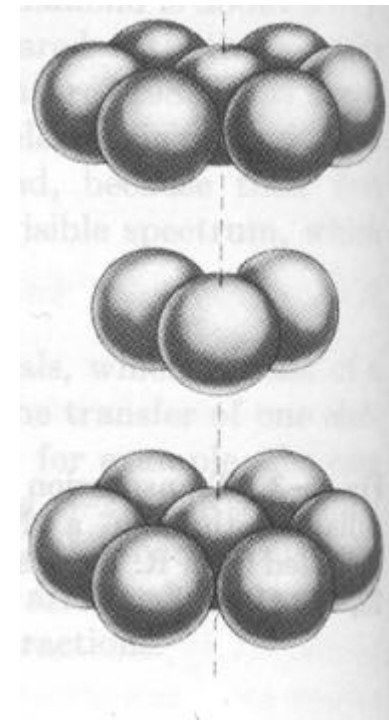
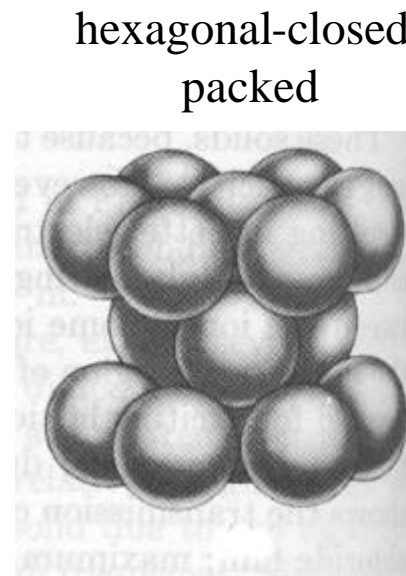
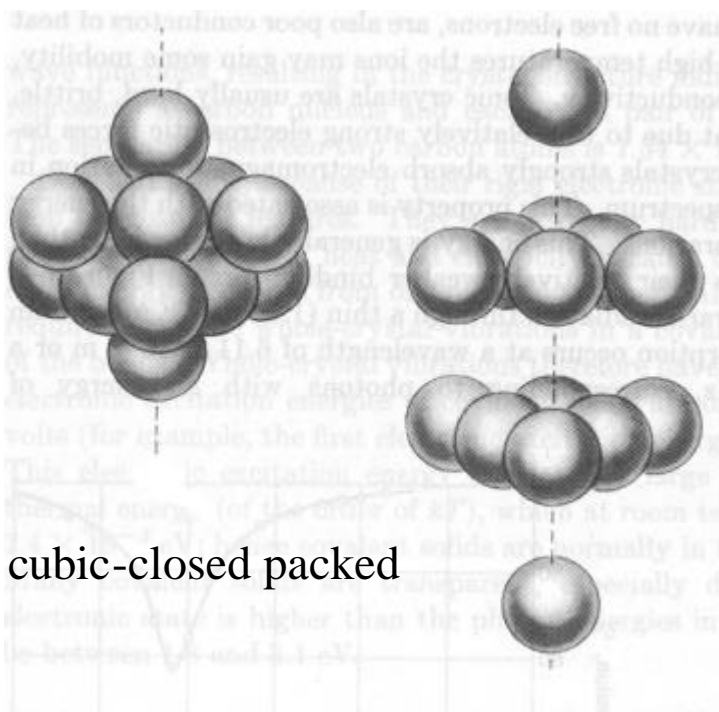
Ionenbindung: Elektronen sind am Ort des Ions konzentriert

