

Übungen zu den „Grundlagen der Materialwissenschaft“

Lösungen zur 3. Übung: Atomare Bindung (klassisch-phänomenologisch)

Aufgabe 5: Potentialtopf für Atome (qualitativ)

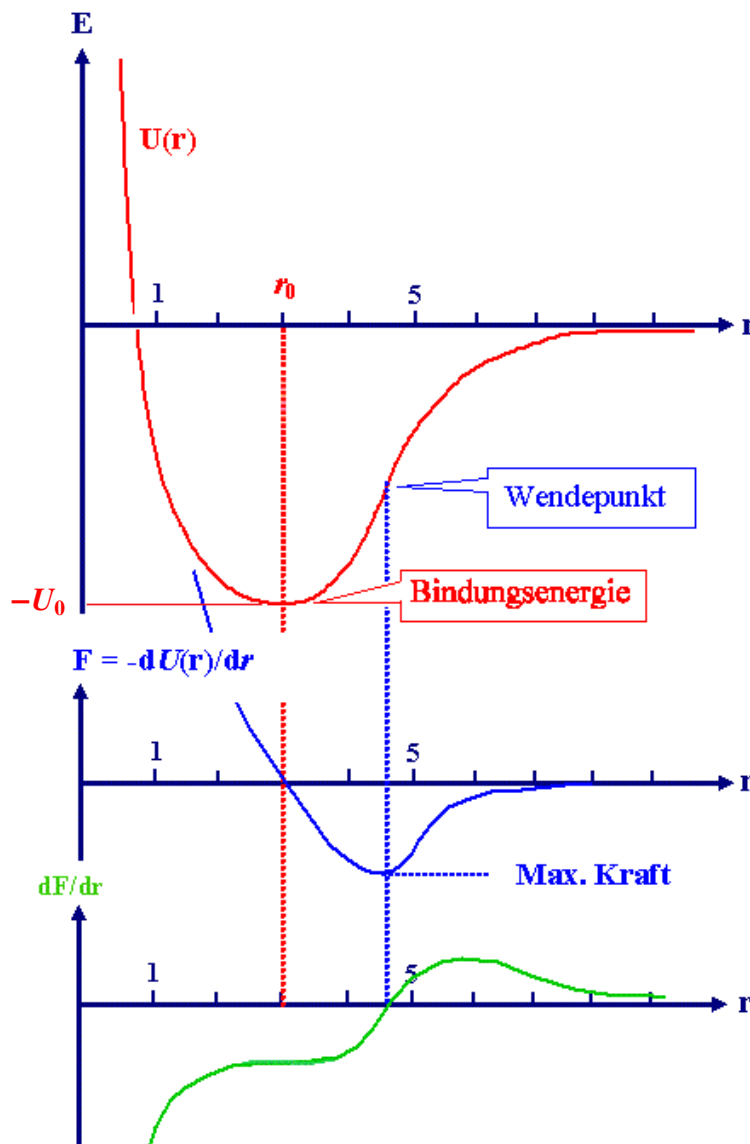


Abbildung 1: Modell für ein atomares Bindungspotential samt erster und zweiter Ableitung

- Der Gleichgewichtsabstand r_0 befindet sich beim Minimum der Potentialkurve.
- Bei jedem anderen Wert von r liegt eine höhere Energie vor, und das kann nur sein, wenn von außen Arbeit aufgebracht wird; sobald aber eine äußere Arbeit erforderlich ist, um einen bestimmten Zustand eintreten zu lassen, handelt sich dabei nicht um einen inneren Gleichgewichtszustand des Systems selbst, sondern um einen von außen erzwungenen Zustand. Umgekehrt bedeutet diese (gegenüber der bei r_0) erhöhte potentielle Energie eine verbliebene Arbeitsfähigkeit des Atoms,

und die bedeutet eine mögliche Interaktion des Atoms mit seiner Umgebung; erst beim Minimum der Energie gibt es keine Interaktion mehr, und also ist erst dann Gleichgewicht. (Wir werden im Kapitel zur Thermodynamik sehen, daß generell im Gleichgewicht ein Minimum der Energie des Systems vorliegt.)

c) Die Bindungsenergie U_0 ist gleich der Arbeit, die aufzubringen ist, um das Atom vollständig aus dem Bindungsverband zu lösen, bzw. ist es die Energie, die frei wird (typischerweise in Form von Wärme), wenn das Atom bei Annäherung aus großer Entfernung gebunden wird.

