Uni Würzburg

Skript der Modernen Physik für Studierende des Lehramts, unvollständig, in Arbeit

Molekül- und Festkörperphysik

Wolfgang Kinzel, Jean Geurts, Jens Pflaum

4. Dezember 2018

Gefördert von der



Dieses Skript entsteht gleichzeitig mit der Vorlesung und wird ständig überarbeitet. Skripte sind nie fehlerfrei. Bitte helfen Sie mit, das Skript zu verbessern. Kommentare, Verbesserungsvorschläge und Fehlermeldungen sind immer willkommen.

Besten Dank!

Wolfgang Kinzel

kinzel (at) physik uni-wuerzburg de

Danke für Korrekturhinweise:

Inhaltsverzeichnis

0	Ato	me		5										
	0.1	1 Bohr-Sommerfeld-Atommodell												
	0.2	Quant	enmechanisches Modell des H-Atoms	8										
	0.3	Atome	e & Periodensystem	13										
1	Mal	- I.::: I		17										
T			and a Din Jun a	17										
	1.1	Chemi		17										
		1.1.1	Bindungstypen	17										
		1.1.2	Ionische Bindung	18										
		1.1.3	Kovalente Bindung, H_2	18										
		1.1.4	Wasserstoff-Molekül H_2	22										
		1.1.5	Hybridisierung der Wellenfunktionen	25										
		1.1.6	Zweiatomige Moleküle	25										
	1.2	Molek	ülspektroskopie	32										
	1.3	Rotati	onsspektren	34										
	1.4	Schwin	ngungsspektren	37										
	1.5	Elektr	onenspektren	44										
2	Fest	körper		47										
	2.1	Einfül	nrung und Motivation	47										
	2.2	Eleme	nte der Kristallographie	49										
	2.3	Strukt	urbestimmung	53										
		231	Bragg-Bedingung	53										
		2.3.2	Streutheorie	58										
		2.3.2	Bezinrokes Gitter	60										
		2.0.0 2.3.4	Struktur- und Atomform-Faktor	64										
	21	2.0.4 Bindu	ngsverhältnisse in Kristallen	67										
	2.1 2.5	Gitter	dynamik: Phononen	71										
	2.0	251	Lineare Kette mit einstomiger Basis	72										
		2.0.1 2.5.2	Lineare Kette mit zweistomiger Basis	75										
		2.5.2	Draidimongionale Schwingungen	77										
		2.0.0		70										
		2.3.4		10										
	0.0	2.3.3 EL 14	spezinsche warme	19										
	2.0	Elektr	onen: Elektrische Eigenschaften	85										
		2.6.1	Freies Elektronengas im Potenzialkasten	86										
		2.6.2	Elektronen im periodischen Potenzial	91										

Inhaltsverzeichnis

2.7	Halbleiter
2.8	Dielektrische Eigenschaften
2.9	Magnetische Eigenschaften
2.10	Supraleitung

Unsere materielle Welt besteht aus Atomen. Schon in der Antike kamen Philosophen zu dieser Erkenntnis, aber erst im 19. Jahrhundert zeigten genaue Messungen von Massenverhältnissen bei chemischen Reaktionen, dass Moleküle aus Atomen bestehen müssen. Die Größe der Atome konnte abgeschätzt werden, und es war bekannt, dass ein Atom positive und negative Ladungen besitzt. Die Struktur der Atome wurde 1909 von Rutherford bestimmt. Streuexperimente mit positiv geladenen Atomkernen (α -Teilchen) an Gold-Atomen zeigten deutlich, dass das Atom einen winzigen positiv geladenen Kern enthält und im Wesentlichen leer ist. Die Masse des Atoms ist in diesem positiv geladenen Kern konzentriert, dessen Volumen nur 10^{-14} des Atomvolumens beträgt. Das Atomvolumen wird demnach von den Elektronen erzeugt. Wie ist die negative Ladung der Elektronen im Atom verteilt? Das blieb ein Rätsel bis zur Entwicklung der Quantenmechanik.

Seit 1859 war bekannt, dass Atome nur Licht mit ganz bestimmten Wellenlängen absorbieren und emittieren können. Jede Atomsorte besitzt einen ganz speziellen Fingerabdruck, ihr Linienspektrum. Eine solche diskrete Struktur der Wechselwirkung der Atome mit dem Licht konnte im Rahmen der klassischen Physik nicht verstanden werden.

Die klassische Mechanik beschreibt sehr genau die Bewegung von Planeten um die Sonne. Bis auf Konstanten stimmt die potenzielle Energie der Gravitation mit derjenigen von positiven und negativen Ladungen überein. Deshalb haben die Physiker versucht, auch die Bewegung der Elektronen im Kraftfeld des Atomkerns mit der klassischen Mechanik zu berechnen. Da dieses Modell jedoch nicht die diskrete Struktur der Elektronenbahnen beschreibt, musste ein weiteres Postulat hinzugefügt werden: die Quantisierung des Drehimpulses. Das ist das Atommodell, das Niels Bohr im Jahr 1913 vorgestellt hat und das im folgenden Abschnitt beschrieben wird. Es beschreibt sehr gut das Spektrum des Wasserstoffatoms.

Allerdings versagt dieser halbklassische Ansatz bei der Beschreibung von Molekülen und Festkörpern. Auch die Feinstruktur der atomaren Spektren, der Spin und das Periodensystem der Elemente können damit nicht erklärt werden.

Die vollständige Theorie des Atoms verlässt das klassische Bild und beschreibt das Elektron mit einer Wellenfunktion, die einer partiellen Differenzialgleichung folgt. Das ist die Schrödinger-Gleichung der Quantenmechanik. Die Quantenmechanik verlässt das anschauliche Bild von der Bahn eines Teilchens. Ort und Impuls eines Teilchens sind nicht

gleichzeitig genau messbar, und die Bahn wird ersetzt durch eine räumliche Verteilung der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Ergebnisse der Quantenmechanik sind nicht anschaulich zu verstehen, aber sie können sehr präzise berechnet werden und bestätigen bis zum heutigen Tag ausgezeichnet die experimentellen Messungen und Überprüfungen. Die Mathematik ersetzt unsere Vorstellungen.

Dennoch ist das Bohrsche Atommodell sehr nützlich, denn wir denken in Bildern und nicht in mathematischen Gleichungen. Aber wir sollten bedenken, dass diese Bilder uns auch in die Irre führen können. Am Ende brauchen wir doch die Mathematik, um die experimentellen Daten zu verstehen und Vorhersagen machen zu können.

0.1 Bohr-Sommerfeld-Atommodell

Zunächst also zum Modell von Niels Bohr, das die klassische Mechanik um ein Postulat erweitert. Das Elektron kreist um den Atomkern mit der positiven Ladung Ze. Wie in der klassischen Mechanik führen wir das Zweikörperproblem auf ein einziges Teilchen mit einer reduzierten Masse m zurück, das um ein attraktives Zentralpotenzial rotiert:

$$V(r) = -\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{r}$$

Planeten bewegen sich auf elliptischen Bahnen, aber hier beschränken wir uns auf Kreisbahnen r(t) = r = konstant mit der Winkelgeschwindigkeit ω . Die Geschwindigkeit mit dem Betrag $v = \omega r$ zeigt in Richtung der Bahn, die Beschleunigung mit dem Betrag $a = \omega^2 r = \frac{v^2}{r}$ zeigt zum Zentrum in Richtung der Kraft. Das Newton-Gesetz liefert somit eine Balance zwischen Flieh- und Coulomb-Kraft

$$m\frac{v^2}{r} = \frac{e^2Z}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{r^2} \quad \Rightarrow \quad r = \frac{4\pi\varepsilon_0}{Ze^2m}L^2$$

Dabei haben wir den Drehimpuls L = mvr verwendet. Diese Gleichung verknüpft den Radius der Bahn mit dem Drehimpuls des Teilchens. Jeder Wert des Radius, der Energie und des Drehimpulses sind noch erlaubt.

Niels Bohr hat jedoch postuliert, dass nicht jeder Radius der Bahn erlaubt ist. Diese Annahme kann folgendermaßen formuliert werden:

Der Drehimpuls kann nur ganzzahlige Vielfache des reduzierten *planckschen Wirkungsquantums* $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ annehmen:

$$L=n\hbar, \quad n=1,2,3,\ldots$$

Daraus folgt, dass der Radius, die Geschwindigkeit und die Energie nur diskrete Werte annehmen können:

$$r_n = \frac{n^2}{Z} a_B$$

$$E_n = \frac{m}{2} v_n^2 + V(r_n) = -\frac{Z^2}{n^2} \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 a_B} = -R_y \frac{Z^2}{n^2}$$

$$a_B = \frac{4\pi\varepsilon_0 \hbar^2}{me^2} \simeq 0.5 \text{ Angström} = 0.05 \text{ nm}, \quad R_y = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 a_B} \simeq 13.6 \text{eV}$$

Der Kern des Wasserstoffatoms ist nur einfach geladen, Z = 1. Deshalb bestimmt der **Bohrsche Radius** a_B die Größe des Wasserstoffatoms im Grundzustand n = 1. Die Energie des Grundzustandes ist $E_1 = -R_y \simeq -13.6$ eV, wobei der Wert R_y **Rydberg-Konstante** genannt wird (in Einheiten der Energie). Diese Energie muss aufgebracht werden, um das Wasserstoff-Atom zu ionisieren. Angeregte Zustände haben einen sehr viel größeren Radius, denn r_n wächst mit n^2 . Die Energien dieser Zustände konvergieren mit $\frac{1}{n^2}$ gegen den Wert Null. Es gibt somit abzählbar unendlich viele gebundene Zustände, erst bei den Streuzuständen E > 0 ist jeder Wert der Energie erlaubt.

Der Grundzustand (n = 1) des He⁺ Ions (Z=2) hat nur den halben Radius aber die vierfache Ionisierungsenergie wie das H-Atom.

Elektromagnetische Wellen können als ein Gas von Photonen beschrieben werden, jedes Photon hat die Energie $E_p = \hbar \omega$. Ein Atom kann durch Absorption von Licht mit der Frequenz ω vom Zustand mit der Energie E_k zu einem Zustand mit einer höheren Energie E_l übergehen, dabei muss der Energiesatz gelten:

$$\hbar\omega = E_l - E_k = -R_y Z^2 \left(\frac{1}{l^2} - \frac{1}{k^2}\right)$$

Diese Gleichung liefert für Z = 1 das Spektrum des Wasserstoffatoms, und Balmer hat diese Formel schon 1885 aus dem gemessenen Spektrum hergeleitet. Das Bohrsche Atommodell liefert dazu eine halbklassische Theorie, quantisierte Planetenbahnen. Obwohl dieses Modell das Spektrum des Wasserstoffatoms sehr gut beschreibt, sagt uns schon die klassische Physik, dass dieses Modell nicht stimmen kann. Wenn Ladungen auf einer Kreisbahn laufen, strahlen sie elektromagnetische Energie ab, und der Radius müsste demnach kontinuierlich abnehmen. Dazu kommt, dass dieses Modell die chemische Bindung, den Magnetismus und vieles mehr nicht beschreibt. Deshalb mussten die Physiker dieses Modell aufgeben und nach einer neuartigen Beschreibung der mikroskopischen Physik suchen.

Das ist Erwin Schrödinger, Werner Heisenberg und vielen anderen nach 1925 gelungen. Die Bewegung des Elektrons wird nicht durch eine Bahn beschrieben, Ort und Impuls können nicht gleichzeitig genau bestimmt werden, sondern das Elektron wird durch eine Welle beschrieben, die durch eine Differenzialgleichung definiert ist, die *Schrödinger-Gleichung*. Diese Wellenfunktion wird zwar durch eine deterministische Gleichung beschrieben, aber die aus ihr berechneten Ergebnisse von Messungen sind i.A. stochastische Größen. Das zeigt schon, dass wir bei der Interpretation der Quantenphysik sehr vorsichtig sein müssen.

0.2 Quantenmechanisches Modell des H-Atoms

Das Elektron im H-Atom wird durch eine Wellenfunktion $\Psi(\vec{r})$ beschrieben. An jedem Ort \vec{r} im Raum gibt es eine komplexe Zahl $\Psi = |\Psi|e^{i\varphi}$, die einen Betrag und eine Phase hat. Das Betragsquadrat $|\Psi(\vec{r})|^2 dV$ gibt die Wahrscheinlichkeit an, das Elektron am Ort \vec{r} im winzigen Volumen dV zu messen. Die Zustände des Elektrons mit der festen Energie E werden durch die **stationäre Schrödinger-Gleichung** beschrieben: ¹

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\vec{r})\right]\Psi(\vec{r}) = E\Psi(\vec{r})$$

Diese Schrödinger-Gleichung erinnert an die klassische Mechanik:

$$\frac{p^2}{2m} + V(\vec{r}) = E$$

In der Quantenmechanik werden aus physikalischen Größen *mathematische Operatoren*, und die Summe von kinetischer und potenzieller Energie wird zur Schrödinger-Gleichung. Der Impuls hängt mit dem Gradienten zusammen:

$$\vec{p} = \frac{\hbar}{\mathrm{i}} \nabla = \frac{\hbar}{\mathrm{i}} \begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial x} \\ \frac{\partial}{\partial y} \\ \frac{\partial}{\partial z} \end{pmatrix}$$

Der Drehimpuls ist ebenfalls ein Operator:

$$\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}$$

Die Schrödinger-Gleichung ist eine Eigenwertgleichung, die Energie E ist ein Eigenwert des Energieoperators, des *Hamilton-Operators*. Die zugehörigen Eigenvektoren

¹W. Kinzel, Skripte der Theoretischen Physik

müssen normiert sein, denn das Integral über eine Wahrscheinlichkeitsdichte muss den Wert Eins ergeben:

$$\int |\Psi(\vec{r})|^2 d^3r = 1$$

Diese Normierung ist der mathematische Grund für, dass die Schrödinger-Gleichung nur diskrete Werte der Energie erlaubt. Wie berechnet man die Energiewerte? Das wollen wir hier kurz skizzieren.

Das Elektron bewegt sich im Zentralpotenzial

$$V(r) = -\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \frac{1}{r}$$

Deshalb ist es nützlich, Kugelkoordinaten einzuführen:

$$\Psi(\vec{r}) = \Psi(r,\theta,\phi)$$

Der Operator der kinetischen Energie kann ebenfalls mit Kugelkoordinaten formuliert werden, man erhält

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 = -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{\vec{L}^2}{2mr^2}$$

Wie in der klassischen Mechanik erhalten wir ein abstoßendes **Zentrifugal-Potenzial** als einen Teil der kinetischen Energie.

Der Drehimpulsoperator wirkt nur auf die Winkelkoordinaten. Seine Eigenschaften sind genau bekannt. Beispielsweise gilt

$$\vec{L}^2 Y_{lm}(\theta, \phi) = \hbar^2 l(l+1) Y_{lm}(\theta, \phi), \quad l = 0, 1, 2, 3, ..., \quad m = -l, -l+1, ..., l-1, l$$

Der Eigenwert des Operators \vec{L}^2 ist somit $\hbar^2 l(l+1)$, und seine Eigenfunktionen Y_{lm} sind die **Kugelflächenfunktionen**, die Sie in vielen Formelsammlungen und Lehrbüchern finden.

Der Operator \vec{L}^2 tritt im Hamilton-Operator auf, deshalb ist es sinnvoll, folgenden Ansatz für die Wellenfunktion zu machen

$$\Psi(r,\theta,\phi) = \frac{u(r)}{r} Y_{lm}(\theta,\phi)$$

Im Hamilton-Operator wird damit der Operator \vec{L}^2 zu der Zahl $\hbar^2 l(l+1)$, und wir erhalten die folgende Schrödinger-Gleichung:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{r}\right]u(r) = Eu(r)$$

Das sechsdimensionale Problem - Elektron plus Atomkern - wird somit zu einer eindimensionalen Schrödinger-Gleichung für ein Teilchen in einem *effektiven Potenzial*, die beispielsweise mit einem Potenzreihenansatz gelöst werden kann. Hier geben wir nur die Ergebnisse bekannt:

- Jeder stationäre Zustand Ψ_{nlm} des Wasserstoffelektrons wird durch drei ganze Zahlen (n, l, m) klassifiziert, diese Zahlen nennt man auch *Quantenzahlen*. Diese Eigenzustände des Hamiltonoperators werden *Orbitale* genannt.
- Die gebundenen Zustände des Wasserstoffelektrons haben die Energie

$$E_n = -R_y \frac{1}{n^2}$$

Die Energie hängt nur von der Hauptquantenzahl n ab. Diese Werte stimmen mit dem Ergebnis des Bohrschen Atommodells überein.

• Die Drehimpulsquantenzahl ist ein Maß für den Betrag des Drehimpuls

$$L = \hbar \sqrt{l(l+1)}, \quad l = 0, 1, ..., n-1$$

Im Grundzustand n = 1 verschwindet somit der Drehimpuls, l = 0.

• Die magnetische Quantenzahl beschreibt den Wert der z-Komponente des Drehimpulses:

$$L_z \Psi_{nlm} = \hbar m \Psi_{nlm}, \quad m = -l, -l+1, ..., l-1, l$$

- Für jeden Wert der Energie E_n gibt es n^2 viele Eigenzustände. Diese Entartung wird durch zusätzliche Wechselwirkungen aufgehoben, beispielsweise durch die Spin-Bahn-Kopplung und ein äußeres Magnetfeld.
- Wird ein Photon vom Atom absorbiert oder emittiert, so muss nicht nur die Energie sondern auch der Drehimpuls erhalten bleiben. Das führt zu den Auswahlregeln

$$\Delta E = \pm \hbar \omega, \quad \Delta l = \pm 1, \quad \Delta m = 0 \text{ oder } \pm 1$$

Wie sehen die Wellenfunktionen $\Psi_{nlm}(r, \theta, \phi)$ des Elektrons aus? Das Betragsquadrat $|\Psi_{nlm}|^2$ bestimmt die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons, die sich nicht mit der Zeit ändert. Das Elektron bewegt sich also nicht, aber es besitzt einen Drehimpuls und wir können es überall im Raum mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit messen. Die Struktur dieser Verteilung wird durch die beiden Quantenzahlen n, l bestimmt, die Aufenthaltswahrscheinlichkeit hängt nicht vom Azimutalwinkel ϕ ab.

Die Wahrscheinlichkeit, das Elektronen im Abstand r in einer Schale mit der Dicke dr unabhängig von den Winkeln zu messen, ist

$$P(r) dr = 4\pi r^2 \frac{u(r)^2}{r^2} dr$$

P(r) fällt exponentiell mit dem Abstand r zum Kern ab, wobei wieder der Bohrsche Radius $a_B \simeq 0.53 \text{\AA}$ als charakteristische Länge auftritt. In den Zuständen n, l mit maximalem Drehimpuls l = n - 1 hat P(r) ein Maximum bei

$$r_m = n^2 a_B$$

Mit wachsender Energie breitet sich die Wahrscheinlichkeitsverteilung immer mehr aus, und je nach Wert des Drehimpulses l, kann die Wahrscheinlichkeit als Funktion des Abstandes r mehrere Nullstellen haben. Die folgende Abbildung zeigt einige Beispiele.



Abbildung 0.1: Wahrscheinlichkeitsverteilung des Wasserstoff-Elektrons. Quelle: Harris, Moderne Physik

Aus historischen Gründen haben die beiden Quantenzahlen n, l einen Namen bekommen:

• n = 1, 2, 3, ... K,L,M,...-Schale





Abbildung 7.16: Oberflächen konstanter Wahrscheinlichkeitsdichte im Wasserstoffatom

Abbildung 0.2: Flächen konstanter Elektronendichte zeigen die Winkelabhängigkeit der Kugelflächenfunktionen. Quelle: Harris, Moderne Physik

• $l = 0, 1, 2, 3, \dots$ s,p,d,f, ...-Elektron

Das s-Elektron besitzt keinen Bahndrehimpuls, l = 0, deshalb ist seine Wahrscheinlichkeitsdichte kugelsymmetrisch. Mit wachsendem Drehimpuls liefern die Kugelflächenfunktionen eine zunehmend komplizierte Winkelverteilung. Die Kugelflächenfunktionen Y_{lm} enthalten den Faktor $e^{im\phi}$, deshalb ist die Wahrscheinlichkeitsdichte symmetrisch um die z-Achse. Wenn man aber die beiden Zustände mit $m \pm 1$ überlagert, so erhält man ebenfalls eine Struktur mit dem azimuthalen Winkel ϕ .

Das Elektron hat noch eine weitere Eigenschaft, die man erst aus der relativistischen Quantentheorie erhält: Es besitzt einen **Spin**. Der Spin ist ein Drehimpuls \vec{S} mit den Quantenzahlen $s = \frac{1}{2}, m_s = \pm \frac{1}{2}$. Im Experiment wurde der Spin 1922 von Stern und Gerlach beobachtet. Im inhomogenen Magnetfeld spaltet ein Strahl von Silberatomen mit dem Bahndrehimpuls l = 0 in zwei Strahlen auf. Das zeigt, das noch ein zusätzlicher Drehimpuls mit den Quantenzahlen $m_s = \pm \frac{1}{2}$ existiert. Der Energiezustand eines

Elektrons wird somit durch vier Quantenzahlen geschrieben: n, l, m, m_s .

$$n = 1, 2, 3, ...;$$
 $l = 0, 1, 2, ..., n - 1;$ $m = -l, ..., l;$ $m_s = \pm \frac{1}{2}$

Zu jedem Energieniveau E_n gibt es $2n^2$ viele Eigenzustände.

Jedes Atom und auch jedes Molekül besitzt den Gesamtdrehimpuls

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$$

wobei \vec{L} und \vec{S} die Drehimpulse der einzelnen Elektronen aufsummieren.

0.3 Atome & Periodensystem

Bisher haben wir nur Atome oder Ionen betrachtet, die nur ein einzelnes Elektron besitzen. Wie sehen die Zustände und deren Energien für mehrere Elektronen aus?

Im Prinzip müssen wir die Schrödinger-Gleichung für mehrere Elektronen lösen, die sich sowohl im attraktiven Potenzial des Kerns befinden als auch miteinander wechselwirken. Diese Differenzialgleichung kann man weder analytisch noch mit Computer exakt lösen, wir brauchen geeignete Näherungen.

Es zeigt sich, dass der Aufbau der Atome - das Periodensystem der Elemente - sehr gut verstanden werden kann, wenn die Wechselwirkung mit den anderen Elektronen durch ein abgeschirmtes Kernpotenzial beschrieben wird. Somit können wir die Einelektronen-Theorie aus dem vorigen Abschnitt verwenden.