kovalente Bindung: Elektronendichte ist zwischen den Atomen zu finden

Bindungskräfte in Festkörpern

Kugelpackung der Ionen mit kugelsymmetrischen Potentialen

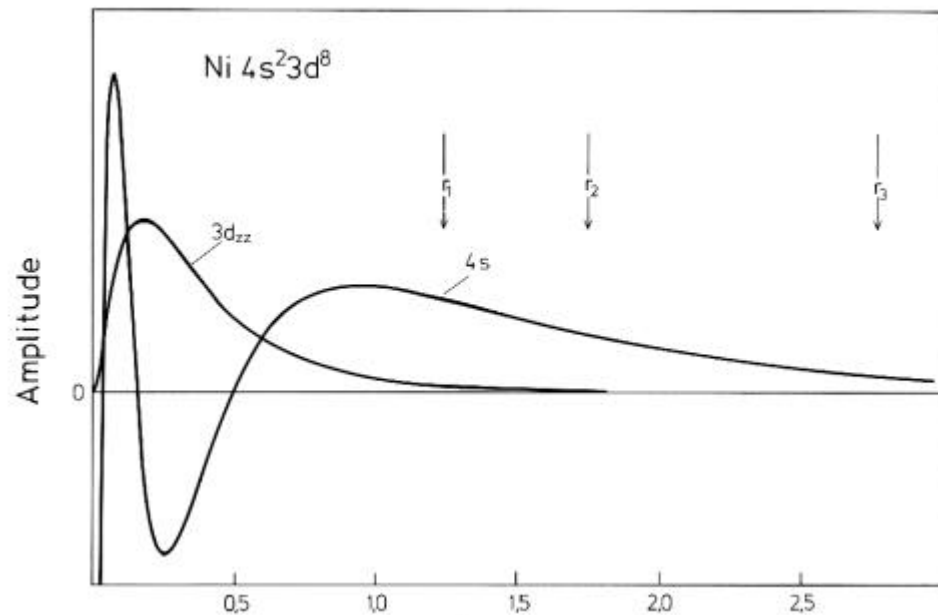
Die Ionen zeigen in ihrer Potentiallandschaft eine sphärische Symmetrie ohne Vorzugsrichtung (wie z.B. kovalente Bindungen). Daher liegen die Ionen im Kristall häufig in einer dichten Kugelpackung vor. Wichtige Beispiele sind die **kubisch dichteste** und die **hexagonal dichteste Kugelpackung** (ccp: cubic-closed packed; hcp: hexagonal-closed packed).



Bindungskräfte in Festkörpern

(3) metallische Bindung

Die Bindung bei Metallen kann als eine Elektronenanhäufung zwischen den Kernen betrachtet werden. Im Gegensatz zur kovalenten Bindung sind die Wellenfunktionen hier aber sehr ausgedehnt im Vergleich zu den Bindungsabständen.



Radialamplituden der jeweiligen Wellenfunktionen. Angegeben sind die Radien (halbe Distanzen) zu den nächsten (r_1), den übernächsten (r_2) und den drittnächsten (r_3) Nachbarn.

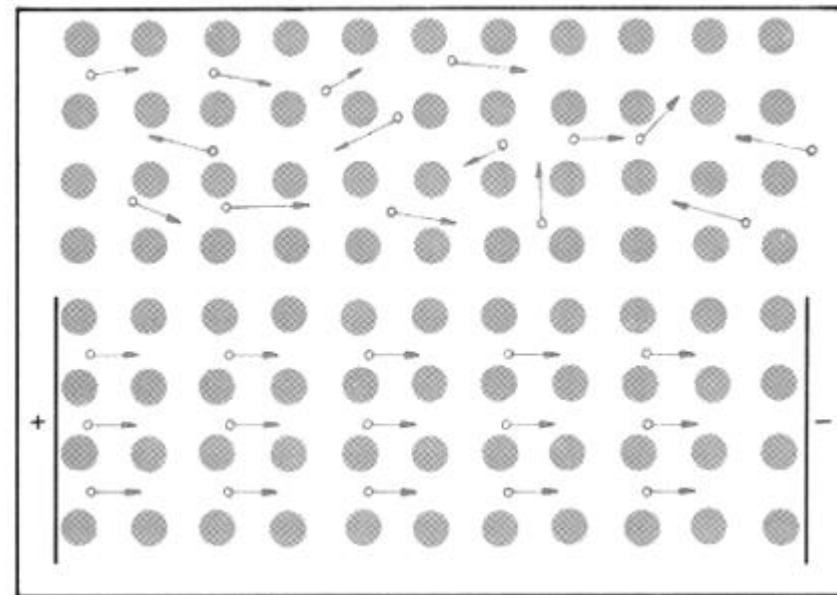
=>starker Einfluß der 4s und 3d Wellenfunktion auf entfernte Nachbarn im Kristall. Dies führt zur Abschirmung der positiven Ladungen und zu einer Bindung, ähnlich der kovalenten Bindung.