d) Weil die vollständige Loslösung des Atoms einer Position $r \rightarrow \infty$ entspricht und dort der Nullpunkt des Potentials $U(r)$ ist, ist die Bindungsenergie identisch mit der Tiefe des Potentialtopfes. Für $U_0 > 0$ ist der Wert des Potentials bei r_0 also durch $-U_0$ gegeben: $U(r_0) = -U_0$.

e) Die Kraft F , die das Atom spürt, ist eine Rückstellkraft; sie ist gegeben durch die negative Ableitung des Potentials U nach r :

$$F(r) = -\frac{dU}{dr}(r) \quad (1)$$

Folglich kann man anhand der lokalen Steigung des Potentials $U(r)$ die Kraft $F(r)$ zeichnen.

f) Die Kraftkurve müßte linear sein, und die Kraft müßte der Auslenkung aus dem Gleichgewichtsabstand entgegenwirken. Dann gilt:

$$F(r) = -k(r - r_0) \quad (2)$$

Die Proportionalitätskonstante k (die sich aus dem Potential U ergibt; siehe dazu weiter unten sowie Aufgabe 6) entspricht dann der Federkonstante k_{Fed} .

g) Eine harmonische Schwingung kann nur in dem Bereich auftreten, in dem das in **Abb. 1** gezeigte Potential symmetrisch ist; sie ist also auf kleine Auslenkungen beschränkt. Die Schwingung ist genau in dem Bereich des Potentials harmonisch, in dem es parabelförmig ist.

h) Die Ableitung der Kraftkurve, $\frac{dF}{dr}$, gibt ganz allgemein an, welcher Kraftzuwachs mit einer Änderung der Auslenkung verbunden ist. Formal gesehen, entspricht die Ableitung der Kraftkurve nach Gleichung (1) der negativen zweiten Ableitung des Potentials und damit dem Negativen der Krümmung: $\frac{dF}{dr} = -\frac{d^2U}{dr^2}$. Im Spezialfall von Gleichung (2) ist $\frac{dF}{dr}$ konstant und entspricht $-k_{\text{Fed}}$, d. h. mit Gleichung (1) hat man in diesem Spezialfall die Entsprechung $\frac{d^2U}{dr^2} = k_{\text{Fed}}$. Dies gilt hier in einem Bereich nahe bei r_0 , in dem $\frac{dF}{dr}$ konstant ist.

Anmerkung (über die Lösung dieser Aufgabe hinausgehend): Daran zeigt sich, daß die Federkonstante nicht nur angibt, welche Kraft für eine bestimmte Auslenkung benötigt wird, sondern auch, welche Änderung der Kraft nötig ist, um eine Änderung der Auslenkung zu erzielen, wenn man an einer ausgelenkten Position ist.

i) Der Nulldurchgang von $\frac{dF}{dr}$ bedeutet dementsprechend ein Verschwinden des Kraftzuwachses, so daß für eine weitere Erhöhung der Auslenkung keine Erhöhung der Kraft mehr nötig ist. Wenn also die von außen aufgebrachte Kraft bereits dazu geführt hat, daß dieser Abstand (Wendestelle) erreicht wurde, kann das Atom mit kleinerer Kraft vollständig aus dem Molekül oder Festkörper gelöst werden.

Anmerkung (über die Lösung dieser Aufgabe hinausgehend): Das Potential $U(r)$ kann also auch außerhalb des parabolischen Bereichs durch eine Feder veranschaulicht werden, allerdings hängt deren Federkonstante von der Position r ab; nur in der Nähe des Gleichgewichtsabstands r_0 ist ihr Wert durch k_{Fed} gegeben. Sobald $\left|\frac{dF}{dr}\right|$ von k_{Fed} abweicht, kann die Federkonstante nur noch „differentiell“ verstanden werden, wie zuvor beschrieben: Angabe der für eine bestimmte Änderung der Auslenkung benötigten Änderung der Kraft. In diesem Sinn gilt dann direkt $k_{\text{Fed,eff}} = -\frac{dF}{dr}$. Rein qualitativ gilt für eine Abweichung von $\left|\frac{dF}{dr}\right|$ von k_{Fed} : Wird $\left|\frac{dF}{dr}\right|$ kleiner, wird die effektive Federkonstante kleiner, d. h. die Feder wird weicher (gilt hier bei $r > r_0$); wird $\left|\frac{dF}{dr}\right|$ größer, wird die effektive Federkonstante größer, d. h. die Feder wird härter (hier bei $r < r_0$).