Allerdings benötigen wir ein weiteres Ergebnis der Quantenmechanik: das **Pauli-Prinzip**:

Jedes Orbital kann nur mit einem Elektron besetzt werden

Damit können wir den Aufbau der Atome, also das Periodensystem der Elemente, gut verstehen. Wir füllen einfach die erlaubten Niveaus mit den tiefsten Energien auf. Helium erhält somit zwei Elektronen in der K-Schale (n=1) mit unterschiedlicher Einstellung des Spins:

He:
$$(n = 1, l = 0, m = 0, m_s = +\frac{1}{2})$$
 und $(1, 0, 0, -\frac{1}{2})$

Weitere Elektronen füllen die L-Schale (n=2) auf. Dort passen maximal $2n^2 = 8$ viele Elektronenzustände hinein. Beim Neon ist die L-Schale vollständig gefüllt. Beim Wasserstoffatom hängt die Energie E_n nur von der Hauptquantenzahl n, aber nicht von





Abbildung 8.14: Immer höhere abgeschlossene Schalen sowie die Absenkung der Niveaus führen gemeinsam auf die Periodizität des chemischen Verhaltens

Abbildung 0.3: Besetzung der Orbitale. Quelle: Harris, Moderne Physik

der Drehimpulsquantenzahl l ab. Bei einem Mehrelektronen-System ist das anders, dort wird die l-Entartung aufgehoben und die Energie hängt auch von der Drehimpulsquantenzahl l ab. Es stellt sich heraus, dass die s-Elektronen stärker gebunden sind als die p-Elektronen. Deshalb erhält Lithium ein und Beryllium zwei s-Elektronen, und erst Bor erhält ein weiteres p-Elektron.

B:
$$(1, 0, 0, -\frac{1}{2}); (1, 0, 0, +\frac{1}{2});$$

 $(2, 0, 0, +\frac{1}{2}); (2, 0, 0, -\frac{1}{2}); (2, 1, 0, +\frac{1}{2})$

Man kann nun zeigen, das Elektronen-Systeme mit maximalem Gesamtspin die tiefste Energie haben (Hundsche Regel) Deshalb werden die weiteren fünf p-Elektronen so auf-

gefüllt, dass der Gesamtspin maximal wird. Das Kohlenstoffatom hat somit den Zustand

C:
$$(1, 0, 0, -\frac{1}{2})$$
; $(1, 0, 0, +\frac{1}{2})$; erste Schale n=1
 $(2, 0, 0, +\frac{1}{2})$; $(2, 0, 0, -\frac{1}{2})$; $(2, 1, 0, +\frac{1}{2})$; $(2, 1, 1, +\frac{1}{2})$ zweite Schale n=2

und das Sauerstoffatom

O:
$$(1, 0, 0, -\frac{1}{2})$$
; $(1, 0, 0, +\frac{1}{2})$ erste Schale n=1
 $(2, 0, 0, +\frac{1}{2})$; $(2, 0, 0, -\frac{1}{2})$; $(2, 1, 0, +\frac{1}{2})$; $(2, 1, 0, -\frac{1}{2})$; $(2, 1, 1, +\frac{1}{2})$; $(2, 1, -1, +\frac{1}{2})$
zweite Schale n=2

Beim Neon-Atom sind die K- und die L-Schalen mit 10 Elektronen vollständig aufgefüllt. Das nächste Element ist Natrium mit einem zusätzlichen s-Elektron auf der M-Schale (n = 3). Diese Schale wird mit weiteren 3s und 3p-Elektronen aufgefüllt, bis bei 18 Elektronen diese beiden Schalen vollständig gefüllt sind, das ist beim Edelgas Argon der Fall. Nun wird es kompliziert: die 4s-Elektronen haben eine geringere Energie als die 3d-Elektronen, deshalb werden die beiden folgenden Elektronen in der N-Schale (n = 4) aufgefüllt, das ist beim Kalium und Calcium der Fall. Danach geht es in den 3d und 4p-Schalen weiter.

Tabelle 8.2: Reihenfolge und Kapazität der Unterschalen

Unterschale $n\ell$	1s	2s	2p	3s	Зр	4s	3d	4p	5s	4d	5p	6s	4f	5d	6р	7s	5f	6d
$n + \ell$	1	2	3	3	4	4	5	5	5	6	6	6	7	7	7	7	8	8
Elektronen- zahl $2(2\ell + 1)$	2	2	6	2	6	2	10	6	2	10	6	2	14	10	6	2	14	10

Abbildung 0.4: Reihenfolge der Besetzung der Orbitale. Quelle: Harris, Moderne Physik

Es zeigt sich somit, dass die Zustände des Wasserstoffatoms hilfreich sind, das Periodensystem der Elemente zu verstehen. Allerdings können die Energien damit nicht berechnet werden, dazu benötigt man komplizierte quantenmechanische Näherungen.

Die experimentell bestimmte Ionisierungsenergie zeigt uns, wie stark die Elektronen gebunden. Vollständig gefüllte Schalen sind somit sehr stark gebunden; Edelgase haben eine sehr hohe Ionisierungsenergie. Alkalimetalle dagegen haben nur ein äußeres Elektron zusätzlich zu den gefüllten Schalen. Diese Leucht- oder Valenz-Elektronen sind schwach gebunden. Zum Beispiel muss zur Entfernung eines Elektrons beim Neon 21,6 eV aufgewendet werden, beim Natrium dagegen nur 5,14 eV. Chemische Reaktionen finden hauptsächlich mit schwach gebundenen äußeren Elektronen statt.

Das äußere Elektron des Natriums befindet sich im 3s-Zustand. Beim Wasserstoff-Atom hat der 3s-Zustand die Energie -1,5 eV, im Vergleich zum Natrium mit -5,14 eV. Das



Abbildung 8.16: Ionisierungsenergien der Elemente

Abbildung 0.5: Ionisierungsenergie. Quelle: Harris, Moderne Physik

zeigt, dass beim Natrium das 3s-Elektron dichter am Kern liegt als beim Wasserstoff, somit ist die Abschirmung des Coulomb-Potenzials durch die restlichen Elektronen gering, die effektive Kernladung ist größer als 1e und das Elektron ist stärker gebunden.

Beim Wasserstoff hängt die Energie nicht vom Drehimpuls ab, es gilt somit $E_{3s} = E_{3p}$. Beim äußeren Elektron des Natriums ist die *l*-Entartung aufgehoben, und man findet $E_{3p} - E_{3s} \simeq 2$ eV. Beim Übergang 3p \rightarrow 3s leuchtet Natrium deshalb gelb.

1.1 Chemische Bindung

Die elektronische Struktur von Atomen konnten wir mithilfe der Zustände des Wasserstoffatoms gut verstehen. Es gibt abgeschlossene Schalen, die sehr stabil sind, und es gibt zusätzlich äußere Elektronen, die mit relativ geringer Energie entfernt werden können. Mehrere Atome können stabile Moleküle bilden. Wie entsteht eine solche chemische Bindung? Wie sehen die elektronischen Zustände aus und wie bestimmt deren Struktur die Balance der anziehenden und abstoßenden Kräfte?

Die elektrostatischen Kräfte halten auch die positiven Kern- und negativen Elektronen-Ladungen innerhalb eines Moleküls zusammen. Aber wie schon beim Atom spielt die Quantenmechanik der Elektronenzustände eine wesentliche Rolle. Das Pauli-Prinzip und die Symmetrie der Zustände sind wichtig zum Verständnis der chemischen Bindung. Auch bei den Molekülen werden wir die Orbitale (n, l, m, m_s) des Wasserstoff-Atoms verwenden, um die elektronische Struktur zu verstehen.

1.1.1 Bindungstypen

Atome können Elektronen abgeben oder aufnehmen. Durch den Austausch von Elektronen entstehen chemische Bindungen. Es gibt zwei Extremfälle: die *ionische* und die *kovalente* Bindung. Im ersten Fall wird ein Atom Elektronen an ein anderes abgeben, es entstehen zwei Ionen mit positiver und negativer Ladung, die sich gegenseitig anziehen und ein Molekül bilden. Im zweiten Fall, zum Beispiel bei zwei gleichartigen Atomen, besetzen die äußeren Elektronen einen quantenmechanischen Zustand, der gleichzeitig zu den beiden Atomen gehört. Je nach Zustand wird dadurch eine chemische Bindung erzeugt. Verschiedenartige Atome haben eine chemische Bindung zwischen diesen beiden Grenzfällen: ionisch und kovalent.

Ein Maß für die Fähigkeit der Atome, zusätzliche Elektronen zu binden, ist die sogenannte *Elektronegativität*. Wenn auf der äußeren Schale nur ein Elektron fehlt, so ist die Elektronegativität sehr hoch, wenn es dagegen nur ein äußeres Elektron gibt, so ist die Elektronegativität gering. Die genaue Definition der Elektronegativität ist kompliziert und nicht einheitlich, aber der Unterschied der Elektronegativität der Atome zeigt an,

ob eine mehr ionische oder kovalente chemische Bindung existiert. Bei Alkalihalogeniden ist der Unterschied sehr groß, somit bilden sie eine ionische Bindung. Bei Molekülen mit gleichartigen Atomen verschwindet der Unterschied und sie bilden eine kovalente Bindung. Hier sind die Werte der Elektronegativität für die äußere n = 2-Schale:

1.1.2 Ionische Bindung

Wie sieht die Energiebilanz einer ionischen Bindung aus? Das wollen wir uns am Beispiel des Kochsalzes NaCl ansehen. Wenn ein Natrium Atom sein äußeres Elektron abgibt, so entsteht eine stabile abgeschlossene Schalenstruktur (He-Konfiguration). Das kostet die Energie 5,14 eV. Wenn ein Chloratom ein Elektron aufnimmt (Ar-Konfiguration), so liefert das die Energie 3,71 eV. In beiden Fällen entsteht eine stabile Schalenstruktur für die Ionen Na⁺ und Cl⁻. Positive und negative Ladungen ziehen sich an; und wenn sich diese beiden Ionen zum Molekül NaCl zusammenfügen, so wird die Energie 7,9 eV frei. Insgesamt liefert diese chemische Reaktion also (-5,14 + 3,71 + 7,9 = 6,74) eV, und es bildet sich ein stark polarisiertes Molekül.



Elektron übertragen, und die entstehenden lonen ziehen sich durch elektrostatische Kräfte an

Abbildung 1.1: Quelle: Harris, Moderne Physik

1.1.3 Kovalente Bindung, H_2^+

Die kovalente Bindung ist ein rein quantenmechanischer Effekt und deshalb schwieriger zu verstehen. Wir müssen dazu die Schrödinger-Gleichung für mehrere Elektronen und

Atomkerne lösen, was selbst mithilfe von Computern nur näherungsweise möglich ist. Es zeigt sich, dass auch hier die Orbitale des Wasserstoffatoms hilfreich sind, um die kovalente Bindung zu verstehen.

Das einfachste Molekül ist das Wasserstoff-Ion. Es besteht aus zwei Protonen und einem Elektron.



Abbildung 10.3: Das einfache Molekül H_2^+ besteht aus zwei Protonen im Abstand *a*, die sich ein Elektron teilen

Abbildung 1.2: Quelle: Harris, Moderne Physik

Wir vernachlässigen die Bewegung der schweren Protonen und betrachten nur ein Elektron, das sich im Coulomb-Potenzial der beiden positiven Ladungen bewegt. Das ist die sogenannte *Born-Oppenheimer-Näherung*. Wir wollen den Zustand dieses Elektrons durch die Orbitale des Wasserstoffelektrons beschreiben.

Wenn die beiden Atomkerne voneinander weit entfernt sind, so befindet sich das Elektron entweder beim Atom A oder bei B im 1s-Zustand und hat die Energie $E_1 = -R_y = -13$, 6eV. Wenn die beiden Atomkerne ganz dicht beieinander liegen, so sieht das Elektron im Wesentlichen eine Kernladung Z = 2 und nimmt den Grundzustand des Helium-Ions an mit der Energie $E_1 = -Z^2 R_y = -54$, 4eV. So eng kommen aber die beiden Kerne nicht zusammen, denn ihr abstoßendes Coulomb-Potenzial verhindert das.

Da ein Wasserstoffion existiert, muss die Gesamtenergie E(R) als Funktion des Abstandes R der beiden Kerne ein Minimum haben. Die Gesamtenergie ist die potenzielle Energie der beiden Kerne und die Grundzustandsenergie des Elektrons im Potenzial der beiden Kerne. Wie sieht die Wellenfunktion des Grundzustandes aus?

Dazu müssen wir die Schrödinger-Gleichung für das Elektron lösen:

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\left(\frac{1}{r_A} + \frac{1}{r_B} - \frac{1}{R}\right)\right]\Psi(\vec{r}) = E(R)\Psi(\vec{r})$$
(1.1)

Sie setzt sich zusammen aus der kinetischen Energie, der Wechselwirkung mit dem Kern A im Abstand r_A , der Wechselwirkung mit dem Kern B im Abstand r_B und der potenziellen Energie der beiden Kerne im Abstand R.

Diese Gleichung kann sogar exakt gelöst werden. Aber mehr Einsicht bietet eine Näherung, die Atom-Orbitale verwendet. ϕ_A und ϕ_B seien die 1s-Grundzustände am Ort A

bzw. B der einzelnen Kerne.



Abbildung 1.3: Atomorbitale für jeden Kern. $(E^0 = E_1)$

Aus diesen beiden Zuständen wollen wir den Grundzustand des Ions konstruieren. Die Quantenmechanik fordert, dass die Eigenzustände des Hamilton-Operators symmetrisch oder antisymmetrisch sein müssen, $\Psi(\vec{r}) = \pm \Psi(-\vec{r})$. Außerdem ist der Grundzustand immer symmetrisch, und jeder angeregte Zustand muss senkrecht auf dem Grundzustand stehen.

Daraus folgt für den Grundzustand

$$\Psi_s(\vec{r}) = c \left(\phi_A(\vec{r}) + \phi_B(\vec{r})\right)$$

Dabei ist c der Normierungsfaktor. Ein angeregter Zustand Ψ_a ist die Differenz der beiden Orbitale:

$$\Psi_a(\vec{r}) = c \left(\phi_A(\vec{r}) - \phi_B(\vec{r}) \right)$$

Diese Näherung findet man auch unter dem Begriff *LCAO*: linear combination of atomic orbitals.

Die Quantenmechanik sagt uns somit, dass das Elektronen gleichzeitig auf beiden Kernen sitzt. Die Wahrscheinlichkeitsdichte, das Elektron im Zentrum zu messen, ist

$$|\Psi(0)|^2 = c^2[|\phi_A(0)|^2 + |\phi_B(0)|^2 + 2Re(\phi_A^*(0)\phi_B(0))] = 2c^2[|\phi_A(0)|^2 + Re(\phi_A^*(0)\phi_B(0))]$$

Der Realteil des Produktes zeigte uns die quantenmechanische Natur des Elektrons: wir erhalten einen Beitrag aufgrund der Tatsache, dass das Elektronen im Zustand A "weiß", dass es sich gleichzeitig im Zustand B befinden kann.

Die Quantenmechanik zeigt sich ebenso in der Energie. Wenn die beiden Kerne weit entfernt voneinander liegen, so haben die beiden Zustände Ψ_s und Ψ_a dieselbe Energie $-R_y$. Für einen beliebigen Abstand müssen wir die Energie berechnen. Da unser Ansatz aber keine Eigenzustände des Hamilton-Operators liefert, können wir nur den Mittelwert der Energie als Funktion des Kernabstandes R berechnen

$$E(R) = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \int \Psi^* \hat{H} \Psi \, dV = 2c^2 (\langle \phi_A | \hat{H} | \phi_A \rangle + \langle \phi_A | \hat{H} | \phi_B \rangle)$$

Der erste Term liefert die kinetische Energie des Elektrons und die beiden Anteile der potenziellen Energie, erstens im Abstand r_A zum Kern A und zweitens im Abstand r_B zum Kern B. Der Beitrag von ϕ_B ist genauso groß, deswegen der Faktor 2. Der 2. Term ist jedoch ein quantenmechanischer Effekt: der Überlapp der beiden Wellenfunktionen liefert einen weiteren Beitrag. Dieser Überlapp ist im Zentrum des Moleküls am größten, dadurch erhält die potenzielle Energie einen Beitrag aus der Ladungs-Konfiguration *plus-minus-plus*, der die abstoßende Kraft zwischen den beiden Kernen verringert.

Die genaue Rechnung zeigt, dass die mittlere Energie tatsächlich ein Minimum hat, und zwar bei

$$E(R_0) = -1.12R_y, \quad R_0 = 2.5a_B$$

Die exakte Rechnung liefert die Werte $E = -1.25R_y$ und $R_0 = 2a_B$. Der symmetrische Zustand ist in der Lage, die beiden Wasserstoffkerne zu binden. Diese Bindung wird kovalent genannt, weil die beiden Kerne sich das Elektron teilen.



Abbildung 1.4: Grundzustandsenergie als Funktion des Kernabstandes für die LCAO-Näherung

Offensichtlich gilt das nicht für den antisymmetrischen Zustand, denn dessen Aufenthaltswahrscheinlichkeit verschwindet im Zentrum. So wird die Coulomb-Abstoßung der beiden Kerne nicht so stark kompensiert; und die Rechnung zeigt, dass E(R) für diesen Zustand kein Minimum besitzt, siehe Abb. 1.4

Welche Energie muss man aufwenden, um das Wasserstoffion zu trennen? Auch das zeigt die Funktion E(R): Mit unserer Näherung finden wir eine Bindungsenergie von

1,76 eV, verglichen mit dem exakten Resultat 2,79 eV, welches zusätzlich durch die reale räumliche Struktur der Wellenfunktion erhöht wird.

1.1.4 Wasserstoff-Molekül H₂

Im vorigen Abschnitt hatten wir gesehen, dass das Wasserstoff-Ion bindet, weil der symmetrische Zustand des Elektrons eine hohe Aufenthaltswahrscheinlichkeit zwischen den beiden Kernen hat. Beim Wasserstoff-Molekül gibt es nun zwei Elektronen. Auch hier vermuten wir wieder, dass es einen Zustand gibt, der eine hohe Aufenthaltswahrscheinlichkeit zwischen den beiden Kernen hat und deshalb zur Bindung führt. Aber selbstverständlich ist das nicht, denn es gibt ja eine hohe Coulomb-Abstoßung zwischen den beiden Elektronen. Erst die quantenmechanische Rechnung zeigt, dass unsere Vermutung richtig ist. Experimentell wird die Bindungsenergie 4,7 eV für das Molekül gemessen, verglichen mit 2,8 eV für das Ion. Zwei Elektronen binden also stärker als nur ein einzelnes.

Zwei Elektronen besitzen eine Wellenfunktion $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$. Der Hamilton-Operator enthält nicht nur für jedes Elektron das Potenzial der beiden Kerne sondern zusätzlich die Coulomb Abstoßung der beiden Elektronen:

$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_1^2 - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{r_{a1}}$	Wasserstoff-Atom für \mathbf{e}_1
$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_2^2 - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{r_{b2}}$	Wasserstoff-Atom für \mathbf{e}_2
$-rac{e^2}{4\piarepsilon_0}rac{1}{r_{b1}}$	Coulomb-Anteil des Kerns B für \mathbf{e}_1
$-rac{e^2}{4\piarepsilon_0}rac{1}{r_{a2}}$	Coulomb-Anteil des Kerns A für \mathbf{e}_2
$+ rac{e^2}{4\piarepsilon_0}rac{1}{r_{12}}$	Wechselwirkung der beiden Elektronen
$+ rac{e^2}{4\piarepsilon_0}rac{1}{R_{ab}}$	Wechselwirkung der beiden Kerne

Wir wollen nun wieder eine Näherung verwenden, die die Orbitale des Wasserstoff-Atoms verwendet. Für den Grundzustand des Moleküls nehmen wir wieder die beiden 1s-Zustände ϕ_A und ϕ_B . Wie beim Ion soll der Zustand symmetrisch sein, damit es eine hohe Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen zwischen den beiden Kernen gibt:

$$\Psi(\vec{r_1}, \vec{r_2}) = +\Psi(\vec{r_2}, \vec{r_1})$$

Das Pauli-Prinzip fordert nun für Elektronen (Fermionen), dass die gesamte Wellen-



Abbildung 1.5: Notation der relevanten, in die Coulomb-Energie eingehenden Abstände

funktion antisymmetrisch sein muss. Deshalb muss der Spinanteil der Wellenfunktion antisymmetrisch sein, die Spins stehen antiparallel zueinander:

$$|S=0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|+\rangle|-\rangle - |-\rangle|+\rangle)$$

Da der Gesamtspin S verschwindet, gibt es nur einen Zustand M = 0, deshalb nennt man diesen Zustand ein **Singulett**.

Wie wird der symmetrische Zustand Ψ aus den beiden 1s-Orbitalen des Wasserstoffatoms konstruiert? Dazu gibt es zwei Methoden:

- Wir verwenden den Molekülzustand, den wir beim Wasserstoffion konstruiert haben (MO, Hund-Mulliken-Bloch).
- Wir verwenden das Produkt der beiden Valenz-Elektronen (VE, Heitler-London).

Damit konstruieren wir eine symmetrische Gesamtwellenfunktion

$$\begin{aligned} \mathbf{MO} \quad \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) &= c \left[\phi_A(\vec{r}_1) + \phi_B(\vec{r}_1) \right] \left[\phi_A(\vec{r}_2) + \phi_B(\vec{r}_2) \right] \\ \mathbf{VE} \quad \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) &= c \left[\phi_A(\vec{r}_1) \phi_B(\vec{r}_2) + \phi_A(\vec{r}_2) \phi_B(\vec{r}_1) \right] \end{aligned}$$

Mit diesen Wellenfunktionen müssen wir den Mittelwert der Energie als Funktion des Kernabstandes berechnen

$$E(R_{ab}) = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \int \Psi^*(\vec{r}) \hat{H} \Psi(\vec{r}) \ d^3r$$

Der Hamilton-Operator enthält 5 Ausdrücke, das Produkt der Wellenfunktionen hat 4 Kombinationen, somit müssen wir also 20 Integrale berechnen, wobei allerdings einige identisch oder bekannt (H-Atom) sind. Auch hier spielt die Quantenmechanik wieder eine

wesentliche Rolle, die sich unserer Anschauung entzieht. Beispielsweise ist die Wechselwirkungsenergie der beiden Elektronen

$$E_{WW} = -\int |\phi_A(r_{a1})|^2 |\phi_B(r_{b2})|^2 \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \frac{1}{r_{12}} d^3r_1 d^3r_2 - 2\int \phi_A(r_{a1})\phi_B(r_{b2})\phi_A(r_{a2})\phi_B(r_{b1}) \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \frac{1}{r_{12}} d^3r_1 d^3r_2$$

Der erste Ausdruck ist anschaulich klar: er enthält die Wahrscheinlichkeit, dass sich ein Elektron am Ort $\vec{r_1}$ und das andere am Ort $\vec{r_2}$ befindet, und damit wird die Wechselwirkungsenergie über den ganzen Raum integriert. Der zweite Ausdruck hat wieder mit dem quantenmechanischen Austausch zu tun: Das erste Elektron kann sich gleichzeitig im Orbital des Atoms A und des Atoms B am Ort $\vec{r_1}$ befinden.

Die genaue Rechnung liefert für die Methode der Molekülzustände (MO, Mulliken) die Bindungsenergie 2,7eV und für die der Valenzelektronen (VE, Heitler-London) den Wert 3,1eV, verglichen mit dem experimentellen Wert von 4,7eV. Die Methode der Valenzelektronen liefert somit den besseren Wert der Bindungsenergie. Es gibt natürlich einige Tricks, diese beiden Methoden durch Variationsrechnungen zu verbessern.