Metallische Bindung

- Wegen der starken **Delokalisierung der Valenzelektronen** im gesamten Kristall sind die Bindungskräfte in Metallen nicht gerichtet. Die Struktur von Metallen ist daher weitgehend durch die Bedingung optimaler Raumerfüllung bestimmt (Kugelpackung).
- Die Edelgas-Konfiguration wird hier durch Abgabe aller Elektronen der Außenschale erreicht. Im Gegensatz zu den anderen Bindungsarten sind die Valenzelektronen nicht an ein bestimmtes Atom gebunden.

➤ Wie bei der Ionenbindung wirken bei der Metallbindung ungerichtete elektrostatische Kräfte. Individuelle Moleküle (Al_2 , Na_2) liegen nur in der Dampfphase vor. Die Metallionen formen ein **Metallgitter**, und die zugehörigen Elektronen durchdringen dieses Gitter gleichmäßig und bilden ein leicht **verschiebbares Elektronengas**.

➤ Metallbindungen bilden einen **sehr guten elektrischen Leiter**. Bei Stromdurchgang bleibt die Struktur des Leiters erhalten.



Metallgitter und Elektronengas

Bindungskräfte in Festkörpern

(4) Van der Waals Bindung

➤ Allgegenwärtige Wechselwirkung, die ihre Ursache in Ladungsfluktuationen hat (Dipol-WW). Sie ist i.A. nur zwischen Atomen mit abgeschlossenen Schalen (Edelgase) oder zwischen gesättigten Molekülen bei denen andere Bindungen nicht möglich sind, bemerkbar.

➤ Die resultierende Bindungsenergie hängt von der Polarisierbarkeit der beteiligten Atome ab und ist in der Größenordnung von 0.1 eV => typischerweise großer Bindungsradius.

anziehende vdW-Wechselwirkung: $\Phi_{vdW} = -\frac{A}{r^6}$

Bei kleinen Abständen mit $R < \langle r_1 \rangle + \langle r_2 \rangle$ überlappen die Elektronenhüllen benachbarter Atome und es kommt zu einer elektrostatischen Abstoßung mit einem repulsiven Teil des Potentials (mit einer R^{-12} -Radiusabhängigkeit). Insgesamt führen beide Terme zum sogenannten **Lennard-Jones-Potential**

$$\Phi_{LJ} = -\frac{A}{r^6} + \frac{B}{r^{12}}$$

Bindungskräfte in Festkörpern

Kristalle aus Edelgasatomen (Ne,Ar,Kr,Xe) haben vergleichsweise kleine Bindungsenergien und können daher nur bei sehr tiefen Temperaturen als Festkörper existieren.

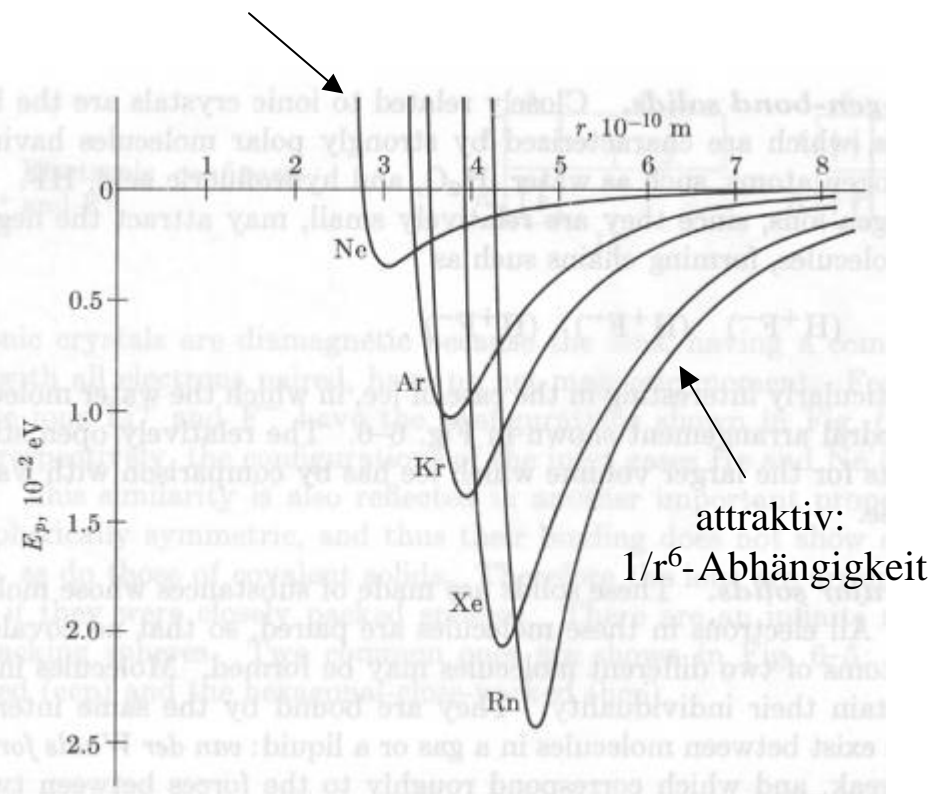
Element	E_B [eV]	T_s [K]	d_{nN} [nm]
Ne	0.02	24	0.313
Ar	0.08	84	0.376
Kr	0.116	117	0.401
Xe	0.17	116	0.435