j) In der Schwingung steckt die Summe aus potentieller und kinetischer Energie. Dabei gilt im Detail: $E_{\text{ges}} = E_{\text{pot}} + E_{\text{kin}} = U(r) - U(r_0) + \frac{1}{2}mv^2$. In der Potentialkurve kann die Gesamtenergie E_{ges} als ein Energieniveau mittels einer symbolischen Linie parallel zur x -Achse zwischen den beiden Stellen mit maximaler Auslenkung, bei denen $U(r) - U(r_0) = E_{\text{ges}}$ ist, eingezeichnet werden. Diese Linie bezeichnet man als Äquipotentiallinie.

k) Das Atom befindet sich im Mittel auf der halben Distanz zwischen den Stellen mit maximaler Auslenkung, d. h. in der Mitte der Äquipotentiallinie aus Aufgabenteil j).

l) Die zu den unterschiedlich starken maximalen Auslenkungen gehörenden Gesamtenergien entsprechen unterschiedlichen Temperaturen: Je höher das Energieniveau liegt, desto höher ist die Temperatur. Damit entspricht die Verbindungslinie der mittleren Positionen des Atoms bei unterschiedlich starken maximalen Auslenkungen der thermischen Ausdehnung, und daraus kann der Koeffizient der thermischen Ausdehnung ermittelt werden.

m) Bislang wurden genannt: Gleichgewichtsabstand r_0 , entspricht der Gitterkonstante (bzw. läßt sich r_0 bei geg. Kristallstruktur in die Gitterkonstante umrechnen); Bindungsenergie U_0 ; thermische Ausdehnung aus dem im Aufgabenteil l) diskutierten Kurvenverlauf.

Hinzu kommen: Schmelztemperatur aus der Bindungsenergie: $T_m = \frac{U_0}{k_B}$; Elastizitätsmodul E aus der Krümmung des Potentials im Minimum; Schwingungsfrequenz f ebenfalls aus der Krümmung des Potentials im Minimum (Details dazu siehe Aufgabe 6); theoretische Bruchspannung aus dem Kraftmaximum am Wendepunkt des Potentials.

Aufgabe 6: Schwingungsfrequenz der Bindung

a) Berechnung der zweiten Ableitung von U an der Stelle r_0 :

$$U(r) = -\frac{A}{r^n} + \frac{B}{r^m}, \text{ wobei } \frac{dU}{dr}(r_0) = 0 \text{ und } U(r_0) = -U_0$$

$$1. \text{ Ableitung (allgemein): } \frac{dU}{dr}(r) = nAr^{-n-1} - mBr^{-m-1}$$

$$\text{Aus } \frac{dU}{dr}(r_0) = 0 \text{ folgt } Ar_0^{-n} = \frac{m}{n}Br_0^{-m}.$$

$$\text{Mit } U(r_0) = -U_0 = \left(-\frac{m}{n} + 1\right)Br_0^{-m} \text{ folgen weiter: } Br_0^{-m} = U_0 \frac{n}{m-n} \text{ und } Ar_0^{-n} = U_0 \frac{m}{m-n}$$

$$2. \text{ Ableitung (allgemein): } \frac{d^2U}{dr^2}(r) = -\frac{n(n+1)}{r^2}Ar^{-n} + \frac{m(m+1)}{r^2}Br^{-m}$$

$$\Rightarrow \frac{d^2 U}{dr^2}(r_0) = -\frac{n(n+1)}{r_0^2} U_0 \frac{m}{m-n} + \frac{m(m+1)}{r_0^2} U_0 \frac{n}{m-n} = mn \frac{U_0}{r_0^2} \left(\frac{-n-1+m+1}{m-n} \right) = mn \frac{U_0}{r_0^2}$$

b) Der Standardansatz zur Lösung dieser Differentialgleichung ist $x(t) = x_0 \sin(\omega t)$. Es folgen: $x'(t) = \omega x_0 \cos(\omega t)$, $x''(t) = -\omega^2 x_0 \sin(\omega t)$. Einsetzen der Funktion in die Differentialgleichung $m_A \frac{d^2 x}{dt^2} + k_{\text{Fed}} x = 0$ ergibt:

$$m_A(-\omega^2)x_0 \sin(\omega t) + k_{\text{Fed}}x_0 \sin(\omega t) = 0$$

$$[m_A(-\omega^2) + k_{\text{Fed}}]x_0 \sin(\omega t) = 0$$

Die Gleichung ist erfüllt für $[m_A(-\omega^2) + k_{\text{Fed}}] = 0 \Rightarrow k_{\text{Fed}} = m_A \omega^2 \Rightarrow \omega = \sqrt{\frac{k_{\text{Fed}}}{m_A}}$.