Zum Beispiel können die Wellenfunktionen $\Psi_A(r_{a1}), \Psi_B(r_{a1})$ nach dem vollständigen Satz der Atom-Orbitale entwickelt werden, indem nicht nur der 1s-Zustand sondern auch 2s,2p,3s,3p,3d,... Orbitale berücksichtigt werden:

$$\Psi_A(\vec{r}_1) = \sum_{n=1}^N c_n \phi_{An}(\vec{r}_1)$$

Mit diesen Ein-Elektron-Zuständen werden wie vorher die Molekülzustände gebildet. Mit 50 Orbitalen wurde damit die Bindungsenergie 4,7467 eV berechnet, die innerhalb der Fehlergrenzen mit dem experimentellen Wert übereinstimmt.

Die Methode der Molekülzustände bietet ein anschauliches Bild für die Besetzung der höheren Niveaus. Der Einelektron-Zustand $\phi_A + \phi_B$, der aus dem 1s-Orbital gebildet wird, ist ein bindender Zustand, wie wir beim H⁺-Ion gesehen hatten; er wird mit $\sigma 1s$ bezeichnet. Der Zustand $\phi_A - \phi_B$ ist ein antibindender Zustand σ^*1s . Die Abbildung 1.6 skizziert die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der beiden Zustände.

Beim H₂-Molekül besetzen beide Elektronen den bindenden $\sigma 1s$ -Zustand. Allerdings muss wegen des Pauli-Prinzips der Gesamtspin verschwinden. Beim Helium-Ion He⁺₂ besetzt das dritte Elektron den antibindenden Zustand $\sigma^* 1s$, trotzdem resultiert noch eine Bindung. Erst wenn beim Helium-Molekül beide antibindende Zustände besetzt werden, gibt es keine Bindung mehr, He₂ existiert nicht.



Abbildung 10.7: Auffüllen der 1s-Niveaus im molekularen Wasserstoff und Helium

Abbildung 1.7: Quelle: Harris, Moderne Physik

1.1.5 Hybridisierung der Wellenfunktionen

1.1.6 Zweiatomige Moleküle

Beim Wasserstoff-Molekül haben wir gesehen, wie eine kovalente Bindung aus der Überlagerung von zwei 1s-Orbitalen der beiden beteiligten Atome entsteht. Ein Elektron besetzt gleichzeitig die 1s-Zustände der beiden Wasserstoff-Atome. Und je nachdem, ob die Wellenfunktion symmetrisch oder antisymmetrisch beim Vertauschen der Ortskoordinaten ist, gibt es einen bindenden oder antibindenden Zustand. Nach dem Pauli-Prinzip kann jeder dieser Zustände von maximal zwei Elektronen mit unterschiedlichem Spin besetzt werden, also jeweils ein Elektronenpaar für den σ 1s und den σ *1s-Zustand. Natürlich werden die Zustände mit niedrigster Energie zuerst besetzt.

Diese Konstruktion gibt ein einfaches Bild für die elektronische Struktur des Moleküls. Die exakte Lösung der stationären Schrödinger-Gleichung liefert Wellenfunktionen, die nur gewisse Ähnlichkeit mit diesem Bild haben, und auch die Energien unterscheiden sich teils erheblich. Dennoch zeigt diese Konstruktion der Molekülzustände aus Atom-Orbitalen die wesentliche Struktur der chemischen Bindung. Das gilt nicht nur für den Wasserstoff, sondern für sämtliche Moleküle.

Moleküle aus zwei gleichartigen Atomen

Wir betrachten zunächst Moleküle, die aus zwei gleichartigen Atomen bestehen. Mit zunehmender Kernladung werden zunächst die aus 1s- und 2s-Atom-Orbitalen bestehenden Molekülzustände besetzt. Die Abbildung 1.8 zeigt die besetzten Molekülzustände. Bis zum Beryllium werden 1s- und 2s-Zustände mit jeweils zwei Elektronen besetzt, sowohl für den bindenden σ als auch den antibindenden Zustand σ^* . Helium und Beryllium haben genauso viele bindende wie antibindende Elektronenpaare, deshalb gibt es keine stabilen Moleküle.

Molekül	Konfiguration												
	$\sigma_{g}1s$	$\sigma_u^* 1s$	$\sigma_{g}2s$	$\sigma_{u}^{*}2s$	$\pi_u 2p$	$\sigma_{\rm g} 2p$	$\pi_g^* 2p$	$\sigma_{u}^{*}2p$					
H_2^+	1								$^{2}\Sigma_{g}$				
H ₂	$\uparrow\downarrow$								${}^{1}\Sigma_{g}$				
He_2^+	↑ ↓	Ť							$^{2}\Sigma_{u}$				
(He ₂)	¢↓	↑↓							$^{1}\Sigma_{g}$				
Li ₂	↑↓	↑↓	t↓						$^{1}\Sigma_{g}$				
(Be ₂)	↑↓	¢↓	¢↓	1↓					${}^{1}\Sigma_{g}$				
B ₂	↑↓	¢↓	t↓	¢↓	$\uparrow\uparrow$				${}^{3}\Sigma_{g}$				
C ₂	¢↓	↑↓	¢↓	↑↓	↑↑ ↓↓				${}^{1}\Sigma_{g}$				
N ₂	11	t↓	↑↓	↑↓	↑ ↑↓↓	¢↓			$^{1}\Sigma_{g}$				
O ₂	↑↓	↑↓	†↓	↑↓	↑↑↓↓ ·	↑↓			${}^{3}\Sigma_{\rm g}$				
F ₂	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↑↓↓	†↓	↑↑↓↓		${}^{1}\Sigma_{g}$				
(Ne ₂)	t↓	¢↓	1↓	↑↓	↑↑↓↓	↑↓	↑↑↓↓	¢↓	${}^{1}\Sigma_{g}$				

Abbildung 1.8: Besetzte Orbitale diatomarer Moleküle

Ab dem Bor werden auch Molekülzustände aus p-Atom-Orbitalen besetzt. Wie sehen die bindenden und antibindenden Zustände aus? Um das zu beantworten, müssen wir uns mit der Struktur der p-Orbitale beschäftigen. Beim Wasserstoff-Atom hatten wir willkürlich eine z-Achse gewählt, und die Wellenfunktionen $\Psi_{nlm}(r, \theta, \phi)$ enthielten die Kugelflächenfunktionen $Y_{lm}(\theta, \phi)$, deren Aufenthaltswahrscheinlichkeiten $|\Psi|^2$ rotationssymmetrisch um die z-Achse sind.

Diese atomaren Zustände sind allerdings ungünstig, um Molekülzustände zu beschreiben. Denn zwischen den beiden beteiligten Atomen gibt es eine Achse, die eine Symmetrie vorgibt. Deshalb ist es nützlich, die drei p-Orbitale so zu überlagern, dass gerichtete atomare und damit molekulare Zustände entstehen. Die drei p-Orbitale enthalten die

Funktionen $e^{im\phi}$ für m = 0, 1, -1. Deren Betragsquadrat ist rotationssymmetrisch um die z-Achse. Wegen $e^{im\phi} = \cos \phi + i \sin \phi$ liefert die folgende Überlagerung drei zueinander orthogonale p-Orbitale in der L-Schale, deren Aufenthaltswahrscheinlichkeiten jeweils in die z, x und y-Achse zeigen.

$$\begin{split} \Psi_{2p_z} &= \Psi_{2,1,0} \propto \cos(\theta) \\ \Psi_{2p_x} &= \Psi_{2,1,+1} + \Psi_{2,1,-1} \propto \sin(\theta) \cos(\phi) \\ \Psi_{2p_y} &= \Psi_{2,1,+1} - \Psi_{2,1,-1} \propto \sin(\theta) \sin(\phi) \end{split}$$

Die Abbildung 1.9 zeigt die Winkelabhängigkeit der jeweiligen Aufenthaltswahrscheinlichkeit.



Abbildung 10.8: Drei senkrecht aufeinander stehende atomare 2p-Zustände

Abbildung 1.9: Quelle: Harris, Moderne Physik

Im Wasserstoffatom sind diese drei Zustände entartet, sie besitzen somit dieselbe Energie. Im Molekül dagegen hängt die Energie davon ab, ob die Bindungen aus p-Orbitalen in Richtung der Molekülachse oder senkrecht dazu liegen.

Mit diesen drei Atom-Orbitalen 2px, 2py und 2pz können wir nun wieder bindende und antibindende Molekülzustände konstruieren. Wie beim Wasserstoff-Molekül überlagern wir ein p-Orbital am Atom A mit dem gleichen p-Orbital am Atom B. Dieser Molekülzustand kann mit zwei Elektronen mit unterschiedlichem Spin besetzt werden. Je nach Vorzeichen der Überlagerung gibt es einen bindenden und einen antibindenden Zustand.

Die Abbildung 1.10 skizziert die Wellenfunktionen der atomaren und molekularen Zustände. Das Vorzeichen bezeichnet nicht die Ladung sondern das Vorzeichen der Wellenfunktion. Wenn die x-Koordinate in Richtung der Molekülachse zeigt, so erhalten wir bindende σ^2 px und antibindende σ^*2 px Molekülzustände, die in Richtung der Molekülachse zeigen. Die σ -Zustände haben eine hohe Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen zwischen den beiden Kernen, deshalb gibt es eine kovalente Bindung. Beim σ^* -Zustand dagegen



Abbildung 10.9: Entstehung der bindenden und antibindenden 2p-Zustände

Abbildung 1.10: Quelle: Harris, Moderne Physik

verschwindet die Aufenthaltswahrscheinlichkeit in der Mitte, deshalb überwiegen die abstoßenden Kräfte der beiden Kerne. Wenn beide Zustände mit jeweils einem Elektronenpaar besetzt werden, so kompensieren sich die bindenden und antibindenden Kräfte und die beiden Paare tragen nicht zur Bindung bei.

Die 2py- und 2pz-Atom-Orbitale stehen senkrecht auf der Molekülachse. Auch damit können bindende und antibindende Überlagerungen konstruiert werden, wie die Abbildung 1.10 zeigt. Dieses vier Molekülzustände werden mit π 2py, π 2pz, π *2py, und π *2pz bezeichnet und können mit insgesamt acht Elektronen besetzt werden. Die Symbole σ und π hängen mit der Projektion des Gesamtdrehimpulses auf die x-Achse zusammen, also M = 0 und M = 1. Wie aus der Abbildung 1.10 ersichtlich ist, benötigen die bindenden Molekül-Zustände eine ungerade (gerade) Überlagerung der atomaren Orbitale für die σ (π)-Zustände, um eine hohe Elektronendichte zwischen den beiden Kernen zu erhalten.

In der Abbildung 1.11 wird die Besetzung der Molekülzustände für Stickstoff, Sauerstoff



Abbildung 10.10: Molekulare Energieniveaus in Stickstoff, Sauerstoff und Fluor

Abbildung 1.11: Quelle: Harris, Moderne Physik

und Fluor gezeigt. Die 1s- und 2s-Zustände haben jeweils ein bindendes und ein antibindendes Elektronenpaar und tragen deshalb nicht zur Bindung bei. Stickstoff hat nur bindende 2p-Molekülzustände, deshalb tragen alle drei Paare zur Bindung bei und es gibt ein sehr stabiles und reaktionsträges Molekül N \equiv N. Beim Sauerstoff dagegen werden auch π^* 2p Zustände besetzt, mit jeweils einem Elektron nach der Hundschen Regel. Die 2p-Schale hat somit drei bindende und ein antibindendes Elektronenpaar, im der Summe also zwei kovalente Bindungen O=O. Beim Fluor kommen noch zwei Elektronen dazu und besetzen zwei antibindende Zustände π^* 2p. Drei bindende und zwei antibindende Zustände summieren sich zu einem schwach bindenden Elektronenpaar F-F. Das Fluor-Molekül kann somit leicht aufgebrochen werden und chemische Bindungen mit andersartigen Atomen eingehen.

Beachte, dass die energetische Reihenfolge der p-Molekülzustand unterschiedlich ist. Beim Stickstoff hat der π 2p-Zustand eine geringere Energie als der σ 2p-Zustand, und beim Sauerstoff und Fluor ist das umgekehrt. Die Energie dieser Zustände lässt sich nur im Experiment oder mit aufwendigen quantenmechanischen Rechnungen bestimmen.

Hybrid-Zustände

Das Kohlenstoffatom hat vier Elektronen auf der äußeren L-Schale (n=2), die jeweils mit Elektronen von anderen Atomen Bindungen eingehen können. Ein Beispiel ist das Methan CH₄, bei dem die vier Elektronen des Kohlenstoffs mit jeweils einem Elektron eines Wasserstoffatoms einen bindenden Zustand erzeugen. Wie sehen diese Zustände aus, die eine kovalente Bindung bewirken?

Offensichtlich sind die vier Wasserstoffatome symmetrisch in einer Tetraederform angeordnet. Also sollten die atomaren Zustände des Kohlenstoffs ebenfalls diese Symmetrie zeigen. Das Kohlenstoffatom hat die Zustände 2s, 2px, 2py und 2pz. Durch eine Linearkombination dieser vier Zustände kann man es tatsächlich erreichen, dass vier keulenartige Zustände in einer Tetraedersymmetrie entstehen, mit denen man vier Bindungen erzeugen kann. Diese vier Wellenfunktionen haben die Gestalt

$$\begin{split} \Psi_1 &= \Psi_{2s} - \Psi_{2p_z} \\ \Psi_2 &= \Psi_{2s} + \frac{1}{3} \Psi_{2p_z} - \frac{\sqrt{8}}{3} \Psi_{2p_x} \\ \Psi_3 &= \Psi_{2s} + \frac{1}{3} \Psi_{2p_z} + \frac{\sqrt{2}}{3} \Psi_{2p_x} - \frac{\sqrt{6}}{3} \Psi_{2p_y} \\ \Psi_4 &= \Psi_{2s} + \frac{1}{3} \Psi_{2p_z} + \frac{\sqrt{2}}{3} \Psi_{2p_x} + \frac{\sqrt{6}}{3} \Psi_{2p_y} \end{split}$$

Eine solche Überlagerung von einem s- und drei p-Elektronen nennt man sp^3 -*Hybridisierung*, siehe deren Winkelabhängikeit in Abb. 1.12.



stoffs

Abbildung 1.12: Quelle: Harris, Moderne Physik

Jeder dieser vier atomaren Hybridzustände bildet nun jeweils mit dem 1s-Orbital eines Wasserstoffatoms einen bindenden Molekülzustand. So entsteht das stabile und symmetrische Molekül Methan CH₄, Abb. 1.12. Die vier Keulen des Stickstoffs spielen auch bei der Kristallbildung eine Rolle. Im Diamant ist jedes Kohlenstoff-Atom kovalent mit vier anderen gebunden, wobei jeweils zwei Keulen einen bindenden σ -Zustand erzeugen. Dadurch entsteht ein sehr stabiles Kristallgitter (Abb. 1.13, Schmelztemperatur Diamant 1000°C).

Kohlenstoff kann auch planare Bindungen eingehen. Wenn sich die drei atomare Zustände überlagern, so entstehen drei sternförmige Keulen in der xy-Ebene mit einem Winkel von



Abbildung 10.13: Die Kristallstruktur des Diamants

Abbildung 1.13: Quelle: Harris, Moderne Physik

je 120° zueinander (*sp*²-*Hybridisierung*):

$$\begin{split} \Psi_1 &= \Psi_{2s} + \sqrt{2}\Psi_{2p_x} \\ \Psi_2 &= \Psi_{2s} - \frac{1}{\sqrt{2}}\Psi_{2p_x} + \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}}\Psi_{2p_y} \\ \Psi_2 &= \Psi_{2s} - \frac{1}{\sqrt{2}}\Psi_{2p_x} - \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}}\Psi_{2p_y} \end{split}$$

Beim Benzolring wird davon eine Keule zur Bindung an den 1s-Zustand des Wasserstoffatoms und zwei Keulen für Bindungen an die beiden Kohlenstoffnachbarn verwendet. Da Kohlenstoff vier Valenzelektronen besitzt, bleibt ein Elektron übrig, das den Zustand p_z besetzt, der senkrecht zum Ring zeigt. Durch Überlagerung der sechs p_z -Orbitale entstehen so **delokalisierte molekulare Zustände**, die von den sechs Elektronen besetzt werden (Abb. 1.14). Delokalisierte Bindungen werden wir auch bei den Kristallen wiederfinden.

Beim Benzol gibt es somit zwei Arten von Bindungen: lokalisierte σ -Bindungen zum Wasserstoff und zu den beiden C-Nachbarn, und delokalisierte Zustände, die sich über den gesamten C-Ring erstrecken. Ein äußeres Magnetfeld erzeugt einen Ringsstrom der delokalisierten Elektronen, der mit Kernspinresonanz (NMR) gemessen werden kann.

Die vier Keulen der sp³-Hybridisierung spielen auch bei anderen Molekülen eine Rolle, siehe Abb. 1.15. Beim Ammoniak NH_3 hat das Stickstoff-Atom fünf Valenzelektronen. Drei davon gehen kovalente Bindungen mit drei Wasserstoffatomen ein, und zwei besetzen die vierte Keule. Dadurch entsteht ein elektrisches Dipolmoment. Beim Wassermolekül H₂O hat der Sauerstoff sechs Valenzelektronen. Zwei davon binden mit den beiden Wasserstoffatomen und vier besetzen die restlichen zwei Keulen. Wieder entsteht





Abbildung 10.15: Vergleichbare Elektronenanordnungen

Abbildung 1.15: Quelle: Harris, Moderne Physik

ein elektrisches Dipolmoment. Der reale Winkel zwischen den beiden Wasserstoffkeulen beträgt $104,5^{\circ}$, also dicht am Tetraederwinkel von $109,5^{\circ}$, der von unserer Näherung der atomaren sp³-Zustände vorhergesagt wird.

1.2 Molekülspektroskopie

Bisher haben wir nur starre Moleküle betrachtet und die Grundzustandsenergie E(R) als Funktion des Kernabstandes R untersucht. Das Minimum dieser Energie bestimmt den Kernabstand. Wie beim Wasserstoff-Atom gibt es im Molekül natürlich auch angeregte elektronische Zustände, die wir wieder als Funktion des Kernabstandes untersuchen

können.

Aber das Molekül ist nicht starr, sondern die Kerne können um ihre Gleichgewichtslagen schwingen, und zusätzlich kann das ganze Molekül rotieren. Nach den Gesetzen der Quantenmechanik ist die Energie dieser Bewegungen ebenso quantisiert wie die Bewegung der Elektronen. Wir erhalten somit ein kompliziertes Spektrum von Energiezuständen des Moleküls, von Elektronen-, Schwingungs- und Rotationszuständen. Wie werden diese diskreten Energieniveaus gemessen?

Die wichtigste Messmethode ist die Absorption und Emission von elektromagnetischer Strahlung: Radio- und Mikrowellen, Infrarotstrahlung, sichtbares und UV-Licht, Röntgenund Gammastrahlen. Die Quantenmechanik beschreibt elektromagnetische Strahlung als ein Gas von Photonen. Jedes Photon hat eine Energie ε , eine Frequenz f, eine Wellenlänge λ , einen Impuls $\hbar k$ und einen Drehimpuls mit der Quantenzahl l = 1. Hier sind einige Beziehungen zwischen diesen Größen:

$$\varepsilon = \hbar\omega = \hbar ck = hf = \frac{ch}{\lambda}$$
$$\lambda = \frac{ch}{\varepsilon} = \frac{c}{f}$$
$$f = \frac{c}{\lambda} = \frac{\varepsilon}{h}$$

Zwei Naturkonstanten gehen in diese Gleichungen ein: das Plancksche Wirkungsquantum $h = 2\pi\hbar$ und die Lichtgeschwindigkeit c:

$$h \simeq 4, 1 \times 10^{-15} eVs$$

$$c \simeq 3 \times 10^8 \frac{m}{s}$$

$$k_B \simeq 8, 6 \times 10^{-5} \frac{eV}{K}$$

$$T = 300K \quad \Rightarrow \quad k_B T \simeq \frac{1}{40} eV$$

Zusätzlich haben wir noch die Boltzmannkonstante k_B hinzugefügt. Denn die Temperatur T (in Kelvin) ist ein Maß für die thermische Energie, die zur Verfügung steht, um höhere Energieniveaus des Moleküls mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit zu besetzen. Bei der Zimmertemperatur $T \simeq 300K$ gibt es somit eine messbare Wahrscheinlichkeit, Energieniveaus bis zu etwa 25meV über ihren Wert bei T = 0 zu besetzen.

Das Molekül kann ein Photon absorbieren und in einen höheren Energiezustand übergehen, oder es kann aus einem höheren Energiezustand in einen niedrigeren unbesetzten

übergehen und dabei ein Photon aussenden. Die Größenordnungen der Energieabstände dieser Prozesse sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst. Ein Mikrowellen-Photon , das die Rotation der Moleküle anregt, hat somit eine etwa zehn Millionen mal geringere Energie als ein Röntgen-Photon, das innere Elektronen anregt.

100keV	$3 \mathrm{pm}$	$10^{20} { m Hz}$	Gammastrahlen	Kernzustände
1keV	0,3 nm	$10^{18} \mathrm{Hz}$	Röntgen	Innere Elektronen
1 eV	300 nm	$10^{15} \mathrm{Hz}$	Licht	Valenzelektronen
10 meV	$30 \ \mu m$	$10^{13} \mathrm{Hz}$	Infrarot	Molekülschwingungen
0,1 meV	$3 \mathrm{mm}$	$10^{11} \mathrm{Hz}$	Mikrowellen	Molekülrotationen
$10 \ \mu eV$	$3~{ m cm}$	$10^{10}\mathrm{Hz} = 10~\mathrm{GHz}$	Mikrowellen	Elektronenspin-Resonanz
$10^{-7} \mathrm{eV}$	$3 \mathrm{m}$	$10^8 \mathrm{Hz} = 100 \mathrm{~MHz}$	Radiowellen	Kernspin-Resonanz

Die folgende Abbildung zeigt das Spektrum des Moleküls HCl. Benachbarte Energieniveaus werden als Banden bezeichnet. Bei geringer Energie der Photonen werden nur Rotationszustände angeregt. Bei höheren Energien sind zusätzliche Anregungen der Schwingungen zu sehen. Und bei ganz hohen Energien sehen wir Anregungen der elektronischen Zustände, kombiniert mit Schwingungen und Rotationen. Aus den Energieabständen kann man auf die Energien schließen, und diese Linienspektren liefern wertvolle Hinweise auf die Struktur der Moleküle. Im äußeren Magnetfeld gibt es weitere Aufspaltungen der Linien, denn Photonen regen Elektronen- und Kernspins an.