Helium wird auch für $T \rightarrow 0$ unter Normaldruck nicht fest (erst bei $p > 28$ bar)

Beispiele: Molekülkristalle ($\text{CH}_4, \text{CO}_2, \text{Cl}_2$)

Eigenschaften: keine permanenten Dipole, leiten Strom und Wärme schlecht, sehr kompressibel und verformbar

repulsiv: $1/r^{12}$ -Abhängigkeit



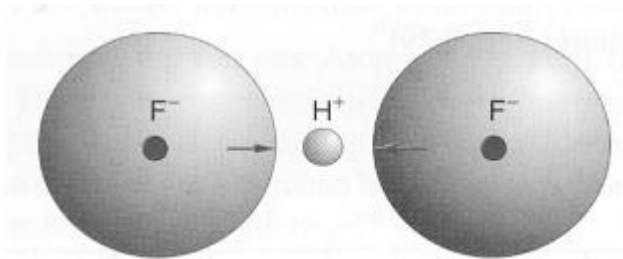
Bindungskräfte in Festkörpern

(5) Wasserstoffbrückenbindung

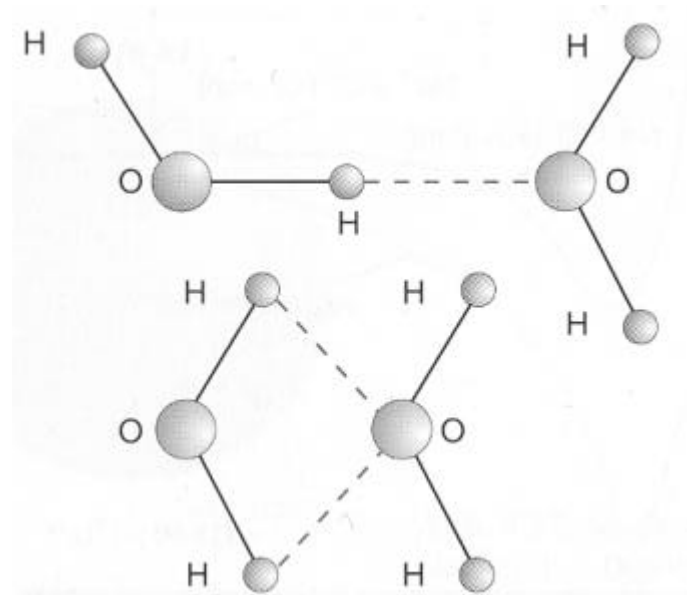
➤ Von Wasserstoffbrückenbindung spricht man, wenn ein Wasserstoffatom (Proton) an zwei weitere Atome gebunden ist. Das Proton polarisiert die beiden Atome und vermittelt so eine anziehende Kraft.