Aus $F = -\frac{dU}{dr}$ und $F = -k_{\text{Fed}}(x - x_0)$ folgt $k_{\text{Fed}} = \frac{d^2 U}{dr^2}(r_0) = mn \frac{U_0}{r_0^2} \Rightarrow \omega = \sqrt{\frac{mnU_0}{r_0^2 m_A}} = \frac{1}{r_0} \sqrt{\frac{mnU_0}{m_A}}$.

c) Der Elastizitätsmodul ist allgemein als $E = \frac{d\sigma}{d\varepsilon}$ definiert (mit der mechanischen Spannung $\sigma = \frac{F}{A}$ und der Dehnung $\varepsilon = \frac{\Delta l}{l_0}$); im Bereich des linearen Zusammenhangs zwischen σ und ε gilt einfach $\sigma = E\varepsilon$ (der E-Modul ist sozusagen die Federkonstante des Materials). Falls sich die Kraft F aus einem Bindungspotential U ergibt, kann er als $E = \frac{1}{r_0} \frac{d^2 U}{dr^2}(r_0)$ geschrieben werden (siehe Vorlesung, Abschnitt 2.1.2). Also gilt für das hier gegebene Potential [vgl. das Ergebnis von Aufgabenteil b)] folgende Beziehung: $E = U_0 \frac{nm}{r_0^3} = \frac{k_{\text{Fed}}}{r_0} \Rightarrow k_{\text{Fed}} = Er_0$.

Ersetzen von k_{Fed} durch E in der ersten Formel für ω ergibt: $\omega = \sqrt{\frac{Er_0}{m_A}}$

d) Beispiel Silizium (Si):

- Wegen der Kristallstruktur von Silizium kommt es auf die Richtung an, in der man zieht – E ist richtungsabhängig! Der Einfachheit halber nehmen wir die Mitte zwischen minimalen und maximalem Wert, d. h. $E \approx 160 \text{ GPa}$ (vgl. https://de.wikipedia.org/wiki/Silizium#Mechanische_Eigenschaften).¹
- $r_0 = 2,4 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ (ein Viertel der Raumdiagonale des Würfels mit $a = 5,43 \cdot 10^{-10} \text{ m}$)
- $m_A = 28 u = 28 \cdot 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$

Es ergibt sich folgende Schwingungsfrequenz: $f = \frac{\omega}{2\pi} \approx \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{160 \text{ GPa} \cdot 2,4 \cdot 10^{-10} \text{ m}}{28 \cdot 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ kg}}} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{384 \cdot 10^{26} \text{ N/m}}{46,48 \text{ kg}}}$. Zu den Einheiten: $1 \text{ N} = 1 \text{ kg m/s}^2$, damit weiter: $f \approx \frac{1}{2\pi} \sqrt{384/46,48 \cdot 10^{13} \text{ Hz}} \approx 4,6 \text{ THz}$. (Zum Vergleich: Die mit Raman-Spektroskopie gemessene Schwingungsfrequenz von Silizium beträgt 15 THz .)

e) Die elektromagnetische Welle könnte ein Resonanzphänomen erzwingen, d. h. die Atome zum Schwingen anregen. Dafür würde man eine elektromagnetische Welle benötigen, deren Frequenz im THz-Bereich liegt. Das ist auch tatsächlich der Fall: Sogenannte Terahertzstrahlung (spektral gesehen zwischen Infrarotstrahlung und Mikrowellen zu finden) wird zum Beispiel bei den am Flughafen zur Sicherheitskontrolle dienenden Körperscannern (eine Zeitlang als „Nacktscanner“ verschrien) verwendet.

¹ Der auf der Seite https://www.tf.uni-kiel.de/matwis/amat/mw1_ge/kap_7/illustr/t7_1_2.html angegebene Wert von 107 GPa ist viel zu klein; seine Herkunft ist unklar.