Absorptionsspektrum, z.B. für HCI-Moleküle:



Abbildung 1.16: Spektrum des HCl-Moleküls

1.3 Rotationsspektren

Wir wollen zunächst die Rotation zweiatomiger Moleküle betrachten, die einen festen Abstand R zwischen ihren Atomen haben sollen. Wir betrachten somit eine starre Hantel als erste Näherung. Aus der klassischen Mechanik wissen wir, dass die kinetische Energie der Rotation um eine Achse durch den Schwerpunkt durch den Drehimpuls \vec{J} und durch

das Drehmoment Θ gegeben ist:

$$E = \frac{J^2}{2\Theta}, \quad \Theta = m_1 R_1^2 + m_2 R_2^2 = m R^2, \quad m = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

 m_1, m_2 sind die Massen, m ist die reduzierte Masse und R der zunächst feste Abstand der beiden Atome.



Abbildung 10.17: Ein vereinfachtes zweiatomiges Molekül, das frei um den Schwerpunkt rotieren und entlang der Molekülachse schwingen kann

Abbildung 1.17: Quelle: Harris, Moderne Physik

In der Quantenmechanik werden aus dem Drehimpuls der Drehimpulsoperator und aus der Energie die Eigenwerte des entsprechenden Hamilton-Operators¹:

$$E_{rot} = \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2mR^2}, \quad J = 0, 1, 2, \dots$$

Aus historischen Gründen wird die Energie oft mit der inversen Wellenlänge $\frac{1}{\lambda} = \frac{E_{rot}}{hc}$ mit der Einheit cm⁻¹ angegeben:

$$\tilde{E}_{rot} = \frac{1}{\lambda} = BJ(J+1), \quad B = \frac{h}{8\pi^2 c\Theta} = \frac{h}{8\pi^2 cmR^2}$$

Das sind die Energieniveaus der Rotationsspektren. Allerdings gilt bei der Absorption und Emission von Photonen nicht nur die Erhaltung der Energie $\Delta E = \pm hf$, sondern auch die des Drehimpulses $\Delta J = \pm 1$. Deshalb sieht man in den Absorptionsspektren die Linien

$$\tilde{E}_{J+1} - \tilde{E}_J = 2B(J+1)$$





Somit haben die Linien einen konstanten Abstand 2*B* bzw. einen Energieabstand $\Delta E = \frac{\hbar^2}{mR^2}$. Je größer das Trägheitsmoment, desto kleiner ist dieser Abstand. Beim HCl-Molekül erhält man aus der Abbildung einen Abstand von etwa 20 cm⁻¹, der einer Energie von 2.4 meV entspricht. In den Spektren sieht man ebenfalls den **Isotopie-Effekt**. Wenn die Masse eines Atoms sich vergrößert, so vergrößert sich das Trägheitsmoment des Moleküls und der Energieabstand wird kleiner. Beim Kohlenmonoxid ¹²CO misst man die Energie 2*B* = 3,84cm⁻¹ und beim ¹³CO den Abstand 2*B* = 3,67cm⁻¹.

Beachte: die Rotationsenergien wachsen mit J(J + 1), deren Unterschiede $J \rightarrow J + 1$ mit J, und somit haben die Linien, die Abstände zwischen den Unterschieden, einen konstanten Zuwachs 2B. Das stimmt nicht ganz, denn mit höherer Rotationsenergie wird die Hantel etwas gedehnt, der Abstand R zwischen den beiden Atomen nimmt etwas zu. Deshalb nehmen die Energieabstände mit wachsendem Drehimpuls J etwas

¹Kinzel, Skripte der Theoretischen Physik


Die Intensität der Linien ist nicht konstant, sondern sie hat ein Maximum. Wodurch wird die Intensität bestimmt? Erstens, von der Anzahl der Rotationszustände bei gegebener Quantenzahl J. Die Quantenzahl M der Projektion auf die Rotationsachse läuft von -Jbis +J, es gibt somit 2J+1 viele Zustände, und die Intensität wächst mit zunehmendem J. Allerdings kann nur ein Übergang $J \to J + 1$ gemessen werden, wenn es Moleküle mit der Energie E_J gibt. Das wird durch die thermische Besetzung der Energieniveaus geregelt. Nach den Gesetzen der statistischen Mechanik ist die Anzahl der Moleküle mit der Energie E_J gegeben durch die **Boltzmann-Verteilung**:

$$\frac{N_J}{N} = (2J+1) \exp\left(-\frac{BhcJ(J+1)}{k_BT}\right)$$

Damit nimmt die Intensität der Linien bei hohem Drehimpuls J wieder ab. Beide Mechanismen zusammen geben das beobachtete Maximum.

Aus den Rotationsspektren kann man somit folgende Information über die Moleküle gewinnen: aus dem Abstand 2*B* der Linien erhält man das Trägheitsmoment $\Theta = mR^2$ und damit bei bekannten Atommassen den Abstand *R* der beiden Atome. Und aus dem Maximum der Intensität erhält man eine Methode, die Temperatur des Gases zu messen. Beim HCl-Molekül erhält man mit dem Energieunterschied 2*B* =20 cm⁻¹ den Atomabstand $R \simeq 1, 3 \times 10^{-10}$ m.

Reine Absorptionslinien gibt es nur bei Molekülen mit einem Dipolmoment. Aber auch Moleküle mit hoher Symmetrie wie H_2 , N_2 und CH_4 haben diskrete Rotationsenergien, die indirekt beobachtet werden können.

1.4 Schwingungsspektren

Die Rotationsenergien von Molekülen sind sehr gering und können mit Mikrowellenstrahlung und thermischer Energie angeregt werden. Die Atome eines Moleküls können nicht nur rotieren, sondern auch gegeneinander schwingen; und die zugehörigen Energien sind wesentlich größer und liegen im Spektralbereich der Infrarotstrahlung. Übergänge zwischen den Elektronenzuständen benötigen noch höhere Energien im Bereich des sichtbaren Lichtes und sogar der Röntgenstrahlung.

ab.

Schwingungen zweiatomiger Moleküle

In diesem Abschnitt wollen wir uns mit den Schwingungen eines zweiatomigen Moleküls befassen. Die Energien der Schwingungen werden offensichtlich von den Rotationsenergien des Moleküls überlagert und liefern *Schwingungs-Rotations-Banden* im Linienspektrum. Der Begriff *Band* bedeutet eine Gruppe von Linien im Spektrum.

Zweiatomige Molekülen haben nur eine Art (Mode) der Schwingungen: beide Atome schwingen gegeneinander, das Molekül wird gestreckt und gestaucht. Die potenzielle Energie U(R) dieser Bewegung wird näherungsweise durch die elektronische Energie U(R) = E(R) bestimmt, die wir schon bei der molekularen Bindung diskutiert haben.



Abbildung 10.16: Verlauf der potenziellen Energie in einem zweiatomigen Molekül

Abbildung 1.18: Quelle: Harris, Moderne Physik

Mit dieser potenziellen Energie erhält man eine Schrödinger-Gleichung für die Wellenfunktion des Kernabstandes:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Psi''(R) + U(R)\Psi(R) = E\Psi(R)$$

Diese Gleichung führt zu diskreten Energieniveaus E_n der Schwingung. Bei kleinen Auslenkungen x um die Ruhelage der Atome können wir das Potenzial um die Ruhelage R_0 entwickeln und erhalten ein parabolisches Potenzial:

$$U(x) = U_0 + \frac{m}{2}\omega^2 x^2, \quad k = m\omega^2 = \frac{d^2 U(R)}{dR^2}\Big|_{R=R_0}$$

Diese Näherung resultiert in der Schrödinger-Gleichung des harmonischen Oszillators. k ist die Konstante der rücktreibenden Kraft F = -kx. Der klassische Oszillator schwingt mit der Eigenfrequenz $f = \frac{\omega}{2\pi}$ mit beliebiger Energie. Die Quantenmechanik

dagegen liefert die folgenden diskreten Energieniveaus:

$$E_n = \hbar \omega \left(n + \frac{1}{2} \right) \quad n = 0, 1, 2, 3, \dots$$

n ist die Quantenzahl der Vibration, und der Wert *n* kann auch als die Anzahl der Energiepakete interpretiert werden, die diese Schwingungsmode besetzen. Auch in der Ruhelage n = 0 gibt es immer noch eine Schwingungsenergie, die *Nullpunktsenergie* $\frac{\hbar\omega}{2}$. Für die spektralen Übergänge spielt diese Energie keine Rolle, aber schon für die Bindungsenergie des Grundzustandes.

Für die Emission und Absorption von Photonen gilt wieder die Energieerhaltung. Die Quantenmechanik liefert eine zusätzliche Auswahlregel: Photonen können ihre Energie nur zwischen benachbarten Niveaus abgeben, $n \to n+1$, oder sie werden beim Übergang $n \to n-1$ erzeugt. Somit gilt

 $\Delta n = \pm 1 \quad \Rightarrow \quad \omega = \omega_{\text{Photon}}$

Im Gegensatz zur Rotation sind die Abstände zwischen benachbarten Vibrationsenergien konstant. Das reine Vibrationsspektrum zeigt also nur eine einzige Linie. Allerdings gibt es bei zweiatomigen Molekülen keine reinen Vibrationsspektren, denn der Drehimpuls der Photonen ändert die Rotation der Moleküle.

Bisher haben wir nur die harmonische Näherung betrachtet. Bei größeren Auslenkungen hat die potenzielle Energie eine Form wie in der Abbildung 1.19gezeigt. Das führt dazu, dass die oberen Energieniveaus enger zusammenrücken, und es gibt eine maximale Schwingungsenergie, die **Dissoziationsenergie**. Die Anregungsenergie $\hbar\omega$ für den Übergang $(n = 0) \rightarrow (n = 1)$ ist etwa 10mal kleiner als die Dissoziationsenergie D_e . Beim Wasserstoff H₂ misst man $\hbar\omega \simeq 0.5$ eV und $D_e \simeq 4.6$ eV.

Rotations-Schwingungs-Banden

Nur Moleküle mit einem Dipolmoment können durch elektromagnetische Strahlung zur Schwingung und Rotation angeregt werden. Wenn das Spektrometer eine hohe Auflösung besitzt, so sieht man beides: Übergänge zwischen Schwingungs- plus Rotationssniveaus. Im elektronischen Grundzustand gilt näherungsweise für die Energie

$$\varepsilon = \hbar \omega \left(n + \frac{1}{2} \right) + \frac{\hbar^2}{2mR^2} J(J+1)$$

Für das Absorptionsspektrum, also für den Übergang zwischen diesen Energieniveaus bei der Absorption eines Photons mit der Frequenz ω_P gelten folgende Auswahlregeln

$$\Delta n = 1, \Delta J = \pm 1 \quad \Rightarrow \quad \hbar \omega_P = \hbar \omega \pm \frac{\hbar^2}{mR^2} (J+1)$$



Abbildung 1.19: Oszillator-Spektrum

wobei die Quantenzahl J den Anfangs-(End-)Zustand für die Erzeugung (Vernichtung) eines Rotationsquantums benennt, also von J = 0 bis zu hohen ganzen Zahlen läuft, je nach thermischer Besetzung des Anfangszustandes. Der direkte Übergang $n \to n+1$ ist ohne Änderung der Rotation also verboten!

Die Abbildungen 1.20 und 1.21 zeigen die Energien, die erlaubten Übergänge und das entsprechende Absorptionsspektrum von HCl für den Übergang $(n = 0) \rightarrow (n = 1)$. Übergänge, bei denen der Drehimpuls J größer/kleiner/nicht geändert wird, nennt man im Spektrum P,R oder Q-Banden. Bei zweiatomigen Molekülen gibt es wegen $\Delta J = \pm 1$ keinen Q-Zweig, die Mitte des Spektrums in Abb. 1.21 hat ein Loch, dort findet keine Absorption statt.

Raman-Spektrum

Bisher haben wir Prozesse besprochen, bei denen Photonen absorbiert oder emittiert werden. Die Frequenz der Photonen musste mit dem Energieunterschied der Molekülzustände übereinstimmen. Die Emission der Photonen wird auch *Fluoreszenz* genannt. Photonen werden aber nicht nur absorbiert, sondern sie können auch an den Molekülen gestreut werden. Dabei können sie Energie von den Molekülen aufnehmen oder an die Moleküle abgeben. Die Frequenz der Photonen ändert sich dabei ein wenig, und der Energieunterschied der Photonen zeigt die Energieunterschiede der Vibrations- und Rotations-Zustände des Moleküls an. Dieser Prozess wird *Raman-Streuung* genannt. Das meiste Licht wird dabei elastisch gestreut (Rayleigh-Streuung, auch verantwortlich für das Him-





Abbildung 10.19: Schwingungs- und Rotationsenergieniveaus und zwischen ihnen liegende, Photonen liefernde Übergänge, die von Auswahlregeln $\Delta n = \pm 1$ und $\Delta \ell = \pm 1$ eingeschränkt werden

Abbildung 1.20: Quelle: Harris, Moderne Physik



Abbildung 1.21: Quelle: Harris, Moderne Physik

melsblau) und gibt ein starkes Signal im Spektrum. Daneben werden ganz schwach die Anteile gemessen, die vom Energieübertrag an oder von den Molekülen kommen.

Schwingungen mehratomiger Moleküle

Bei einem zweiatomigen Molekül gibt es nur eine Art der Schwingung: das Molekül wird gestreckt und gestaucht. Bei mehratomigen Molekülen gibt es jedoch mehrere Arten



Abbildung 1.22: Raman-Spektrum der Luft

der Schwingungen und damit mehrere Frequenzen, die von Phononen besetzt werden können. Wie viele Frequenzen und voneinander unabhängige Schwingungen gibt es? Das wird schon in der klassischen Mechanik beantwortet². Jedes Atom kann in drei voneinander unabhängigen Richtungen x, y, z aus seiner Ruhelage bewegt werden, es hat drei Freiheitsgrade. N Atome haben somit 3N Freiheitsgrade, und die entsprechenden Newton-Gleichungen liefern drei 3N harmonische Oszillatoren mit 3N Frequenzen ω_k .

Allerdings haben einige dieser Frequenzen den Wert Null, denn diese Mode der Auslenkung kostet keine Energie. Das Molekül kann als Ganzes in drei unabhängige Richtungen bewegt werden und es kann um drei Achsen rotieren. Diese sechs Moden brauchen keine Energie und haben $\omega_k = 0$. Deshalb gibt es nur 3N - 6 Frequenzen (*Normalmoden*). Das stimmt allerdings nicht für ein lineares Molekül. Die Drehung um die Molekülachse gibt keine Bewegung der Atome, somit gibt es nur zwei Rotationsfreiheitsgrade des ganzen Moleküls und somit 3N - 5 Normalmoden.

- N-atomiges Molekül: 3N 6 Normalschwingungen
- N-atomiges lineares Molekül: 3N 5 Normalschwingungen

Dieses Resultat der klassischen Physik kann nun in die Quantenmechanik übertragen werden: jede Normalmode ist ein harmonischer Oszillator und kann mit n_k Energie-

²Kinzel, Skripte der Theoretischen Physik

quanten besetzt werden. Das Molekül besitzt die Vibrationsenergien

$$E = \hbar\omega_k \left(n_k + \frac{1}{2} \right)$$

Diese Energien werden mit den Rotations-Energien des Moleküls überlagert und sollten das entsprechende Infrarot-Spektrum für jede Schwingung mit der Frequenz ω_k liefern.

Das wollen wir am Beispiel des linearen Moleküls CO_2 untersuchen. Es gibt $3 \cdot 3 - 5 = 4$ Normalschwingungen: Eine symmetrische und eine asymmetrische Streckschwingung und zwei Biegeschwingungen. Die Streckschwingungen sind wesentlich härter als die Biegeschwingungen, deshalb haben sie höhere Frequenzen/Energien. Wegen der Symmetrie des Moleküls gibt es aber kein permanentes Dipolmoment, deshalb kann das reine Rotationsspektrum nicht mit elektromagnetischer Strahlung angeregt werden.



Abbildung 1.23: $3 \cdot 3 - 5 = 4$ Schwingungsmoden des linearen Moleküls O-C-O

Wenn das Molekül aber asymmetrisch schwingt, wird durch die Ladungsverteilung im Molekül ein oszillierendes Dipolmoment erzeugt, das mit elektromagnetischer Strahlung zur Rotation angeregt werden kann. Die symmetrische Streckschwingung hat kein oszillierendes Dipolmoment und liefert deswegen keine Rotationsbanden, im Gegensatz zu den drei anderen Normalschwingungen.

Die Abbildung 1.24 zeigt die Schwingungs-Rotations-Banden der drei Moden: für die asymmetrische Streckschwingung und für die beiden Biegeschwingungen, wobei die Frequenzen der beiden Biegeschwingungen identisch sind. Bei der Biegeschwingung gibt es einen Q-Zweig, denn der Übergang $(n = 0) \rightarrow (n = 1)$ ist ohne Änderung der Rotation $(\Delta J = 0)$ möglich. Außerdem kann man zeigen, dass es wegen der Symmetrie des Moleküls nur symmetrische Rotationszustände mit gerader Quantenzahl J gibt. Wegen $\Delta J = \pm 2$ ist der Abstand zwischen den Rotationslinien 4B statt 2B.



Abbildung 1.24: CO₂-Banden

Treibhaus-Effekt

Nach der Abb. 1.24 hat die asymmetrische Streckschwingung den Energieunterschied von etwa

$$\hbar\omega = ch \frac{1}{\lambda} \simeq 1, 2 \times 10^{-4} \cdot 2349 \text{eV} \simeq 0, 28 eV$$

Dieser Wert liegt in der Nähe des spektralen Maximums der von der Erde abgestrahlten thermischen Energie $k_B 300K \simeq 0, 25eV$. Deshalb ist das Kohlendioxid in der Lage, die Wärmeenergie der Erde zu absorbieren und wieder zurück zur Erde zu emittieren. Das ist ein Mechanismus, der die Erde im Mittel auf einer Temperatur von etwa 300 Kelvin hält. Wenn allerdings der Anteil der Kohlendioxidgase erhöht wird, so nimmt die zurückgestrahlte Wärmeenergie zu und die Erde wird wärmer, mit den bekannten Folgen für die Menschheit.

1.5 Elektronenspektren

Bisher haben wir uns mit den Anregungen der Moleküle im *elektronischen Grundzustand* beschäftigt. Photonen mit entsprechend hoher Energie können aber auch den elektronischen Zustand ändern. Der *angeregte Zustand* hat eine Energie $E_1(R)$ als Funktion des Kernabstandes R, die höher als $E_0(R)$ ist und bei einem größeren Abstand $R_1 > R_0$ ein Minimum annimmt. In diesem Potenzial $E_1(R)$ gibt es wieder Schwingungs-Rotations-Zustände.

Ein Photon kann den Grundzustand in einen angeregten elektronischen Zustand anheben und dort wieder Schwingungs- und Rotationsniveaus besetzen. Da die Elektronen



Abbildung 10.21: Schwingungs- und Rotationsniveaus für zwei unterschiedliche Elektronenniveaus

Abbildung 1.25: Quelle: Harris, Moderne Physik

jedoch wesentlich leichter als die Atomkerne sind, geschieht dieser Übergang sehr viel schneller als die Kernbewegung. Deshalb werden Übergänge bei gleichem Kernabstand R_0 angeregt (sogenannte vertikale Übergänge), siehe Abb. 1.26.

Im elektronischen Grundzustand ist kein Schwingungszustand angeregt, die thermische Energie kann nur Rotationsniveaus anregen. In welches Schwingungsniveau des angeregten elektronischen Zustandes geht das Molekül? Die quantenmechanische Analyse liefert das *Franck-Condon-Prinzip*: der Überlapp zwischen den beiden Schwingungs-Wellenfunktionen $\Psi_0^0(R)$ des Grundzustandes und $\Psi_n^1(R)$ des angeregten Zustandes am Ort R bestimmt die Wahrscheinlichkeit für den Übergang in die Schwingungsmode n. Der Überlapp ist am größten bei den klassischen Umkehrpunkten der Schwingung, siehe Abb.1.26. Die Wahrscheinlichkeit für einen Übergang in ein Schwingungsniveau mit hoher Phononenzahl n ist somit hoch, wenn der Gleichgewichtsabstand R_1 des angeregten elektronischen Zustandes größer als der des Grundzustandes ist.

Im Prinzip könnte der angeregte Zustand - Elektron plus Schwingung - wieder in den Grundzustand übergehen und ein Photon derselben Frequenz aussenden. Im realen Molekül jedoch gibt das Schwingungsniveau seine Energie strahlungslos an die thermische Bewegung wieder ab, und das Molekül geht in den Grundzustand des angeregten Elektrons. Erst danach zerfällt es in den elektronischen Grundzustand und sendet ein Photon aus. Und nach dem Franck-Condon-Prinzip kann dieser Übergang in einen Schwingungszustand mit hoher Quantenzahl gehen. Das Fluoreszenz-Spektrum hat somit eine geringere Frequenz als das Absorptionsspektrum.

Zusätzlich zu diesen Linien der Übergänge des Elektrons und der Kernschwingung liefert eine hohe Auflösung auch Rotationsbanden, wenn sich das Molekül frei bewegen kann, also z.B. in einem Gas. Hierbei gibt es wieder die schon vorher erwähnten Auswahlregeln für den Drehimpuls der Rotation: $\Delta J = -1, \Delta J = 0, \Delta J = +1$, die zu P, Q und R-Zweigen der Rotationsbanden führen.



Abbildung 1.26: Absorption und Emission von Photonen

2.1 Einführung und Motivation

Im vorigen Kapitel haben wir Moleküle betrachtet, also Systeme, die aus wenigen Atomen bestehen. Unsere Welt besteht aber nicht nur aus Gasen, sondern auch aus Flüssigkeiten und Festkörpern. Deren Eigenschaften entstehen durch die Wechselwirkung von sehr vielen Atomen. Der Physik ist es gelungen, auch die Eigenschaften von unendlich vielen Atomen auf der Grundlage der Quantenmechanik und der Elektrodynamik zu erklären. Trotz aller Fortschritte der letzten Jahrzehnte ist die Festkörperphysik noch lange nicht abgeschlossen; die meisten Forschungsgelder fließen immer noch in die Festkörperphysik, oder etwas allgemeiner formuliert, in die **Physik der kondensierten Materie**.

Welche Arten von Festkörpern unterscheidet man?

• Einkristalle

Wenn unendlich viele Atome periodisch angeordnet sind, nennt man den Festkörper einen Einkristall. Selbstverständlich bestehen reale Kristalle nur aus endlich vielen Atomen, aber die Eigenschaften von etwa 10^{23} Atomen pro Kubikzentimeter werden durch die Theorie unendlich großer System beschrieben. Die periodische Anordnung der Atome macht es möglich, die Elekronen und die Gitterschwingungen mathematisch zu beschreiben, Stichwort: Fourier-Transformation.

• Polykristalle

Einkristalle aus einer Schmelze zu ziehen ist ein anspruchsvolles Verfahren. Reale Kristalle bestehen aus vielen kleinen kristallinen Strukturen.

• Kristalline Nanostrukturen

Auch einige hundert oder tausend Atome können kleine Kristalle bilden. Solche Nanostrukturen sind ein aktuelles Forschungsgebiet, mit vielversprechenden Anwendungen in der Mikroelektronik (Quantenpunkte, Graphen, Fullerene).

• Amorphe Materialien Bei Gläsern sind die Atome zwar räumlich korreliert miteinander gebunden, aber es gibt keine langreichweitige Ordnung.

