

5 Ionische Kristalle

- Ionische Kristalle werden durch elektrostatische Wechselwirkung entgegengesetzt geladener Ionen zusammengehalten.
- Die Wechselwirkungsenergie zweier Ionen im Kristall wird als

$$U_{ij} = \begin{cases} \overbrace{\lambda \exp\left(-\frac{r_{ij}}{\rho}\right)}^I - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} & \text{für nächste Nachbarn} \\ \pm \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} & \text{für weiter entfernte Ionen} \end{cases} \quad (30)$$

angenommen. Der repulsive Term (I) ist bedingt durch das Überlappen der Elektronenverteilungen benachbarter Ionen und ist daher nur kurzreichweitig. λ ist ein Maß für die Stärke der Abstoßung und ρ für die Reichweite. Beide sind als Fitparameter zu betrachten. Der gemeinsame Ausdruck bezeichnet die Coulomb-Wechselwirkung der Ionen.

- Damit folgt für die gesamte Gitterenergie eines Kristalls, bestehend aus N Molekülen, also $2N$ Ionen,

$$U_{tot} = NU_i = N \sum_{j=1}^{2N-1} U_{ij} = N \left(Z\lambda \exp\left(-\frac{R}{\rho}\right) - \frac{e^2\alpha}{4\pi\epsilon_0 R} \right) \quad (31)$$

$$\alpha = \sum_{j=1}^{2N-1} \frac{\text{sgn}(q_{ij})}{p_{ij}} \quad (32)$$

$$r_{ij} = p_{ij}R \quad (33)$$

$$\text{sgn}(q_{ij}) = \begin{cases} +1 & \text{für ungleichnamig geladene Ionen} \\ -1 & \text{sonst} \end{cases} \quad (34)$$

α bezeichnet die Madelung-Konstante, R den Abstand nächster Nachbarn im Kristall und Z die Koordinationszahl.

- Den Gleichgewichtsabstand der Ionen im Kristall ist gegeben durch

$$R_0 = R \left(\frac{dU_{tot}}{dR} = 0 \right) \quad (35)$$

- In der Regel wird R_0 experimentell durch Röntgenbeugung bestimmt, sodass in Glg. (35) nur mehr ρ und λ variabel sind. In der Nähe des Minimums kann die potentielle Energie durch eine Parabel angenähert werden

- das Hooke'sche Gesetz gilt näherungsweise. Daraus folgt:

$$k = \left. \frac{d^2 U_{tot}}{dR^2} \right|_{R=R_0} \quad (36)$$

Das bedeutet, dass man durch Messen der Federkonstante eine zweite Gleichung für ρ und λ erhält und so die Madelung-Energie $U_{tot}(R_0)$ bestimmen kann.