➤ Die Stärke der H-Brücke liegt zwischen der einer ionischen Bindung und der einer van-der Waals Bindung.

symmetrischer Typ: $A - H - A$
Beispiel: HF_2^-



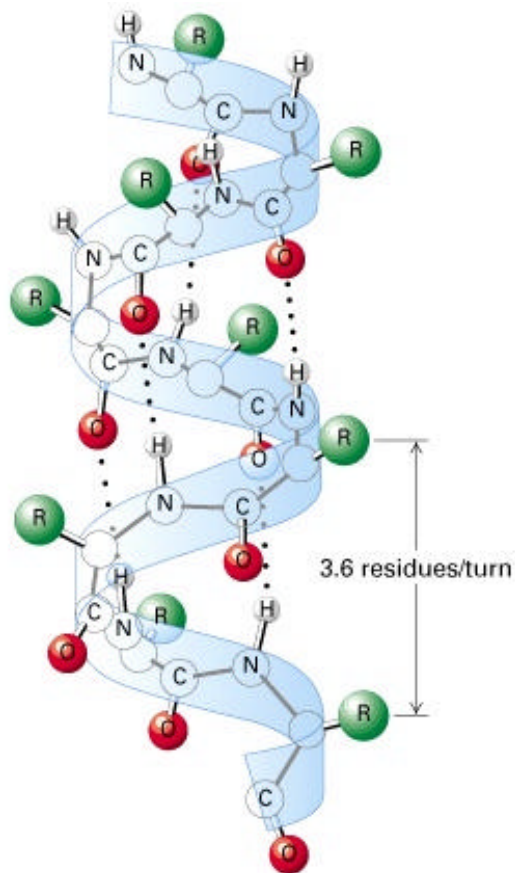
unsymmetrischer Typ: $A - H \cdots B$
Beispiel: H_2O



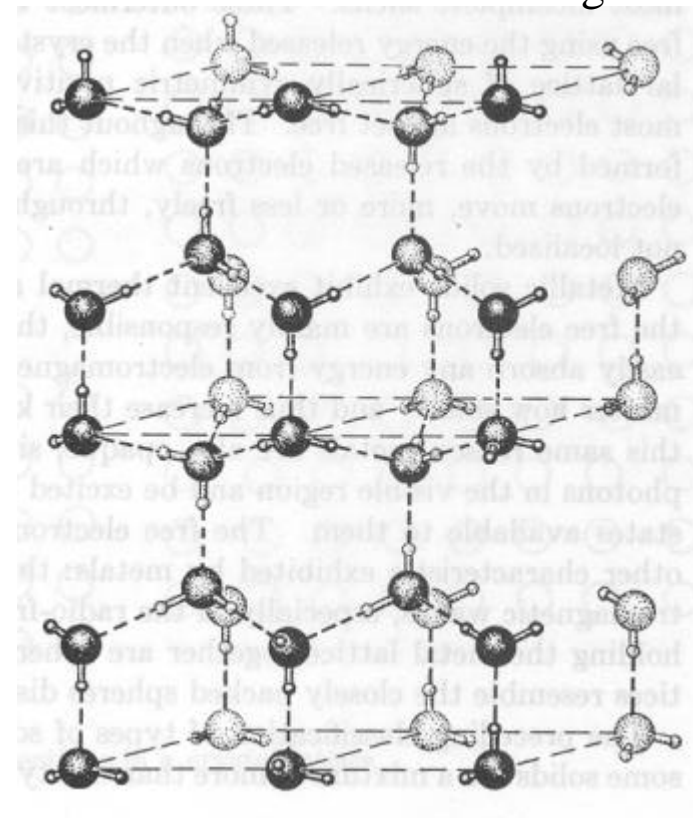
Beispiele und Bedeutung von Wasserstoffbrückenbindungen

Wasserstoffbrückenbindungen spielen für die Struktur und Interaktion von Biomolekülen (Proteine, Nukleinsäuren, etc.) eine zentrale Rolle.

α -Helix in
einer Proteinstruktur



Eisstruktur nach Pauling



Vergleich der Bindungsenergien

Bindungstyp	Beispiel Substanz	Bindungsenergie [kJ/mol]
Kovalent	C (Diamant)	712
Ionisch	NaCl	764
Metallisch	Na	107
H-Brücke	H ₂ O	30
Van-der-Waals	CH ₄	10

Typischerweise liegt die Schmelztemperatur eines Festkörpers umso höher, je größer die Bindungsenergie ist.