- Weiche Materie Gummi und biologische Membranen haben keine kristallinen Strukturen. Sie bestehen aus langen Molekülketten (Polymeren), die sich gegenseitig fixieren.
- Flüssigkeiten Atome von Flüssigkeiten haben keine periodische Fernordnung. Im Gegensatz zu Gläsern sind sie frei beweglich, aber dennoch räumlich korreliert. Lange Molekülketten können ebenfalls einen flüssigen Zustand annehmen. Trotzdem können sie ihre Richtung räumlich ausrichten, ohne ihre Lage periodisch anzuordnen, dann spricht man von flüssigen Kristallen.

Festkörper sind nicht nur stabile Materialien, sondern sie entwickeln auch neue Eigenschaften, die es bei Molekülen nicht gibt. Mit sinkender Temperaturen können sich die magnetischen Momente der Elektronen plötzlich ausrichten, und es bildet sich Magnetismus. Im Metall können sich bei tiefen Temperaturen die Elektronen paarweise verknüpfen und das Material verliert seinen elektrischen Widerstand, es wird supraleitend. Die Moleküle eines Gases binden sich bei tiefen Temperaturen zu einer Flüssigkeit, die bei noch tieferen Temperaturen zu einer festen Phase erstarrt. Es gibt viele Arten solcher Phasenumwandlungen, die erst durch das Zusammenwirken sehr vieler Atome entstehen.

Die Physik versucht, die Eigenschaften von Materialien vorherzusagen. Wenn sich viele Atome zusammenfügen, welche Kristallstruktur entsteht, ist das Material ein Isolator, ein Halbleiter, ein Metall, gibt es eine supraleitende oder eine magnetische Phase, wird Licht absorbiert oder reflektiert? Das sind Fragen, die die Physik mit den Grundlagen der Quantenmechanik und der Elektrodynamik beantworten will. Die Festkörperphysik ist sehr weit entwickelt, dennoch gibt es viele Eigenschaften, die erst durch neuartige Messmethoden gefunden werden und die noch nicht vollständig verstanden sind. Und durch künstliche Probenstrukturen werden neuartige Phänomene entdeckt, beispielsweise die topologischen Isolatoren, die Strom nur an ihrer Oberfläche leiten.

Besonders interessant sind auch Anregungen, die Aufschlüsse über die Eigenschaften des Festkörpers geben. Solche Anregungen entstehen durch thermische Bewegung, aber auch gezielt durch die Streuung von Teilchen oder elektromagnetischen Wellen. Hier ist eine Liste einiger Anregungen:

Phononen	Gitterschwingungen
Plasmonen	Ladungsdichtewellen
Magnonen	Spinwellen
Polaritonen	Lichtwelle und Polarisation des Gitters oder der Atome
Exzitonen	Elektron-Loch-Anregung
Polaronen	Elektron oder Loch mit Gitterverzerrung

2.2 Elemente der Kristallographie

Beim zweiatomigen Molekül wurde die Gesamtenergie als Funktion des Abstands der beiden Atome berechnet, und das Minimum dieser Funktion bestimmte den physikalischen Abstand zwischen den beiden Atomen. Die gesamte Energie setzte sich zusammen aus der Coulomb-Abstoßung der beiden Kerne und der Energie der Wellenfunktion der Elektronen. Letztere konnte nur durch komplizierte quantenmechanische Näherungen bestimmt werden.

Das gleiche Prinzip gilt auch für unendlich viele Atome, für den Festkörper. Die quantenmechanischen Rechnungen zeigen für T = 0, dass das Minimum der Gesamtenergie für eine periodische Anordnung der Atome erreicht wird, für einen Einkristall. Der typische Abstand der Atome beträgt etwa 5-10 Bohr'sche Radien, liegt somit zwischen 0,25 und 0,5 nm. Das Gitter bleibt unverändert unter der Translation

$$\vec{T} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3, \quad n_i \in \mathbb{Z}$$

Die n_i sind ganze Zahlen, und die *Gittervektoren* \vec{a}_i spannen eine *Einheitszelle* auf. Die Wahl der Gittervektoren ist nicht eindeutig. Die *primitive Einheitszelle* hat das kleinstmögliche Volumen $|\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)|$. Oft wird aber eine Einheitszelle gewählt, die die Symmetrie des Gitters besser widerspiegelt und Rechnungen vereinfacht, wie das folgende Beispiel zeigt



Die linke primitive Einheitszelle enthält nur ein Atom, während die rechte Einheitszelle zwei Atome enthält. Die Einheitszelle kann auch mehrere Atomsorten enthalten, sie

bestimmt somit die Struktur des gesamten Kristalls. Die Lage der Atome in der Einheitszelle wird auch **Basis** genannt. Die physikalischen Eigenschaften des Kristalls ändern sich nicht unter Translation, zum Beispiel gilt für die Dichte der Elektronen

$$\rho(\vec{r}) = \rho(\vec{r} + \vec{T})$$

Es gibt unendlich viele Gittervektoren und damit unendlich viele Kristallgitter. Überraschenderweise zeigt aber die Mathematik, dass es nur 14 verschiedene *Gittertypen* in drei Dimensionen gibt. Der einfachste Typ ist das *kubisch primitive Gitter*, in dem eine würfelförmige Einheitszelle periodisch fortgesetzt wird und sich an jeder Ecke ein Atom befindet. Allerdings bilden die Atome meistens andere Gitter. Hier sind die wichtigsten Gittertypen der Festkörperphysik mit einigen Beispielen:

• bcc: body centered cubic

Beim kubisch raumzentrierten Gitter wird ein Würfel periodisch fortgesetzt, und in der Einheitszelle befinden sich sowohl an den Ecken als auch im Zentrum des Würfels jeweils ein Atom. Die Einheitszelle enthält somit zwei Atome, und jedes Atom hat 8 Nachbarn.

Alkali-Metalle, Eisen, Chrom, Wolfram

• fcc: face centered cubic

Im kubisch-flächenzentrierten Gitter wird ein Würfel periodisch fortgesetzt, und die Einheitszelle enthält an den Ecken und in der Mitte jeder Seitenfläche ein Atom. Die Einheitszelle enthält somit vier Atome, und jedes Atom hat 12 Nachbarn.

Edelgase, Kupfer, Silber, Gold

• hcp: hexagonal close packed

Die hexagonal dichteste Kugelpackung weist eine sechszählige Symmetrie auf, im Gegensatz zur vierzähligen der kubischen Strukturen. Betrachtet man die Atome als starre Kugeln und stapelt sie so dicht wie möglich, so enthält erhält man entweder die hcp- oder die fcc-Struktur mit der Raumausfüllung von 74 %. Jedes Atom hat 12 Nachbarn.

Helium, Magnesium, Zink

• fcc: Diamantstruktur

Werden zwei deckungsgleiche fcc-Gitter gegeneinander entlang der Raumdiagonalen um ein Viertel der Diagonalen verschoben, so erhält man das Diamantgitter. Dort hat jedes Atom 4 Nachbarn, die einen Tetraeder bilden. Dieses Gitter haben

wir schon beim Kohlenstoff kennengelernt, denn die sp³-Hybridisierung führte zu vier keulenartigen elektronischen Wellenfunktionen, die jeweils mit einem anderen Kohlenstoffatom eine kovalente Bindung eingehen.

Kohlenstoff (Diamant), Silizium, Germanium



Abbildung 2.1: Quelle: Harris, Moderne Physik, Aufsicht fcc fehlt

Die Einheitszelle kann auch aus mehreren Atomsorten bestehen. Hier sind zwei häufige Gitterstrukturen:

• fcc: Natriumchlorid-Struktur

Beim Natriumchlorid bilden sowohl die Natrium- als auch die Chlor-Ionen jeweils ein fcc-Gitter. Die beiden deckungsgleichen fcc-Gitter werden entlang der Raumdiagonalen um die Hälfte der Diagonalen gegeneinander verschoben. Na⁺ hat sechs Cl^- und zwölf Na⁺ Nachbarn.

NaCl, LiH, AgBr, MnO

• sc: Cäsiumchlorid-Struktur

Dieses Gitter ähnelt der bcc-Struktur. Allerdings sitzen auf den Würfelecken die Cs^+ und im Zentrum die Cl^- Ionen. Das kubisch primitive Gitter der Cs^+ -Ionen

wird gegen das deckungsgleiche Gitter der Cl⁻-Ionen um die halbe Raumdiagonale verschoben. Deshalb ist die Symmetrie des Gitters nicht bcc sondern sc=simple cubic.

 $\rm CsCl, \, NH_4Cl, \, CuPb, \, AlNi, \, AgMg$



Abbildung 10.22: Einige Kristallgitter

Abbildung 2.2: Quelle: Harris, Moderne Physik

Die genaue Anordnung der beteiligten Atome im kristallinen Festkörper findet man erst durch quantenmechanische Rechnungen. Die folgenden Mechanismen spielen dabei eine Rolle:

- Raumausfüllung, besonders bei Metallen
- Ausrichtung der elektronischen Bindung, z.B. beim Diamant
- Anziehung/Abstoßung von Ladungen, besonders bei ionischen Bindungen, z.B. NaCl
- Relative Radien bei den stark ionischen Bindungen, z.B. bei den Perovskiten

2.3 Strukturbestimmung

Kristallstrukturen können sehr genau experimentell bestimmt werden. Welche Methoden werden dazu verwendet? Wenn Wellen auf periodische Strukturen treffen, so findet Beugung und konstruktive sowie destruktive Interferenz statt, und es werden unter bestimmten Winkeln hohe Intensitäten gemessen. Dabei muss die Wellenlänge von der Größenordnung des Gitterabstandes sein. Aus diesem Beugungsmuster kann die Struktur des Gitters berechnet werden.

Elektromagnetische Strahlung besteht aus Wellen, die mit den Elektronen eines Kristalls wechselwirken können. Für einen Gitterabstand und eine Wellenlänge von $\lambda = 0, 1$ nm benötigt man somit Röntgenstrahlen mit einer Energie von $E = \frac{hc}{\lambda} \simeq 12$ keV.

Nach den Gesetzen der Quantenmechanik haben Teilchen auch Welleneigenschaften (de Broglie 1924). Ein freies Teilchen mit der kinetischen Energie E und dem Impuls p kann als ebene Welle mit der Wellenlänge λ aufgefasst werden. Es gilt

$$E = \frac{p^2}{2m}, \quad p = \frac{h}{\lambda} \quad \Rightarrow \quad E = \frac{h^2}{2m\lambda^2}$$

Elektronen mit einer Wellenlänge von $\lambda = 0, 1$ nm haben eine Energie $E \simeq 140$ eV und wechselwirken mit den Elektronen des Festkörpers. Im Gegensatz zur Röntgenstrahlung ist die Wechselwirkung sogar sehr stark; dadurch können sie nicht sehr tief in den Körper eindringen, sogar nur in die ersten äußeren Monolagen, so dass sie hauptsächlich für Oberflächenuntersuchungen verwendet werden.

Neutronen mit einer De-Broglie Wellenlänge von $\lambda = 0.1$ nm haben dagegen eine Energie von $E \simeq 80$ meV. Sie dringen tief in den Festkörper ein und wechselwirken mit den Atomkernen, allerdings sehr schwach. Und die Neutronen können über ihr magnetisches Moment mit den Spins der Elektronenhüllen wechselwirken.

2.3.1 Bragg-Bedingung

Ebene Wellen werden am Kristallgitter gebeugt. An jedem Atom entsteht eine Kugelwelle, und sämtliche Kugelwellen interferieren miteinander, d.h. je nach Phase können sie sich verstärken oder abschwächen. Unter bestimmten Austrittswinkeln können sich sämtliche Kugelwellen gegenseitig verstärken, und es entsteht eine ebene Welle hoher Intensität.

Die folgende Abbildung zeigt, unter welcher Bedingung Interferenz mit hoher Intensität entsteht. Der Einfallswinkel ist identisch zum Ausfallswinkel. Wenn der doppelte Wegunterschied zwischen zwei benachbarten Ebenen gleich einem Vielfachen der Wellenlänge der einfallenden Strahlung ist, so gibt es konstruktive Interferenz.



d ist der Abstand zwischen zwei Netzebenen und θ ist der **Bragg-Winkel** unter dem konstruktive Interferenz auftritt. In einem Kristallgitter gibt es nicht nur eine Schar von Kristallebenen, sondern sehr viele. Jede regelmäßige Anordnung von Atomen gibt konstruktive Interferenz unter dem Winkel, der vom entsprechenden Abstand d_{hkl} zwischen benachbarten Gitterebenen bestimmt wird:

$$\sin \theta_{hkl} = n \frac{\lambda}{2d_{hkl}}$$

Da der Sinus kleiner als 1 ist, führen nur kleine Ordnungen n und große Abstände d_{hkl} zu einem Beugungssignal.



Die Richtung der Ebenenschar wird mithilfe dreier ganzer Zahlen (hkl) klassifiziert, den sogenannten *Miller-Indizes*. Wir wollen wir kurz skizzieren, wie diese Indizes definiert sind.

Miller-Indizes



- Betrachte einen Satz geeigneter Gittervektoren $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$.
- Suche für diejenige Ebene, die benachbart zum Ursprung ist, die drei Schnittpunkte mit den Achsen der Gittervektoren: $x\vec{a}_1, y\vec{a}_2, z\vec{a}_3$
- Erweitere die Kehrwerte der drei Vielfachen so dass drei kleine ganze Zahlen entstehen: $\frac{1}{x}, \frac{1}{y}, \frac{1}{z} \implies h, k, l$
- Wenn die Ebene parallel zu einem Gittervektor liegt, so liegt der Schnittpunkt im Unendlichen und der entsprechende Miller-Index hat den Wert 0.



In einem kubischen Gitter geht somit die (110)-Ebene durch die (x,y)-Diagonale und liegt parallel zur z-Achse, die (111)-Ebene dagegen läuft durch alle drei Diagonalen.

Die Abstände zwischen den entsprechenden (hkl)-Ebenen lassen sich berechnen. Bei-

spielsweise findet man im kubischen Gitter

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

Aus dem Beugungsmuster kann somit der Gitterabstand a berechnet werden.



Abbildung 2.3: Beugungsreflexe des CsCl-Einkristalls

Laue-Beugung

Der Erstautor hat die Laue-Beugung (noch?) nicht verstanden, deshalb bitte diesen Abschnitt überarbeiten

Bisher haben wir nur die Beugung von monochromatischen Wellen diskutiert, zum Beispiel von Röntgenstrahlen mit fester Wellenlänge und Frequenz. Aber eine Röntgenröhre liefert auch Bremsstrahlung, die ein breites Spektrum von Wellenlängen enthält. In einer Röntgenröhre mit der Spannung U können Elektronen bis zu einer kinetischen Energie eU beschleunigt werden, damit kann die Energie eines Photons höchstens den Wert $eU = hc\lambda$ erreichen und das Spektrum hat eine minimale Wellenlänge

$$\lambda_{\min} = \frac{hc}{eU}$$

Bei einer Spannung von 30 keV erhält man somit Wellenlängen bis zu $\lambda_{\min} \simeq 0.035$ nm, also klein genug, um Kristallgitter auszumessen.



Für jede Kristallebene gibt es Wellenlängen zugehörige Richtungen für die es konstruktive Interferenz gibt. Man erhält somit ein zweidimensionales Laue-Beugungsmuster, das schon die Symmetrie des Gitters zeigt und aus dem man die genaue Kristallstruktur berechnen kann. ?? Abbildung verstehe ich nicht ??



Debye-Scherrer-Verfahren

In polykristallinen Festkörpern sind die Mikrokristalle und ihre Netzeben regellos orientiert. Wenn also eine monochromatische Welle auf ein kristallines Pulver trifft, so liefert die Bragg-Bedingung einen Streuwinkel θ gegen die Einfallsrichtung, und für verschiedene Mikrokristalle zeigt der Strahl unter diesem Winkel in verschiedene Richtungen. Man erhält somit ringförmige Interferenzmaxima, die auf einem Film im Inneren eines Zylinders gemessen werden.



Debye-Waller-Faktor

Bisher sind wir davon ausgegangen, dass die Atome eines Gitters periodisch angeordnet sind. Im realen Gitter gibt es aber eine thermische Bewegung um die Ruhelage im Kristall, und sogar bei sehr tiefen Temperaturen sagt die Quantenmechanik eine Nullpunktsenergie voraus. Die Schwingungsperioden ($\simeq 10^{-10} - 10^{-12}s$) sind zwar kurz gegenüber der Beobachtungsdauer, so dass die Atome im zeitlichen Mittel auf ihren Ruhelagen liegen. Aber die genaue Rechnung zeigt, dass die Varianz der Auslenkungen die gebeugte Intensität reduziert. Nach den Gesetzen der statistischen Mechanik ist die Varianz der Auslenkung proportional zur Temperatur T. Damit ändert sich die Beugungs-Intensität um den sogenannten **Debye-Waller-Faktor**

$$DW = \exp\left(-G^2 \frac{k_B T}{3M\omega^2}\right)$$

Dabei schwingt das Atom mit der Frequenz ω um die Ruhelage, ω berücksichtigt also die Rückstellkraft. Der Faktor G^2 berücksichtigt die Orientierung der entsprechenden Gitterebene. Durch die thermische Bewegung wird ein Beugungsreflex nicht verbreitert, sondern seine Intensität nimmt mit zunehmender Temperatur exponenziell ab, und zwar charakteristisch für die jeweilige Netzebene.

2.3.2 Streutheorie

Bisher haben wir nur die einfache Bragg-Bedingung verwendet, um das Beugungsmuster zu verstehen, das durch Interferenz der Röntgenstrahlung an den verschiedenen Scharen von Gitterebenen (hkl) entsteht. Allerdings gibt es einige Fragen, die nicht durch die einfache Gleichung beschrieben werden können, beipielsweise: wie kommt die Intensität der verschiedenen Linien zustande? Was bestimmt die Breite der Beugungspeaks? Warum

gibt es für einige Gitter und Richtungen destruktive Interferenz? Wie kann man den Debye-Waller-Faktor herleiten?

Um diese quantitativen Fragen zu beantworten, benötigen wir die Streutheorie, ein umfangreiches Gebiet der fortgeschrittenen Quantenmechanik. Im Rahmen dieser Vorlesung genügt es aber, die Streutheorie klassisch einzuführen.

Monochromatische Röntgenstrahlen, Neutronen und Elektronen, die auf eine Probe fallen, werden durch ebene Wellen beschrieben:

$$A_p(\vec{r},t) = A_e \mathrm{e}^{\mathrm{i}\vec{k}_e \cdot \vec{r} - \mathrm{i}\omega t}$$

Wir verwenden hier die komplexe Schreibweise, um Phasenbeziehungen (Interferenzen) einfacher berechnen zu können. Die ebene Welle bewegt sich in Richtung des Wellenvektors \vec{k}_e mit der Geschwindigkeit $v = \frac{\omega}{|\vec{k}_e|}$. Ihre Wellenlänge ist $\lambda = \frac{2\pi}{|\vec{k}_e|}$ und ihre Frequenz $f = \frac{1}{T} = \frac{\omega}{2\pi}$. Für Röntgenstrahlen ist v die Lichtgeschwindigkeit (im Vakuum), während für die Teilchen die Energiegleichung $\hbar\omega = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ die Geschwindigkeit bestimmt. Das Betragsquadrat dieser Welle ist ein Maß für die Stärke der einfallenden Strahlung, also für die Intensität:

$$I_p = |A_p(\vec{r}, t)|^2 = |A_e|^2$$

Eine ebene Welle hat somit eine konstante Intensität. Erst bei einer Überlagerung von ebenen Wellen, beispielsweise bei einem Wellenpaket, spielt die Phasenbeziehung zwischen den einzelnen Komponenten eine Rolle und die Intensität der Welle bewegt sich.

Wenn die ebene Welle auf ein Atom trifft, so werden die Elektronen zu Schwingungen angeregt, und ein Bruchteil f der einfallenden Intensität geht über in eine Kugelwelle mit derselben Wellenlänge und Frequenz. Der Wert von f hängt von der Dichte der Elektronen ab und damit von dem jeweiligen chemischen Element und kann nur mithilfe der Quantenmechanik berechnet werden. Die Amplitude dieser Kugelwelle ist proportional zur einfallenden Welle:

$$A_B(\vec{R},t) = fA_p(\vec{r},t)\frac{1}{R}e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} = f\frac{A_e}{R} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_0} e^{i(\vec{k}_e-\vec{k})\cdot\vec{r}} e^{-i\omega t}$$
(2.2)



Wie aus der Abbildung ersichtlich ist, trifft die ebene Welle mit dem Wellenvektor $\vec{k_e}$ auf das Streuzentrum P am Ort \vec{r} und erzeugt dort eine Kugelwelle $e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}}/R$. Am Ort $\vec{R_0} = \vec{r} + \vec{R}$ wird die gestreute Welle gemessen. Dort hat sie die Richtung $\vec{R} ||\vec{k}|$ und die Intensität $|A_B|^2$. Die gestreute Welle hat dieselbe Wellenlänge $k = |\vec{k}| = |\vec{k_e}| = \frac{2\pi}{\lambda}$ und Frequenz ω wie die einfallende.

Die einfallende Welle erzeugt an jedem Atom des Gitters eine Kugelwelle, und sämtliche Kugelwellen überlagern sich zu einem Beugungsmuster. Die Atome liegen an den Orten

$$T_n = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3$$

Die gesamte Amplitude der auslaufenden Welle beträgt somit

$$A_t = Cf \sum_{n_j} e^{i(\vec{k}_e - \vec{k}) \cdot (n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3)}, \quad C = e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_0 - i\omega t}$$
(2.3)

Für den Vektor $\vec{K} = \vec{k}_e - \vec{k}$ liefert diese Summe konstruktive Interferenz, wenn sämtliche exp-Funktionen den Wert eins haben, also für die Bedingung an den Exponenten

$$\vec{K} \cdot \vec{T}_n = 2\pi m$$
, $\vec{K} = \vec{k}_e - \vec{k}$, $m \in \mathbb{Z}$, $n = (n_1, n_2, n_3)$ (2.4)

Welche Menge von Vektoren \vec{K} erfüllt diese Bedingung? Diese Menge bildet wiederum ein Gitter, das sogenannte *reziproke Gitter*. Nicht nur die Streutheorie, sondern auch die Struktur der Gitterschwingungen und der elektronischen Zustände wird mithilfe des reziproken Gitters erklärt, wie wir später noch sehen werden.

2.3.3 Reziprokes Gitter

Jede periodische Funktion kann als eine Summe von Sinus und Kosinus-Funktionen zerlegt werden. Das ist ein wichtiges Theorem der Mathematik, das vielfältige An-

wendungen in den Natur und Ingenieurwissenschaften hat. Diese sogenannte **Fourier**-**Transformation** bildet den Orts- in den reziproken Raum (Impuls- oder auch k-Raum) ab und die zeitlichen Funktionen in das Frequenzspektrum.

Eindimensionale Fourier-Transformation

Die Fourier-Transformation wollen wir zunächst in einer Dimension diskutieren. $\rho(x)$ sei eine periodische Funktion $\rho(x) = \rho(x+t)$. Diese Funktion muss nicht überall stetig sein, sie kann auch Sprungstellen enthalten. Dann gilt folgender mathematischer Satz:

$$\rho(x) = \sum_{n \in \mathbb{Z}} \rho_n \mathrm{e}^{\mathrm{i}\frac{2\pi}{t}n}$$

Wir haben wieder die komplexe Schreibweise gewählt, mit $\rho_{-n} = -(\rho_n)^*$ ist die Summe reell. Die periodische Funktion $\rho(x)$ wird somit in eine unendliche Folge ρ_n von komplexen Zahlen abgebildet. Für n = 1 erhält man die Grundschwingung $\cos(2\pi \frac{x}{t} + \phi)$, und die Summe gibt Beiträge der höheren harmonischen Schwingungen. Die reziproken Gittervektoren sind in diesem Fall die Menge der inversen Längen

$$G_n = \frac{2\pi}{t}n$$

Zum Beispiel erhält man eine Rechteckfunktion durch die Summe

$$f(x) = \frac{4}{\pi}\sin(G_1x) + \frac{4}{3\pi}\sin(G_2x) + \frac{4}{5\pi}\sin(G_3x) + \dots$$





Die Entwicklung nach einem Funktionensystem spielt in der Quantenmechanik eine große Rolle, aber auch in der Mechanik und in der Elektrodynamik haben wir sie kennen gelernt. Die Menge aller Funktionen ist ein Vektorraum, ein so genannter Hilbertraum, und jede Funktion kann nach einem vollständigen orthonormalen Funktionensystem entwickelt werden. Die Entwicklungskoeffizienten werden mit einem Skalarprodukt berechnet¹.

Dreidimensionale Fourier-Transformation

Das Fourier-Theorem gilt auch in drei Dimensionen. $\rho(\vec{r})$ sei eine periodische Funktion im ganzen Raum, beispielsweise die Elektronendichte im Einkristall. ρ sei periodisch bezüglich der Menge aller Translationsvektoren

$$\rho(\vec{r} = \rho(\vec{r} + T), \quad T = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3$$

Analog zur einer Dimension kann die Funktion ρ nach harmonischen Schwingungen entwickelt werden,

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} \rho_{\vec{G}} e^{\mathrm{i}\vec{G}\cdot\vec{r}}$$

¹Skripte der Theoretischen Physik, W. Kinzel

Die Summe läuft nun über einen dreidimensionalen Vektorraum, das *reziproke Gitter*. Aus der Translationsinvarianz folgt

$$\sum_{\vec{G}} \rho_{\vec{G}} e^{\mathbf{i} \vec{G} \cdot \vec{r}} = \sum_{\vec{G}} \rho_{\vec{G}} e^{\mathbf{i} \vec{G} \cdot \vec{r}} e^{\mathbf{i} \vec{G} \cdot \vec{T}}$$

Da diese Gleichung für alle Vektoren gelten muss, muss der letzte Phasenfaktor den Wert 1 haben:

$$\vec{G} \cdot \vec{T} = m \ 2\pi, \quad m \in \mathbb{Z}$$

Im reziproken Raum gibt es eine Basis $\vec{g}_1, \vec{g}_2, \vec{g}_3$, mit der die vorige Gleichung die folgende Form hat

$$\vec{G} \cdot \vec{T} = (h\vec{g}_1 + k\vec{g}_2 + l\vec{g}_3) \cdot (n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3) = m \ 2\pi$$

Diese Gleichung gilt für beliebige ganze Zahlen; deshalb kann sie nur für die folgende Bedingung erfüllt werden:

$$\vec{g}_i \cdot \vec{a}_j = 2\pi \delta_{ij} \tag{2.5}$$

Der reziproke Vektor \vec{g}_1 steht also senkrecht auf den beiden Basisvektoren \vec{a}_2, \vec{a}_3 und hat die Projektion 2π auf \vec{a}_1 . Er muss aber nicht unbedingt parallel zu \vec{a}_1 stehen. Damit erhält man

$$\vec{g}_1 = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)}$$

Der Nenner ist das Volumen V der Einheitszelle, damit gilt

$$\vec{g}_1 = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{V}, \quad \vec{g}_2 = 2\pi \frac{\vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{V}, \quad \vec{g}_3 = 2\pi \frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{V}$$

Damit kann man das reziproke Gitter konstruieren. Bezüglich der primitiven Basis des Kristallgitters findet man

- Reales Gitter (sc) \Rightarrow reziprokes Gitter (sc)
- Reales Gitter (fcc) \Rightarrow reziprokes Gitter (bcc)
- Reales Gitter (bcc) \Rightarrow reziprokes Gitter (fcc)

Das reziproke Gitter hat einige Eigenschaften, die für die Streutheorie wichtig sind:

- Der reziproke Gittervektor $\vec{G}_{hkl} = h\vec{g}_1 + k\vec{g}_2 + l\vec{g}_3$ steht immer senkrecht auf der Ebenenschar mit den Millerindizes (h, k, l).
- Zu jeder Ebenenschar (hkl) mit dem Abstand d_{hkl} benachbarter Ebenen, die alle Gitterpunkte enthält, gibt es reziproke Gittervektoren G, die senkrecht darauf stehen und deren kürzester die Länge $|G| = 2\pi/d_{hkl}$ ist.

Mit den Vektoren des reziproken Gitters können somit die Abstände zwischen den Ebenen berechnet werden, die in die Bragg-Gleichung eingehen.

2.3.4 Struktur- und Atomform-Faktor

Nach diesem Ausflug in die Fourier-Transformation und das reziproke Gitter wollen wir zur Streutheorie zurückkehren. Zunächst wollen wir die Bragg-Bedingung 2.1 unter Berücksichtigung der Laue-Gleichungen noch einmal herleiten.

Laue-Gleichung

Wir haben gesehen, dass die Menge aller Vektoren $\vec{K} = \vec{k}_e - \vec{k}$, die die Gleichung 2.4 erfüllen und damit zur konstruktiver Interferenz beitragen, gerade die Vektoren \vec{G} des reziproken Gitters sind,

$$\vec{K} = \vec{k}_e - \vec{k} = \vec{G} \tag{2.6}$$

Die Differenz der Wellenvektoren des einfallenden und auslaufenden Strahls muss also mit einem Vektor des reziproken Gitters übereinstimmen, um ein Signal zu messen. Dabei ändert sich die Wellenlänge nicht, $|\vec{k}_e| = |\vec{k}|$ (elastische Streuung). Wie man aus der folgenden Skizze sieht, liefert diese Gleichung die Bragg-Bedingung 2.1. Die Gleichung 2.6 liefert ebenfalls das Interferenzmuster des Laue-Verfahrens. Mit der Gleichung 2.5 erhalten wir die drei Laue-Bedingungen für konstruktive Interferenz stimmt das?

$$\vec{g}_i \cdot \vec{a}_j = 2\pi \delta_{ij} \tag{2.7}$$

Herleitung durch Anwendung der Grundlagen-Streutheorie



gebnis: Bragg-Gleichung ist jetzt hergeleitet aus Grundlagen-Streutheori ohne Voraussetzung der Reflexion an Netzebenen

Stukturfaktor

Bisher haben wir den Fall betrachtet, bei dem alle Atome gleichartig sind und auf den Positionen \vec{T} der Gitter-Translation sitzen. Wenn allerdings mehrere Atome in der Einheitszelle gibt, so liefern die Gleichungen (2.2,2.3) auch Interferenzen innerhalb der Einheitszelle. Außerdem hat jede Atomsorte j eine unterschiedliche Stärke f_j der Streuung.

Um die Rechnung zu vereinfachen, wählen wir eine kubische Einheitszelle, bei der die reziproken Gittervektoren parallel zu den Einheitsvektoren stehen, $\vec{a}_i || \vec{g}_i$. Die Atome sollen an folgenden Plätzen stehen, wobei die x, y, z < 1 sein soll.

$$\vec{r} = \vec{T}_n + x_j \vec{a}_1 + y_j \vec{a}_2 + z_j \vec{a}_2$$

Damit werden die Gleichungen erweitert zur totalen Streuamplitude

$$A_t = C \sum_j f_j e^{i(\vec{k}_e - \vec{k}) \cdot (x_j \vec{a}_1 + y_j \vec{a}_2 + z_j \vec{a}_3)} \sum_n e^{i(\vec{k}_e - \vec{k}) \cdot (n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3)}, \quad C = e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_0 - i\omega t}$$

Die erste Summe bestimmt die Interferenz innerhalb der Einheitszelle, sie wird Streuamplitude oder *Strukturfaktor* genannt. Die Stärke f_j der Streuung wird *atomarer Formfaktor* genannt. Die zweite Summe ist der *Gitter-Faktor*, den wir schon bei der vorigen Diskussion kennengelernt haben. Man sieht somit nur Reflexe, die die Gleichung

2.6 erfüllen, $\vec{K} = \vec{k}_e - \vec{k} = \vec{G}$. Aber zusätzlich können sich diese Reflexe durch Interferenz innerhalb der Einheitszelle schwächen oder sogar auslöschen.

Das wollen wir am bcc-Gitter untersuchen. Wir betrachten nur eine Atomsorte. Die Einheitszelle enthält nur zwei Atome an den Orten

$$(x,y,z) = (0,0,0), \quad (x,y,z) = (\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2})$$

Mit den Gleichungen

$$\vec{G} = h\vec{g}_1 + k\vec{g}_2 + l\vec{g}_3. \quad \vec{g}_i \cdot \vec{a}_k = 2\pi\delta_{ik}$$

erhält man den Strukturfaktor

$$S_{hkl} = f\left(1 + \mathrm{e}^{\mathrm{i}\pi(h+k+l)}\right)$$

Wenn die Summe h + k + l eine ungerade Zahl ist, so hat die exp-Funktion den Wert -1 und der (hkl)-Reflex wird ausgelöscht. Wie in der folgenden Skizze (nicht) zu sehen ist, bilden benachbarte Netzebenen beim (100)-Reflex destruktive und beim (200)-Reflex konstruktive Interferenz.



Das gilt aber nur für gleichartige Atome, wie beispielsweise beim Na-Einkristall. Beim CsCl-Kristall dagegen, haben Caesium und Chlor unterschiedliche atomare Formfaktoren f_j , deshalb sieht man in der Abbildung 2.3 auch einen (100)-Reflex.

Einfluss der Kristallqualität



2.4 Bindungsverhältnisse in Kristallen

Im Kapitel 1.1 haben wir die chemische Bindung von Molekülen kennengelernt: die Ionen- und die kovalente Bindung. Das waren zwei Grenzfälle der realen chemischen Bindung. Atomen mit unterschiedlicher Elektronegativität, beispielsweise Natrium und Chlor, bilden Ionen, die sich gegenseitig anziehen. Gleichartige Atome dagegen teilen sich Elektronen und binden kovalent. Bei Kohlenstoffringen haben wir sogar die Bindung durch delokalisierte Elektronen erwähnt, zusätzlich zu den lokalisierten kovalenten Bindungen. Weiterhin gibt es noch schwache Bindungen, die Van-der-Waals-Bindung und die Wasserstoff-Brückenbindung, die wir bisher nicht diskutiert haben.

Diese Arten von Bindungen gibt es auch im Festkörper. Hier sind die wichtigsten Wechselwirkungen, die bei tiefen Temperaturen zu stabilen Kristallstrukturen führen:

• Ionenkristalle

Wenn Natrium ein Elektron abgibt und Chlor eins aufnimmt, so haben die beiden

Ionen stabile abgeschlossene Schalen

Na⁺
$$(1s^2, 2s^2, 2p^6)$$
, **Cl**⁻ $(1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6)$

Die unterschiedlichen Ladungen der beiden Ionen führen zu starker elektrostatischer Anziehung. Nur das quantenmechanische Pauli-Verbot verhindert, dass die Ionen sich zu nahe kommen können. Das gleiche geschieht beim Kristall. Unterschiedliche Ionen bilden Nachbarn, die sich gegenseitig anziehen. Allerdings kommen nun noch die abstoßenden elektrostatischen Kräfte zwischen entfernten gleichartigen Ionen hinzu. Eine genaue Analyse, bei der die Ionenradien mit berücksichtigt werden, liefert die beiden Gittertypen NaCl und CsCl, die wir schon vorher im Abschnitt 2.2 besprochen haben.

• Kovalente Bindung

Auf der äußeren Schale von Kohlenstoff gibt es einen s-Zustand und drei p-Zustände, die bei einer Bindung zu vier keulenartigen Zuständen übergehen (sp³-Hybridisierung). Bei der kovalente Bindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen wird aus den beiden überlappenden Keulen ein bindender elektronischer Zustand gebildet, der von einem Elektronenpaar mit entgegengesetztem Spin besetzt wird. So kann sich ein Gitter aus Kohlenstoffatomen mit gerichteten Bindungen bilden, das schon besprochene Diamantgitter. Auch bei Silizium und Germanium liefert dieser Mechanismus dieselbe Gitterstruktur.

Ebenso wie bei den Ionenkristallen entsteht so eine starke Bindung von von einigen Elektronenvolt pro Atom. Durch die gerichtete Bindung ist die Raumfüllung mit 34% allerdings geringer als bei der dichtesten Kugelpackung mit 74%.

• Metallische Bindung

Kristalline Bindung kann auch durch Elektronen entstehen, die nicht mehr an den Atomen lokalisiert sind. Das ist bei Metallen der Fall. Jedes Atom hat innere Elektronen, die fest an das Atom gebunden sind, die sogenannten *Valenzelektronen*. Aber ein oder zwei äußere s- und p-Elektronen können an einen *Elektronensee* abgegeben werden. Nach den Gesetzen der Quantenmechanik ist der Zustand jedes Elektrons eine Welle, die sich durch den gesamten Kristall erstreckt. Die Wechselwirkung des Elektronensees mit den positiven Ionenrümpfen (Kern plus Valenzelektronen) führt zur Kristallbildung, je nach Atomsorte zu bcc, fcc oder hcp-Gittern.

Bei den Übergangsmetallen entstehen zusätzlich zum Elektronensee starke kovalente Bindungen durch d-Elektronen der Ionenrümpfe. Die Bindung Energie der d-Metalle ist doppelt bis dreimal so hoch wie die Bindungsenergie der sp-Metalle. Außerdem gibt es bei Metallen interessante physikalische Eigenschaften: Magnetismus durch die Ausrichtung der magnetischen Momente der unvollständig gefüllten

d-Zustände (Fe, Co, Ni) und farbige Metalle durch Anregung der d-Zustände (Cu, Au).

Wie wir noch sehen werden, ist die Energie der delokalisierten Elektronen auf *Energiebänder* beschränkt. Der Elektronensee ist recht beweglich, deshalb entsteht beim Anlegen eines elektrischen Feldes ein Strom.

• Van-der-Waals-Bindung

Edelgase haben abgeschlossene elektronische Schalen, deshalb können die äußeren Elektronen keine starke Bindung erzeugen. Dennoch gibt es eine schwache Bindung, die sogenannte *Van-der-Waals-Wechselwirkung*, die bei tiefen Temperaturen Kristalle aus Ne, Ar, Kr und Xe bildet.

Wenn sich zwei Edelgas-Atome nähern, so verformen sich ihre Elektronenhüllen und bei jedem Atom entsteht ein elektrisches Dipolmoment \vec{p} . Das elektrische Feld \vec{E}_A eines Dipols \vec{p}_A nimmt proportional zu $1/r^3$ zum Abstandes r ab². Beim zweiten Dipol erzeugt es ein Dipolmoment \vec{p}_B , das proportional zum elektrischen Feld \vec{E}_A ist. Insgesamt liefert diese Abschätzung eine Energie $\vec{p}_B \cdot \vec{E}_A$ proportional zu $1/r^6$.

Diese Abschätzung wird im sogenannten *Lennard-Jones-Potenzial* berücksichtigt:

$$U(R) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{R}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{R}\right)^6 \right]$$

 σ und ε sind Parameter, die experimentell aus der Gasphase bestimmt werden können. Der erste Term berücksichtigt die Abstoßung der Atome durch das Pauli-Verbot, und der zweite ist die Dipol-Dipol-Energie.

Für jeden Gittertyp muss diese Energie über sämtliche Paare von Atomen summiert werden

$$U_g(R) = \frac{N}{4} \varepsilon \sum_{i < j} \left[\left(\frac{\sigma}{R_{ij}}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{R_{ij}}\right)^6 \right]$$

Das Minimum diese Funktion liefert den Gitterabstand R_0 . Die genaue Rechnung zeigt, dass das fcc-Gitter die niedrigste Energie liefert, mit $R_0 = 1.09\sigma$ und $\frac{U_g}{N} = -8.30\varepsilon$. Wie in der folgenden Tabelle zu sehen ist, stimmt das sehr gut mit Xenon über ein, während bei den leichteren Edelgasen quantenmechanische Korrekturen hinzukommen. Beim Helium verhindert die Ruheenergie sogar die Kristallbildung. Bei allen Edelgasen ist die Bindungsenergie viel geringer als die thermische Energie bei Zimmertemperatur, $k_BT \simeq 250$ meV.

²Kinzel, Skripte der Theoretischen Physik

	Ne	Ar	Kr	Хе
R ₀ /σ	1,14	1,11	1,10	1,09
E _B (meV/ Atom)	20	80	116	160
QM-Korrektur (%)	28	10	6	4
Schmelzpunkt (K)	24	84	117	161

• Wasserstoffbrücken-Bindung

Das Wassermolekül besitzt zwei starke kovalente Bindungen zwischen dem Sauerstoff und den beiden Wasserstoffatomen. Allerdings ist die Elektronendichte zum Sauerstoff hin etwas verschoben, so dass der Sauerstoff negativ und das Wasserstoff Atom positiv geladen sind. Deshalb wird das Wasserstoff-Atom eines zweiten Moleküls vom Sauerstoff angezogen, es entsteht eine Wasserstoffbrücke zwischen den beiden Sauerstoffatomen. Die eine Seite der Brücke ist eine starke kovalente Bindung und die andere Seite eine schwache ionische Bindung.

Beim Wasser bestimmt diese Bindung die Struktur von Eis, Und sie ist verantwortlich für das an normale dichte Minimum von flüssigem Wasser bei 4 Grad Celsius. Die Wasserstoffbrückenbindung spielt ebenso eine wichtige Rolle bei Verkettung von der Kohlenwasserstoffmolekülen, bei der Polymerisation und auch bei Biomolekülen wie der DNA.

Wasser und Eis



Hier ist eine Zusammenfassung der Bindungen im Festkörper:

Bindungsart	V-d-Waals	lonen	kovalent	Metall	H-Brücke
Bindungs- Energie (eV)	0,02…0,2	1 … 8	1 … 8	(s,p) ≤ 13 (mit d-El. ≤ 8)	0,1
eff. Atomabst. /Ionenradius	.=Einzelatom	groß (A ⁻) klein (K+)	mittel	erhöht	
Material-Härte	e weich	rel.hart spröde	hart	weich (sp-B) hart (d-Bind.)	weich
Strukturen	fcc	NaCl CsCl	Diamant Zinkblende Wurtzit	bcc hcp fcc	abh. von Molekülform
Beispiele	Ar, Kr	NaCl, CsCl	C, Si, GaAs ZnSe	Na, Al W, Ni, Au	Eis, DNA

2.5 Gitterdynamik: Phononen

Bisher haben wir nur Kristalle betrachtet, deren Atome in der Ruhelage liegen, d.h. am Minimum der Gesamtenergie U(R) als Funktion des Gitterabstandes R. Aber ebenso wie bei Molekülen schwingen die Atome um ihre Ruhelage, entweder durch die thermische Bewegung oder durch gezielte Anregungen im Experiment. Bei kleinen Auslenkungen des zweiatomigen Moleküls haben wir gesehen, dass die Schwingung durch einen quantenmechanischen harmonischen Oszillator beschrieben wird. Die diskreten Anregungen dieses Oszillators werden **Phononen** genannt. Beim Festkörper mit N Atomen erhalten wir nicht nur einen einzelnen harmonischen Oszillator, sondern 3N viele, und jeder Oszillator kann mit einer Anzahl von Phononen besetzt werden³.

Die Gitterschwingungen bestimmen viele Eigenschaften des Festkörpers:

- Spezifische Wärme (Energieinhalt der Schwingungen)
- Thermische Ausdehnung (anharmonisches Potenzial U(R)
- Wärmeleitfähigkeit (Ausbreitung der thermischen Schwingungswellen)
- Schallausbreitung und elastische Wellen

³Kinzel, Skripte der Theoretischen Physik

• Optische Eigenschaften im Infrarotbereich

Wie in der Molekülphysik können wir die Bewegung der Atome von den Elektronen trennen (Born-Oppenheimer-Näherung). Die Atome spüren somit eine potenzielle Energie, die von sämtlichen Positionen der Atome abhängt. Bei kleinen Auslenkungen um die Ruhelage erhalten wir lineare Rückstellkräfte. Pro Atom gibt es drei unabhängige Auslenkungen in jede der drei Richtungen, nach den Newton-Gesetzen erhalten wir somit 3N gewöhnliche Differenzialgleichungen, die miteinander gekoppelt sind. Und das im Grenzwert $N \to \infty$!. Wie kann man dieses System von Differenzialgleichungen lösen? Das wollen wir an einem eindimensionalen Beispiel demonstrieren.

2.5.1 Lineare Kette mit einatomiger Basis

Lineare Differenzialgleichungen werden mit einem Exponenzialansatz gelöst. Damit erhält man spezielle Lösungen, deren Überlagerung die allgemeine Lösung liefert⁴.

Bei der Kette gibt es zwei Arten der Auslenkungen: die Atome schwingen in Richtung der Kette (*longitudinale Welle*) oder senkrecht dazu (*transversale Welle*). Bei der transversalen Welle gibt es zwei unabhängige Richtungen der Auslenkung.



Die Newtonsche Bewegungsgleichung lautet:

$$m\frac{d^2}{dt^2}u_s(t) = C(u_{s+1} - u_s) + C(u_{s-1} - u_s) = C(u_{s+1} + u_s - 1 - 2u_s)$$

Dabei haben wir lineare Rückstellkräfte nur zwischen den nächsten Nachbarn berücksichtigt, die durch eine Kraftkonstante C bestimmt werden. Wie bei den Molekülen wird C durch die elektronische Energie bestimmt. Die longitudinalen Wellen haben eine andere Kraftkonstante als die transversalen.

⁴Kinzel, Skripte der Theoretischen Physik
Dieses System von Differenzialgleichungen lösen wir mit einen Exponenzialansatz, einer ebenen Welle:

$$u_s(t) = u_0 \mathrm{e}^{\mathrm{i}kx_s - \mathrm{i}\omega t}$$

Bei einer Kette mit dem Gitterabstand a gilt $x_s = sa$. Damit erhalten wir

$$-m\omega^2 e^{ikas} = C e^{ikas} [e^{ika} + e^{-ika} - 2]$$

Dabei haben wir den gemeinsamen Faktor $u_0 e^{-i\omega t}$ schon gekürzt. Mit der Relation $e^{ika} + e^{-ika} - 2 = 2\cos(ka) - 2 = -4\sin^2(\frac{ka}{2})$ wird diese Gleichung noch einfacher, und aus dem unendlichen System von Differenzialgleichungen erhalten wir nur die einzige algebraische Gleichung

$$\omega^2 = \frac{4C}{m}\sin^2(\frac{ka}{2})$$

Die Frequenz hängt somit vom Wellenvektor k bzw. der Wellenlänge $\lambda = 2\pi/k$ ab, und wir erhalten die **Dispersionsrelation der Gitterschwingungen (Phononen)**

$$\omega(k) = \sqrt{\frac{4C}{m}} |\sin(\frac{ka}{2})|$$

Beim zweiatomigen Molekül haben wir nur eine einzelne Frequenz erhalten, beim Festkörper dagegen erhalten wir ein ganzes Band von Frequenzen, hier zwischen $0 \le \omega \le \sqrt{\frac{4C}{m}}$.

Nicht alle Werte des Wellenvektors k sind physikalisch sinnvoll, denn wenn wir ein Vielfaches von $2\pi/a$ zu k addieren, erhalten wir dieselben Auslenkungen:

$$u_s(0) = u_0 e^{i(k + \frac{2\pi}{a})as} = u_0 e^{ikas} e^{i2\pi s} = u_0 e^{ikas} = u_s(0)$$

Deshalb ist es sinnvoll, das k-Intervall auf die Werte $k \in \left[-\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}\right]$ zu beschränken. Dieses Intervall wird *erste Brillouin-Zone* genannt. In einer Dimension ist die Brillouin-Zone ein Intervall, für dreidimensionale Gitter erhält man kompliziertere Strukturen.



Im Grenzfall $k \to 0, \lambda \to \infty$ erhält man eine Verschiebung des gesamten Gitters, das kostet keine Energie und deshalb gilt $\omega \to 0$. Im Grenzfall $k = \pi/a$ sind die beiden Wellenvektoren $\pm \pi/a$ identisch, und eine Überlagerung gibt eine stehende Welle. Dabei schwingen benachbarte Paare gegeneinander, das liefert eine hohe Frequenz und eine hohe Energie.

Gruppengeschwindigkeit

Die allgemeine Lösung der Wellengleichung ist eine Überlagerung der speziellen Lösungen k, ω , ein sogenanntes Wellenpaket. Die Geschwindigkeit dieses Wellenpaketes ist die **Gruppengeschwindigkeit**⁵.

$$v_g = \frac{d\omega}{dk} = \sqrt{\frac{Ca^2}{m}}\cos(\frac{ka}{2})$$

Dabei wird die Ableitung am Maximum der Verteilung der Wellenvektoren gebildet. Die Gruppengeschwindigkeit ist die Geschwindigkeit des Wellenpaketes und damit die Geschwindigkeit des Energietransportes. Im langweiligen Grenzfall gilt somit

$$\omega \simeq v_g k, \quad v_g = \sqrt{\frac{C}{m}} a, \quad \lambda \to \infty$$

In diesem Grenzfall erhalten wir eine lineare Dispersionsrelation, so wie wir sie auch bei elektromagnetischen Wellen kennengelernt haben. Die Wellen spüren nicht mehr die

⁵Kinzel, Skripte der Theoretischen Physik

diskrete Struktur des Gitters, sondern wir würden diese Relation auch aus einer Elastizitätstheorie erhalten, aus der Kontinuumsmechanik. v_g ist die Schallgeschwindigkeit, ein typischer Wert ist $v_g \simeq 5000$ m/s.

Am Rand der Brillouin-Zone dagegen erhalten wir $v_g = 0$. Wie schon erwähnt, gibt die Identität $k = \pm \frac{\pi}{a}$ eine stehende Welle.

2.5.2 Lineare Kette mit zweiatomiger Basis

Die Basiszelle eines Kristalls bestimmt die periodische Anordnung der Atome. Die Zelle kann auch mehrere Atomsorten enthalten. Das wollen wir wieder bei der linearen Kette untersuchen, bei der zwei Massen m und M abwechselnd angeordnet sind und nur die Nachbarn mit einer Kraftkonstanten C wechselwirken.



Für jede Atomsorte erhalten wir einen Satz von Bewegungsgleichungen für die entsprechenden Auslenkungen u_{2s}, v_{2s+1} :

$$m\frac{d^2}{dt^2}u_{2s}(t) = C(v_{2s+1} + v_{2s-1} - 2u_{2s})$$
$$M\frac{d^2}{dt^2}v_{2s+1}(t) = C(u_{2s+2} + u_{2s} - 2v_{2s+1})$$

Zur Lösung benötigen wir nun einen zweidimensionalen Expotenzial-Ansatz 6 :

$$\binom{u_{2s}}{v_{2s+1}}(t) = \binom{u_0}{v_0 \mathrm{e}^{\mathrm{i}\frac{ka}{2}}} \mathrm{e}^{\mathrm{i}kas - \mathrm{i}\omega t}$$

⁶Kinzel, Skripte der Theoretischen Physik

Dieser Ansatz liefert das lineare Gleichungssystem

$$\begin{pmatrix} 2C - \omega^2 m & -2C\cos(\frac{ka}{2}) \\ -2C\cos(\frac{ka}{2}) & 2C - \omega^2 M \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u_0 \\ v_0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

Wir haben somit wieder unendlich viele Differenzialgleichungen durch eine einzige algebraische Gleichung ersetzt. Denn wenn wir die Determinante dieser Matrix auf den Wert setzen, so erhalten wir eine quadratische Gleichung für die unbekannte ω^2 mit den beiden Lösungen

$$\omega_{\pm}^{2} = C \left[\frac{1}{m} + \frac{1}{M} \pm \sqrt{\left(\frac{1}{m} + \frac{1}{M}\right)^{2} - \frac{4}{mM} \sin^{2}(\frac{ka}{2})} \right]$$

Die höhere Frequenz ω_+ wird **optischer Zweig** genannt, da sie optisch anregbar ist. Die geringere Frequenz ω_- ist der **akustische Zweig**, denn diese Dispersion liefert für große Wellenlängen wie vorher die Schallgeschwindigkeit (lineare Dispersion für $k \rightarrow$ 0). Wie bei der einatomigen Basis gibt es die Auslenkungen in Richtungen der Kette (longitudinal) und senkrecht dazu (transversal), jeweils für beide Zweige.

Im langweiligen Grenzfall $k \to 0$ erhalten wir

$$\omega_{+} = \sqrt{2C\left(\frac{1}{m} + \frac{1}{M}\right)}$$
$$\omega_{-} \simeq ka\sqrt{\frac{C}{2(m+M)}}$$

Im optischen Zweig schwingen die beiden Atomsorten gegeneinander, das liefert die höchste Frequenz. Da sich benachbarte Atome sehr nahe kommen, verschieben sich die

Elektronenhüllen, und es bildet sich ein Dipolmoment, das optisch angeregt werden kann. Im akustischen Zweig dagegen bewegen sich die beiden Atomsorten in die gleiche Richtung. Es entstehen Schallwellen, die nicht elektromagnetisch angeregt werden können. Für kürzere Wellenlängen skizziert die folgende Grafik die Art der Schwingungen.



2.5.3 Dreidimensionale Schwingungen

Im dreidimensionalen Gitter sind die Lösungen der entsprechenden Newton-Gleichungen ebenfalls ebene Wellen. Allerdings ist nun der Wellenvektor ein dreidimensionaler Vektor \vec{k} , und die Frequenzen $\omega(\vec{k})$ hängen von der Richtung und dem Betrag von \vec{k} ab. Welche Werte kann dieser Wellenvektor annehmen und welche Zweige gibt es im Kristall?

Addiert man zum Wellenvektor \vec{k} einen Vektor \vec{G} des reziproken Gitters, so erhält man dieselben Auslenkungen der Welle, genauso wie in einer Dimension. Deshalb erhält man in drei Dimensionen ebenfalls eine Brillouin-Zone, die allerdings nun eine kompliziertere Struktur hat. Die folgende Abbildung zeigt die Brilloun-Zone des fcc-Gitters von Silizium:



Im Gitter kann jedes Atom in drei unabhängige Richtungen (x, y, z) um die Ruhelage schwingen. Deshalb gibt es dort drei akustische Zweige. Wenn die Einheitszelle N Atome enthält, so gibt es innerhalb der Zelle 3N viele Schwingungsmoden. 3 davon bilden akustische, und 3N - 3 optische Zweige. Wie bei der Kette unterscheiden sich die drei akustischen Zweige in einen longitudinalen und zwei transversale. Auch bei den optischen Zweigen gibt es doppelt so viele transversale wie longitudinale. Für GaAs (N=2) erhalten wir somit die sechs Zweige LA, 2TA, LO, 2TO, und für CaF₂ (N=3) die 9 Zweige LA, 2TA, 2LO, 4TO.

Die Dispersionsrelationen $\omega(\vec{k})$ dieser Zweige durch einen speziellen Weg $\vec{k}(\zeta)$ innerhalb der Brillouin-Zone dargestellt. Hier ist das Beispiel von Silizium:



Beim Silizium berühren sich die longitudinalen optischen und akustischen Zweige am Rand der Brillouin-Zone, bei mehratomingen Kristallen gibt es je nach Massenverhältnis eine Lücke.

Solche Dispersionsrelationen werden mit folgenden Messmethoden bestimmt

- Ineleastische Neutronenstreuung
- Infrarot Absorption
- Inelastische Lichtstreuung (Raman)

2.5.4 Phononen

Jede Welle der Gitterauslenkung hat eine Amplitude, deren Dynamik durch die Gesetze des harmonischen Oszillators bestimmt wird⁷. Nach der klassischen Mechanik ist

⁷Kinzel, Skripte der Theoretischen Physik

die Energie dieser Welle proportional zum Quadrat der Amplitude. Jedoch nach den Gesetzen der Quantenmechanik ist die Energie dieser Welle quantisiert:

$$E = \hbar \omega \left(n + \frac{1}{2} \right), \quad n = 0, 1, 2, 3, \dots$$

Welle und Teilchen sind unterschiedliche Eigenschaften eines quantenmechanischen Zustandes, deshalb kann eine Welle auch einen als eine Menge von n Phononen mit der Energie $\hbar\omega$ betrachtet werden. Optische Phononen haben eine Energie von 10-100meV, ihre Frequenzen sind somit im Bereich einigen 10 Terahertz.

Eine elektromagnetische Welle $(\omega', \vec{k'})$ kann nur dann von der Auslenkungswelle (ω, \vec{k}) absorbiert werden, wenn ihre Frequenz und ihre Phase mit allen Auslenkungen der Atome übereinstimmt. Im Phononenbild wird ein Phonon mit der Energie $\hbar\omega$ und einem (Quasi-)Impuls $\hbar \vec{k}$ erzeugt:

- Energieerhaltung: $\hbar\omega' = \hbar\omega$
- Impulserhaltung: $\hbar \vec{k}' = \hbar \vec{k} + \hbar \vec{G}$

Wie bei den Lichtteilchen, den Photonen, und einem freien Quantenteilchen kann einem Photon ein Impuls $\hbar \vec{k}$ zugeordnet werden, allerdings nur bis auf eine Verschiebung durch einen reziproken Gittervektor \vec{G} .

Gibt eine Licht- Röntgen oder Neutronenwelle nur einen Teil ihrer Energie und ihres Impulses an das Gitter ab, so gelten Energie- und Impulserhaltung analog. Seien (ω_e, \vec{k}_e) die einlaufende und (ω_a, \vec{k}_a) die auslaufende Welle und (ω, \vec{k}) das erzeugte Phonon, so gilt

- Energieerhaltung: $\hbar\omega_e \hbar\omega_a = \hbar\omega$
- Impulserhaltung: $\hbar \vec{k}_e \hbar \vec{k}_a = \hbar \vec{k} + \hbar \vec{G}$

Für elastische Streuung liefern diese Gleichungen die bekannte Laue-Bedingung 2.6.

2.5.5 Spezifische Wärme

Wieviel Energie enthalten Gitterschwingungen bei einer bestimmten Temperatur T? In einem Kristall können die Gitterschwingungen als ein Gas von Phononen betrachtet werden, das sich im thermischen Gleichgewicht bei einer Temperatur T befindet. Deshalb können wir die Gesetze der *statistischen Mechanik* anwenden.

Bei hohen Temperaturen benötigen wir gar kein Phononenbild, sondern können den *Gleichverteilungssatz der statistischen Mechanik* anwenden, Nachdem jeder Freiheitsgrad der Mechanik die mittlere Energie $E = \frac{1}{2}k_BT$ hat. Ein Gitter mit N Atomen pro Mol wird durch 3N harmonischer Oszillatoren beschrieben. Jeder Oszillator hat einen Freiheitsgrad für die kinetische und einen für die potenzielle Energie. Somit ist die Gesamtenergie U und die dazugehörige spezifische Wärme C_V bei konstantem Volumen

$$U = 3Nk_BT, \quad C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = 3Nk_B = 25\frac{J}{Mol K}$$
 (2.8)

Das ist das Gesetz von **Dulong-Petit**. Die spezifische Wärme hängt somit weder vom Material noch von der Temperatur ab. Das ist allerdings nur für sehr hohe Temperaturen richtig, beim Diamant etwa oberhalb von 700 K. Bei tiefen Temperaturen dagegen spielt die Quantenmechanik eine Rolle. Im Grenzfall $T \to 0$ findet man für ein Isolator $C_V \propto T^3$, während beim Metall noch die spezifische Wärme des Elektronengases $C_V \propto T$ hinzu kommt. Bei der Anteile werden wir in dieser Vorlesung herleiten, doch zunächst zu den Gitterschwingungen, den Phononen.

Jede Welle der Gitterschwingungen kann durch n Phononen besetzt werden, jedes Phonon hat die Energie $\hbar\omega(n+1/2)$. Die statistische Mechanik postuliert die Wahrscheinlichkeit p_n , die Quantenzahl n in der Mode (\vec{k}, ω) vorkommt:

$$p_n = \frac{1}{Z} e^{-\frac{\hbar\omega n}{k_B T}}, \quad Z = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{\hbar\omega n}{k_B T}}$$

Das ist die **Boltzmann-Verteilung** der statistischen Mechanik, die auch für Quantensysteme gültig ist, und mit der man sämtliche Eigenschaften eines Systems im thermischen Gleichgewicht berechnen kann⁸. Dabei haben wir die Nullpunktsenergie weggelassen, da sie sich in p_n herauskürzt.

Wie groß ist die mittlere Anzahl $\langle n \rangle$ der Phononen in jeder Mode (\vec{k}, ω) ? Dazu müssen wir folgenden Mittelwert berechnen

$$\sum_{n=0}^{\infty} np_n$$

Mithilfe der geometrischen Reihe und einige Rechentricks⁹ erhält man die *Planckverteilung*

$$\langle n \rangle = \frac{1}{\mathrm{e}^{\frac{\hbar\omega}{k_BT}} - 1}$$

⁸Kinzel, Skripte der Theoretischen Physik

⁹Kinzel, Skripte der Theoretischen Physik

Jede Schwingungsmode enthält somit die mittlere Energie $E_{\vec{k}} = \hbar \omega \langle n \rangle$. Max Planck hat diese Verteilung für Photonen berechnet und damit das Spektrum der elektromagnetischen Strahlung im thermischen Gleichgewicht (Schwarzkörper-Strahlung) erklärt.

Um die gesamte Energie U der Schwingungen zu berechnen, müssen wir noch über alle möglichen Moden (\vec{k}, ω) summieren. Die Frequenz $\omega(\vec{k})$ hängt vom Wellenvektor \vec{k} ab, somit müssen wir über den gesamten \vec{k} -Raum summieren. Im Gegensatz zu den Photonen gibt es jedoch nicht unendlich viele Moden sondern nur 3N viele.

$$U = \sum_{\vec{k}} \frac{\hbar\omega}{\mathrm{e}^{\frac{\hbar\omega}{k_BT}} - 1}$$

Die thermische Besetzung $\langle n \rangle$ hängt nur von der Frequenz ω ab. Somit können wir die Summe über die Wellenvektoren durch ein Integral über die Frequenzen berechnen, wenn wir wissen, wie viele Wellenvektoren in einem Frequenzintervall liegen. Diese Anzahl ist durch die **Zustandsdichte** $D(\omega)$ gegeben: $D(\omega)d\omega$ ist die Anzahl der Wellenvektoren in einem kleinen Intervall $[\omega, \omega + d\omega]$. Damit erhalten wir

$$U = \int D(\omega) \frac{\hbar\omega}{\mathrm{e}^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1} \, d\omega \tag{2.9}$$

Die Zustandsdichte $D(\omega)$ erhält man aus der Dispersionsrelation $\omega(\vec{k})$, die je nach Material sehr kompliziert sein kann. Je flacher $\omega(\vec{k})$ ist desto größer ist die Zustandsdichte. In der folgenden Abbildung ist die Zustandsdichte von Silizium gezeigt.



Wir wollen hier allerdings nicht die spezifische Wärme für gewisse Kristalle berechnen, sondern verstehen. Deshalb wollen wir einige Näherungen untersuchen.

Einstein-Modell

Albert Einstein hat den Fall untersucht, bei dem alle 3N Schwingungsmoden eines Mols dieselbe Frequenz ω_0 haben. Die Zustandsdichte ist also eine Delta-Funktion, $D(\omega) = \delta(\omega - \omega_0)$. Damit wird die Gleichung 2.9 zu

$$U = 3N \frac{\hbar\omega_0}{\mathrm{e}^{\frac{\hbar\omega_0}{k_BT}} - 1}, \quad C_V = \frac{dU}{dT} = 3N\hbar\omega_0 \frac{\mathrm{e}^{\frac{\hbar\omega_0}{k_BT}}}{(\mathrm{e}^{\frac{\hbar\omega_0}{k_BT}} - 1)^2} \frac{\hbar\omega_0}{k_B} = 3Nk_B (\frac{\Theta_E}{T})^2 \frac{\mathrm{e}^{\frac{\Theta_E}{T}}}{(\mathrm{e}^{\frac{\Theta_E}{T}} - 1)^2}$$

Ist die Einstein Temperatur $\Theta_E = \hbar \omega_0 / k_B$ ein Parameter, der an die experimentellen Daten gefittet werden kann. Das folgende Beispiel der spezifischen Wärme von Diamant zeigt, dass diese Näherung überraschend gut ist.



Bei hohen Temperaturen $T \gg \Theta_E$ erhalten wir mit $e^{\frac{\Theta_E}{T}} - 1 \simeq \frac{\Theta_E}{T}$ das klassische Ergebnis von Dulong-Petit, Gl. 2.8

$$C_V = 3Nk_B = 3R$$

Bei sehr tiefen Temperaturen erhalten wir dagegen

$$C_V \propto \frac{1}{T^2} \mathrm{e}^{-\frac{\Theta_E}{T}}$$

Die Schwingungsenergie $\hbar\omega_0$ wird durch thermische Anregung bei tiefen Temperaturen nur sehr schwach besetzt. Das stimmt allerdings nicht mit dem Experiment über ein, denn in den akustischen Zweigen gibt es ja Frequenzen bis hin zu $\omega = 0$. Deswegen müssen wir auch die Zustandsdichte bei diesen niedrigen Frequenzen berücksichtigen.

Debye-Modell

Im Debye-Modell ignorieren wir die spezielle Gitterstruktur und nehmen an, dass die 3N vielen Wellenvektoren \vec{k} gleichmäßig innerhalb einer Kugel im \vec{k} -Raum verteilt sind. Dieselbe Annahme werden wir übrigens später bei den Leitungselektronen machen. Außerdem berücksichtigen wir nur akustische Phononen $\omega = v_s k$ mit der Schallgeschwindigkeit v_s .

Wie viele \vec{k} -Vektoren gibt es innerhalb einer Schale im k-Raum? Wegen des großen Volumens sind die \vec{k} -Vektoren so dicht angeordnet, dass wir eine gleichmäßige kontinuierliche Verteilung verwenden können. In einer Schale [k, k + dk] wächst somit die Anzahl der Wellenvektoren proportional zu $4\pi k^2 dk$. Mit der Dispersionsrelation $\omega = v_s k$ wächst somit die Zustandsdichte proportional zu $D(\omega) d\omega \propto \frac{1}{v_s^3} \omega^2 d\omega$. Eine genaue Rechnung, die die Quantisierung der Wellenlängen in einem Molvolumen V berücksichtigt, liefert für jeden akustischen Zweig

$$D(\omega) = \frac{V}{2\pi^2 v_s^3} \omega^2$$

Für einen longitudinalen und zwei transversale akustische Zweige erhalten wir deshalb

$$D(\omega) = \frac{V}{2\pi^2} (\frac{1}{v_l^3} + \frac{1}{v_t^3}) \omega^2 = 3 \frac{V}{2\pi^2 \tilde{v}^3} \omega^2$$

mit einer mittleren Schallgeschwindigkeit \tilde{v} .

Insgesamt gibt 3N Moden pro Mol. Im Debye-Modell wird deshalb eine Abschneidefrequenz ω_D eingeführt, um die folgende Gleichung zu erfüllen:

$$\int_0^{\omega_D} D(\omega) \ d\omega = 3N$$

Wenn wir diese Zustandsdichte in die Gesamtenergie einsetzen, die Substitution $x = \frac{\hbar \omega}{k_B T}$ verwenden und die **Debye-Temperatur** Θ_D einführen, so erhalten wir

$$U(T) = 9Nk_BT \left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^3}{e^x - 1} dx$$

Bei hohen Temperaturen $T \gg \Theta_D$ (kleine *x*-Werte) hat das Integral den Wert $(\frac{\Theta_D}{T})^3/3$, und bei tiefen Temperaturen den Wert $\frac{\pi^2}{15}$. Damit erhalten wir für die spezifische Wärme

$$C_V \simeq 3Nk_B \left[1 - \frac{1}{20} \left(\frac{\Theta_D}{T}\right)^2\right] \qquad T \gg \Theta_D$$
$$C_V \simeq 234Nk_B \left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 \qquad T \ll \Theta_D$$

Das erste Gesetz ist wieder das klassische Ergebnis von Dulong-Petit, Gl. 2.8. Im zweiten Fall bekommen wir eine spezifische Wärme, die mit T^3 wächst. Bei Photonen gibt es keine Abschneidefrequenz, deshalb wächst die spezifische Wärme immer mit der dritten Potenz der Temperatur ¹⁰. Beim Festkörper dagegen geht das T^3 -Gesetz bei hohen Temperaturen in eine Sättigung über.



Die Debye-Näherung beschreibt reale Materialien sehr gut, denn die Details der Dispersionsrelation sind für die Wärmekapazität nur wenig relevant. Die Debye-Temperatur kann deshalb sehr genau experimentell durch einen Fit bestimmt werden. Wegen der Relationen $\omega = \tilde{v}k$, $\hbar\omega_D = k_B\Theta_D$ ist die Debye-Temperatur Θ_D proportional zur mittleren Schallgeschwindigkeit \tilde{v} . "Harte" Materialien haben eine hohe Schallgeschwindigkeit und damit eine hohe Debye-Temperatur. Beim Diamant findet man $\Theta_D = 2230$ K, bei Caesium dagegen $\Theta_D = 38$ K.

Trägt man bei tiefen Temperaturen C_V/T gegen T^2 auf, so sollte man eine Gerade erhalten. Die folgende Abbildung zeigt, dass das bei Kupfer wirklich stimmt. Allerdings geht die gerade nicht durch den Ursprung, deshalb gibt es einen Beitrag proportional zur Temperatur:

$$C_V = \beta T^3 + \gamma T$$

¹⁰Kinzel, Skripte der Theoretischen Physik



Die spezifische Wärme von Metallen setzt sich zusammen aus einem Beitrag der Phononen und der Leitungselektronen. Letzteren werden wir im folgenden Abschnitt besprechen.

2.6 Elektronen: Elektrische Eigenschaften

Von den etwa hundert Elementen des Periodensystems sind mehr als 75 % Metalle. Hinzu kommen noch viele metallische Legierungen und Verbindungen, die auch als Werkstoffe mit besonderen Eigenschaften eine große Rolle spielen.

Metalle besitzen frei bewegliche Elektronen, die zu besonderen Eigenschaften führen:

- Hohe elektrische Leitfähigkeit
- Große thermische Leitfähigkeit
- Hohes Reflexionsvermögen von Licht
- Gute mechanische Verformbarkeit
- Bildung von metallischen Legierungen
- Viele Metalle werden bei sehr tiefen Temperaturen supraleitend

Bei Atomen und Molekülen haben wir die quantenmechanischen Zustände der Elektronen vorgestellt, welche die diskreten Spektren und die chemische Bindung erklärt haben. Auch die metallischen Eigenschaften werden durch die Zustände der Elektronen bestimmt. Deshalb wollen wir die elektronische Struktur der freien Elektronen im

Folgenden besprechen.

Bei den Metallen haben die Atome schwach gebundene äußere Elektronen, die an das Gitter abgegeben werden. Das führt zu einem *Elektronensee* aus delokalisierten Elektronen, die das gesamte Gitter besetzen. Diese Elektronen sind verantwortlich für die Bindung der Metalle, wobei die Raumfüllung im Vergleich mit der ionischen und kovalenten Bildung gering ist und die plastische Verformbarkeit erlaubt.



Ebenso wie bei den Molekülen betrachten wir eine feste kristalline Anordnung der Atomrümpfe und versuchen, damit die elektronischen Zustände zu verstehen. Im Prinzip müssen wir dazu die Schrödinger-Gleichung für 10^{24} Elektronen berechnen, die untereinander und mit dem Potenzial der Atomrümpfe wechselwirken. Das kann man allerdings nur mit komplizierten quantenmechanischen Annäherungen.

Aber wir können schon mit einem einfachen Modell versuchen, die elektronischen Eigenschaften von Metallen zu verstehen. Das einfachste Modell vernachlässigt sowohl das Gitter als auch die Coulomb Abstoßung der Elektronen. Es bleiben freie Elektronen, die nur durch das Gesamtvolumen V der Probe eingeschlossen sind. Dieses Modell wollen wir im Folgenden untersuchen.

2.6.1 Freies Elektronengas im Potenzialkasten

Der quantenmechanische Zustand eines freien Elektrons ist eine ebene Welle mit einem Wellenvektor \vec{k} und einer Frequenz ω . Die Schrödinger-Gleichung liefert einen Zusammenhang zwischen der Energie E, dem Impuls \vec{p} , dem Wellenvektor \vec{k} und der Frequenz ω des Elektrons:

$$E = \hbar\omega = \frac{p^2}{2m} = \frac{\hbar k^2}{2m}, \quad \vec{p} = \hbar \vec{k}$$

Bei Photonen und akustischen Phononen wächst die Frequenz proportional zum Wellenvektor, $\omega \propto k$, während bei Elektronen die Frequenz quadratisch mit dem Wellenvektor zunimmt, $\omega \propto k^2$. Wie wir sehen werden, liefert diese Dispersionsrelation eine ganz andere Zustandsdichte D(E).

Allerdings sind die Elektronen ja nicht ganz frei, sondern sie sind in einem großen Kasten eingesperrt. Wir betrachten einen Kubus mit dem Volumen $V = L^3$. In jeder Raumrichtung müssen wir die folgende stationäre Schrödinger-Gleichung für die Wellenfunktion $\Psi(x)$ lösen:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\Psi}{dx^2} = E\Psi, \quad 0 \le x \le L$$

Um die Rechnung einfacher zu gestalten, verwenden wir periodische Randbedingungen $\Psi(x) = \Psi(x + L)$ und erhalten die Eigenfunktionen und Energien:

$$\Psi(x) = A_n e^{ik_n x}, \quad k_n = n \frac{2\pi}{L}, \quad E_n = \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m}, \quad n = 1, 2, \dots$$

Wegen der periodischen Randbedingungen $e^{ikL} = e^{i2\pi n}$ ist die Wellenzahl $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ quantisiert, ein Vielfaches der Wellenlänge λ muss in den Kasten passen, $n\lambda = L$. Das gilt für jede Raumrichtung, somit werden die elektronischen Zustände durch diskrete Wellenvektoren $\vec{k} = \frac{2\pi}{L}(n_x, n_y, n_z)$ klassifiziert. Das gilt auch für Photonen und akustische Phononen, allerdings mit unterschiedlicher Dispersionsrelation.

Für Elektronen erhalten wir somit folgendes Ergebnis:

Jeder Zustand der freien Elektronen belegt das Volumen $(\frac{2\pi}{L})^3$ im \vec{k} -Raum, und seine Energie ist $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$.

Photonen und Phononen sind **Bosonen**, deshalb kann jede Welle nach den Gesetzen der Quantenmechanik mit beliebig vielen Energiequanten $\hbar\omega$ belegt werden. Elektronen dagegen sind **Fermionen**, für sie gilt das Pauli-Prinzip, und deshalb kann jede Welle maximal mit zwei Elektronen mit unterschiedlichem Spin belegt werden.

Welche Energie besitzt der Elektronensee? Nach dem Pauli-Prinzip müssen wir $N \simeq 10^{24}$ Elektronen auf dem \vec{k} -Raum verteilen. Der Grundzustand aus, der Zustand des Elektronensees mit der geringsten Energie? Da die Energie eines Elektrons mit k^2 wächst, belegt der Grundzustand eine Kugel \vec{k} -Raum. Wie bei den Phononen ersetzen wir die Summe über die Vektoren durch ein entsprechendes Integral (Faktor 2 für die beiden Spin-Richtungen) und erhalten die folgende Gleichung für die maximale Wellenzahl k_F und die Gesamtenergie E_g :

$$N = 2\left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 \int_0^{k_F} d^3k, \quad E_g(T=0) = 2\left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 \int_0^{k_F} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} d^3k$$

Wie bei den Phononen können wir das Integral über den \vec{k} -Raum durch ein Integral über die Energie mit einer Zustandsdichte D(E) schreiben. Dazu betrachten wir die Anzahl

N(E) der Elektronen, deren Energie kleiner als E ist. Diese Zahl ist das entsprechende Volumen $\frac{4\pi}{3}k^3$ der Kugel im \vec{k} -Raum geteilt durch das Volumen $(\frac{2\pi}{L})^3$ eines einzigen Zustandes. Mit $k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$ erhalten wir somit

$$N(E) = 2\left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 \frac{4\pi}{3} k^3 = 2\left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 \frac{4\pi}{3} \frac{1}{\hbar^3} (2m)^{\frac{3}{2}} E^{\frac{3}{2}} = \frac{2}{3}\sqrt{2} \frac{L^3 m^{\frac{3}{2}}}{\pi^2 \hbar^3} E^{\frac{3}{2}}$$

Die Zustandsdichte ist die Ableitung dieser Anzahl. Mit $L^3 = V$ erhalten wir

$$D(E) = \frac{dN}{dE} = V \frac{\sqrt{2}m^{\frac{3}{2}}}{\pi^2 \hbar^3} \sqrt{E}$$

Im Gegensatz zu Photonen und akustischen Phononen wächst die Zustandsdichte nicht mit dem Quadrat sondern mit der Wurzel der Energie. Die maximale Energie E_F der Elektronen erhalten wir durch folgende Gleichung

$$N(E_F) = N \Rightarrow \qquad E_F = \frac{(3\pi^2)^{\frac{2}{3}}}{2} \frac{\hbar^2}{m} n_e^{\frac{2}{3}}$$

wobei wir die Elektronendichte $n_e = \frac{N}{V}$ definiert haben.

Wir erhalten somit folgendes Bild für den Elektronensee. Im Grundzustand sind alle Zustände im \vec{k} -Raum bis zu einer Wellenzahl k_F und einer Energie E_F besetzt. Die Menge aller Zustände nennt man die **Fermi-Kugel** und die maximale Energie E_F die **Fermi-Energie**.



Die Fermi-Energie liegt in der Größenordnung von 2-10 eV. Das entspricht einer *Fermi-Temperatur* von 10000 bis 150000 K. Kupfer hat eine Fermi-Temperatur $T_F \simeq 80000$

K und Aluminium $T_F \simeq 135000$ K. Das bedeutet, dass die thermische Energie bei Zimmertemperatur die Fermikugel nur an nur an ihrer Oberfläche aufweichen kann.

Fermi-Energie: $E_F = \frac{(3\pi^2)^{2/3}}{2} \frac{\hbar^2}{m_e} n_e^{2/3}$

Abgeleitete Größen beschreiben Elektronen auf Fermikugeloberfläche:

Fermi-Wellenvektor:
$$\mathbf{E}_{F} = \frac{\hbar^{2}k_{F}^{2}}{2m_{e}} \Rightarrow$$
 $\mathbf{k}_{F} = (3\pi^{2}n_{e})^{1/3}$ $\Leftarrow N = 2\frac{V}{(2\pi)^{3}}\frac{4\pi k_{F}^{3}}{3}$ Fermi-Impuls: $\mathbf{E}_{F} = \frac{p_{F}^{2}}{2m_{e}} \Rightarrow$ $\mathbf{p}_{F} = \hbar \mathbf{k}_{F} = \hbar (3\pi^{2}n_{e})^{1/3}$ Fermi-Geschwindigkeit: $\mathbf{E}_{F} = \frac{1}{2}m_{e}\mathbf{v}_{F}^{2} \Rightarrow$ $\mathbf{v}_{F} = \frac{\hbar k_{F}}{m_{e}} = \frac{\hbar}{m_{e}}(3\pi^{2}n_{e})^{1/3}$ Fermi-Geschwindigkeit: $\mathbf{E}_{F} = \frac{1}{2}m_{e}\mathbf{v}_{F}^{2} \Rightarrow$ $\mathbf{v}_{F} = \frac{\hbar k_{F}}{m_{e}} = \frac{\hbar}{m_{e}}(3\pi^{2}n_{e})^{1/3}$ Fermi-Gruppengeschw. $\mathbf{v} = dE/dp$ bei $\mathbf{E} = \mathbf{E}_{F}$ $\mathbf{T}_{F} = \frac{\hbar^{2}}{2m_{e}k_{B}}(3\pi^{2}n_{e})^{1/3}$

Fermi-Dirac-Verteilung

Bei der Temperatur T = 0 sind alle Zustände mit einer Einteilchen-Energie $E \le E_F$ doppelt besetzt. Die Gesamtenergie kann man als Integral über sämtliche Energien schreiben:

$$E_g(T=0) = \int_0^\infty ED(E)f(E) \, dE, \quad \begin{cases} f(E) = 1 & \text{falls } E \le E_F \\ f(E) = 0 & \text{falls } E > E_F \end{cases}$$

f(E) ist eine Stufenfunktion. Die statistische Mechanik von Fermigasen leitet diese Funktion auch für sämtliche Temperaturen T her und liefert die **Fermi-Dirac-Verteilung**

$$f(T, E) = \frac{1}{e^{\frac{E-\mu}{k_B T}} - 1}$$

Dabei ist $\mu(T)$ das *chemische Potenzial*, das bei tiefen Temperaturen $T < T_F$ mit der Fermi-Energie übereinstimmt, $\mu \simeq E_F$. Die Funktion f(T, E) gibt die Wahrscheinlichkeit an, dass ein Einteilchen-Zustand mit der Energie E besetzt ist. Die Gesamtzahl aller besetzten Zustände im winzigen Intervall [E, E + dE] ist somit D(E)f(T, E)dE.

Für T = 0 ist f(E) die Stufenfunktion. Nur Zustände unterhalb der Fermi-Energie sind besetzt. Bei höheren Temperaturen weicht die Stufe bei E_F auf. Die thermische Energie $k_B T$ kann Elektronen aus dem See lösen und auf höhere Energien anheben, allerdings für $T \ll T_F$ nur dicht an der Fermi-Kante.



Mit der Fermi-Dirac Verteilung können wir die spezifische Wärme des Elektronengases berechnen:

$$C_V = \frac{dE_g}{dT} = \frac{d}{dT} \int_0^\infty ED(E)f(T,E) \ dE$$

Das Integral lässt sich mit einigen Tricks für $T < T_F$ berechnen mit dem Ergebnis

$$C_V \simeq \frac{\pi^2}{3} D(E_F) k_B^2 T 0 \gamma T \tag{2.10}$$

Der Faktor γ wird **Sommerfeld-Koeffizient** genannt. Die spezifische Wärme wächst somit linear mit der Temperatur, im Gegensatz zum T^3 -Gesetz der akustischen Phononen. Wir haben schon im Kapitel xxx besprochen, wie man die beiden Anteile trennen kann. Die spezifische Wärme ist außerdem proportional zu Zustandsdichte $D(E_F)$ an der Fermi-Kante.

Das Gesetz 2.10 lässt sich auch mit einer anschaulichen Näherung verstehen. Die thermische Energie k_BT ist sehr viel kleiner als die Fermi-Energie k_BT_F , deshalb können nur Zustände an der Fermi-Kante angeregt werden, und zwar $k_BTD(E_F)$ viele. Im Mittel hat jeder angeregte Zustand seine Energie um k_BT erhöht. Die Gesamtenergie hat sich

somit um etwa $D(E_F)(k_BT)^2$ erhöht, und die spezifische Wärme wächst mit $D(E_F)k_BT$, bis auf den Vorfaktor in Übereinstimmung mit dem exakten Ergebnis 2.10.

Reale Metalle haben eine andere Zustandsdichte als ein freies Elektronengas. Dennoch wächst die Wärmekapazität linear mit der Temperatur, allerdings weicht der Sommerfeld-Koeffizient γ bis zu einem Vielfachen vom vorigen Ergebnis ab.

Experimentelle Werte der Spezifischen Wärme von Metallelektronen





2.6.2 Elektronen im periodischen Potenzial

Bisher haben wir die Näherung betrachtet, dass die Leitungselektronen von Metallen ein freies Elektronengas bilden. Das stimmt natürlich nicht, denn erstens spüren die Elektronen das periodische Potenzial der Atomrümpfe, und zweitens wechselwirken die Elektronen miteinander durch die Coulomb-Abstoßung. In diesem Abschnitt wollen wir die Coulomb-Abstoßung vernachlässigen und nur den Einfluss des periodischen Gitters auf die Leitungselektronen untersuchen.

Wir betrachten also ein Elektron, das sich im periodischen Potenzial $V(\vec{r})$ der Atomrümpfe bewegt. Seine Wellenfunktion $\Psi(\vec{r})$ wird durch die stationäre Schrödinger-Gleichung beschrieben:

$$\left(\frac{-\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\vec{r})\right)\Psi(\vec{r}) = E\Psi(\vec{r})$$

Das Potenzial ist periodisch bezüglich der Gitter-Translationen T:

$$V(\vec{r} + \vec{T}) = V(\vec{r})$$

Nach den Gesetzen der Quantenmechanik ist die Lösung der Schrödinger-Gleichung immer noch eine ebene Welle, die allerdings mit einer periodischen Funktion moduliert wird:

$$\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = u_{\vec{k}}(\vec{r}) e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}, \quad u_{\vec{k}}(\vec{r}+\vec{T}) = u_{\vec{k}}(\vec{r})$$
(2.11)

Das Leitungselektron wird somit durch eine Welle beschrieben, die wie vorher den gesamten Kristall belegt. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit ist jedoch nicht konstant, sondern hat eine Struktur in jeder Gitterzelle, die sich periodisch fortsetzt, $|\Psi_{\vec{k}}(\vec{r})|^2 =$ $|\Psi_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{T})|^2$. Diese Wellenfunktionen heißen **Bloch-Funktionen**. Wie bei den freien Elektronen werden die Zustände der Leitungselektronen durch einen Wellenvektor \vec{k} klassifiziert und haben eine Energie $E(\vec{k})$. Die Dispersionsrelation $E(\vec{k})$ ist allerdings komplizierter als die der freien Elektronen, $E(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$.

Im Grenzfall des unendlich großen Volumens kann der Wellenvektor \vec{k} jeden Wert annehmen. Das Bloch-Theorem 2.11 erlaubt es jedoch, den Wellenvektor auf die erste Brillouin-Zone zu beschränken, die wir schon bei der Untersuchung der Phononen kennengelernt haben.

Eindimensionales Potenzial

Am leichtesten verstehen wir das in einer Raumdimension mit einer Kette mit dem Gitterabstand a.

$$\Psi_k(x) = u_k(x)e^{ikx}, \quad u_k(x+a) = u_k(x)$$

Wenn wir den Wellenvektor um ein Vielfaches des reziproken Gittervektors verschieben, $k' = k - n \frac{2\pi}{a}$, so erhalten wir

$$\Psi_k(x) = u_k(x) e^{i(k'x + n\frac{2\pi}{a}x)} = u_{n,k'}(x) e^{ik'x}, \quad u_{n,k'}(x) = u_k(x) e^{in\frac{2\pi}{a}x}$$

Das ist wieder eine Bloch-Funktion, denn es gilt

$$u_{n,k'}(x+a) = u_k(x+a)e^{in\frac{2\pi}{a}x}e^{in\frac{2\pi}{a}a} = u_k(x)e^{in\frac{2\pi}{a}x} = u_{n,k'}(x)$$

Die ebene Welle $e^{ik'x}$ wird also durch eine periodische Funktion moduliert. Aber nun beschränken wir den Wellenvektor k' auf die erste Brillouin-Zone $\left[-\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}\right]$. Die Wellenvektoren außerhalb dieser Zone berücksichtigen wir durch die Wellenvektoren innerhalb der Zone plus einem Index n, der die Verschiebung um den reziproken Gittervektor $g = n\frac{2\pi}{a}$ kennzeichnet.

Das periodische Potenzial hat natürlich einen Einfluss auf die Energie der Elektronen. Aber im Prinzip können wir die Brillouin-Zone auch für die freien Elektronen mit $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ einführen. Dann erhalten wir Energiebänder, die sich alle nahtlos berühren.



Auch ein schwaches Potenzial wird die Dispersionsrelation der freien Elektronen etwas verbiegen. Für große Wellenlängen, also kleine Werte von k', erwarten wir $E = \frac{\hbar^2 k'^2}{2m}$. Wenn die halbe Wellenlänge des Elektrons jedoch die Periode des Potenzials annimmt, $k' = \frac{\pi}{a}$, so ändert das Potenzial die Energie erheblich. Die quantenmechanische Störungstheorie zeigt, dass die Zweige am Rand der Brillouin-Zone verbogen werden und sich gegenseitig abstoßen.



Wir erhalten somit *Energiebänder*. Die Größe der Bandlücke hängt von der Stärke Potenzials ab.

Fermi-Flächen

Auch in drei Dimensionen erhalten wir somit Energiebänder und Bandlücken. Der Wellenvektor \vec{k} der Bloch- Funktionen wird auf die Brillouin-Zone beschränkt, und die Wellenvektoren außerhalb dieser Zone werden durch einen Bandindex n in die Zone abgebildet. Die Dispersionsrelationen $E_n(\vec{k})$ der unterschiedlichen Bänder können allerdings recht kompliziert sein, aber das periodische Potenzial führt wieder zu Energiebändern und Bandlücken. Die Bandbreiten liegen in der Größenordnung von 10-30 eV und die Bandlücken von 1-10 eV. Allerdings können sich Bänder auch überlappen.

Nach dem Pauli-Prinzip kann in jedem Band jeder Zustand mit jeweils zwei Elektronen mit antiparallelem Spin besetzt werden. Bei tiefen Temperaturen werden nur die Zustände bis zu einer *Fermi-Energie* E_F vollständig besetzt. Es hängt also von der Anzahl der Valenzelektronen ab, wie viele Energiebänder besetzt werden und welche Struktur die *Fermi-Fläche* im \vec{k} -Raum annimmt. Bei den freien Elektronen ist die Fermi-Fläche einfach eine Kugeloberfläche, aber in realen Materialien kann sie komplizierte Strukturen annehmen. Wenn die Fermi-Fläche den Rand der Brillouin-Zone erreicht, so entstehen dort Ausstülpungen, analog zur flachen Bandstruktur in einer Dimension. Das folgende Bild zeigt die Fermi-Fläche von Kupfer.



Isolatoren und Leiter

Wie viele Energiebänder werden besetzt? Das hängt von der Anzahl der Valenzelektronen pro Einheitszelle ab. Die Rumpfelektronen sind fest gebunden und bilden keine Bloch-Funktionen. Die Valenzelektronen dagegen bilden Wellenfunktionen, die den gesamten Kristall belegen. Ist die Zahl der Valenzelektronen gleich der doppelten Zahl der

Zustände im Energieband, so kann das Band vollständig gefüllt werden. Ein vollständig gefülltes Band wird *Valenzband* genannt, und unvollständig gefüllte Bänder nennt man *Leitungsbänder*.

Liegt oberhalb des Valenzbandes eine Energielücke $\Delta E \gg k_B T$ zum unbesetzten Leitungsband, so ist der Festkörper ein Isolator. Denn weder ein elektrisches Feld noch die thermische Energie haben nicht genügend Energie, um die Zustände im Leitungsband zu besetzen, deshalb kann kein Strom fließen. Die Fermi-Energie liegt innerhalb der Bandlücke. Bei einem Leiter dagegen liegt die Fermi-Energie innerhalb des Leitungsbandes. Das Leitungsband ist somit unvollständig besetzt, und ein elektrisches Feld kann die Fermi-Fläche verschieben und einen Strom erzeugen.

Bei einem Halbleiter ist die Bandlücke viel kleiner als bei Metallen. Deshalb können bei hohen Temperaturen auch Zustände im Leitungsband durch thermische Anregung besetzt werden.



Je mehr Valenzelektronen ein Atom gibt, desto mehr Bänder werden besetzt. Kupfer beispielsweise ein Elektron aus der 3s-Schale und zehn Elektronen aus der 4d-Schale ab, sodass man für die elf Elektronen insgesamt sechs Bänder berücksichtigen muss. Die Bandstruktur $E(\vec{k})$ ist kompliziert und hängt von der Richtung im \vec{k} -Raum ab. Die folgende Abbildung zeigt, dass in der (111)-Richtung alle sechs Bänder unterhalb der Fermi-Energie liegen, während in der (110)-Richtung das oberste Band nur halb besetzt ist und zur Leitfähigkeit beiträgt.

Abbildung Demtröder 13.16

- 2.7 Halbleiter
- 2.8 Dielektrische Eigenschaften
- 2.9 Magnetische Eigenschaften
- 2.10 Supraleitung