7 Moleküle und Festkörper

Mit Ausnahme der Edelgase He, Ne, Ar, Xe, Rn treten alle anderen Atome im Allgemeinen gebunden in Molekülen und Festkörpern auf. Die beobachteten Strukturen reichen von einfachsten Molekülen aus zwei Atomen (z.B. H_2, O_2, CO) bis hin zu sehr komplexen Molekülen (z.B. 10^{10} Atome in einem DNS Molekül) oder Festkörperkristallen.

7.1 Bindungsarten

Bindung von Atomen tritt auf, wenn die Gesamtenergie der Atome im gebundenen Zustand niedriger ist, als wenn die Atome einzeln vorliegen. Dies wird realisert durch das Arrangieren der (äußeren) Elektronen in Energiezuständen, die niedriger sind als diejenigen von einzelnen, separierten Atomen.

Klassifizierung von Molekülbindungen:

Typ	Mechanismus	Beispiel
Ionisch	Elektronenübertrag	$NaCl$
Kovalent	Teilen von Elektronen, mehrere Atome	H_2
H-Brückenbindung		DNS
van der Waals	Dipolanziehung	Wasser
Metallisch	Teilen von Elektronen, über sehr viele Atome	Metalle, Halbleiter

a) Ionenbindung

Wir betrachten als Beispiel $NaCl$. Im Bestreben abgeschlossene P-Schalen zu erhalten, gibt das Natrium sein äußeres Elektron an das Chlor ab. Die Ionisationsenergie für Natrium ist $5,1$eV, während man $3,6$eV gewinnt, wenn man dem Chlor-Atom ein Elektron hinzufügt (Elektronaffinität). Für weit entfernte Na^+- und Cl^--Ionen sieht die Energiebilanz wie folgt aus:

$$\begin{array}{lcl} Na + 5,1\text{eV} & \rightarrow & Na^+ + e^- \\ Cl + e^- & \rightarrow & Cl^- + 3,6\text{eV} \end{array}$$

Die Bindung beruht nun auf der elektrostatischen Anziehung der entgegengesetzt geladenen Ionen. Die potentielle Energie zwischen den beiden Ionen als Funktion des Abstandes setzt sich zusammen aus drei Anteilen: Differenz von Ionisationsenergie und Elektronaffinität, elektrostatische Anziehung, sowie Abstoßung der Elektronenhüllen:

$V(r) = 1,5\text{eV} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\frac{1}{r} + C\frac{e^{-ar}}{r}$
(C, a sind Konstanten)
Die Abstoßung bei kleineren Abständen, beschrieben durch den Term $C\frac{e^{-ar}}{r}$, kann man auch als Folge des Pauli-Prinzips auffassen. Bei sehr kleinen Abständen überlappen die Wellenfunktionen der Elektronen. Da deren Wellenfunktion antisymmetrisch sein muss, werden sie zum Teil auf höhere Energieniveaus gezwungen.

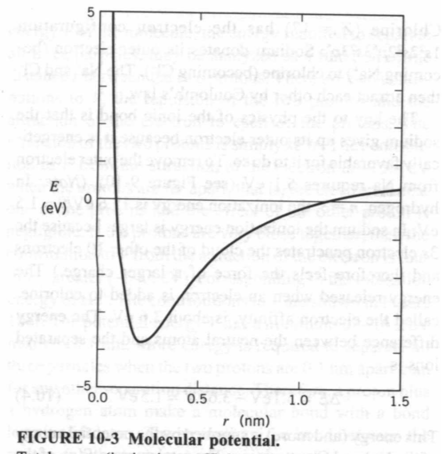


FIGURE 10-3 Molecular potential.
Total energy (ionization + affinity + Coulomb attraction+ Pauli exclusion principle) versus separation distance r between Na^+ and Cl^-.

Für $NaCl$ findet man die minimale potentielle Energie (Bindungsenergie)
$E_b = -3,6\text{eV}$ bei einem Abstand von $r = 2,4 \cdot 10^{-10}m$ (für ein $NaCl$-Molekül).
Für einen $NaCl$-Kristall findet man $E_b = -6,4\text{eV}$ und $r = 2,8 \cdot 10^{-10}m$.

Elektrisches Dipolmoment:
Zwei ungleichnamige Ladungen Q im Abstand d besitzen ein elektrisches Dipolmoment
$P = Qd$
Für das Na^+Cl^--Molekül würden wir also ein Dipolmoment von
$$\begin{aligned} P &= e \cdot d \\ &= 1,6 \cdot 10^{-19}As \cdot 2,4 \cdot 10^{-10}m \\ &= 3,8 \cdot 10^{-29}Asm \end{aligned}$$
erwarten. Experimentell findet man aus der Verschiebung der Energieniveaus im elektrischen Feld: $P = 3,0 \cdot 10^{-29}Asm$. Da man den Abstand der beiden Atome sehr gut messen kann, interpretiert man den experimentellen Wert von P so, dass der effektive Wert der Ladung nicht e sondern $0,8e$ ist. Anders ausgedrückt: Das äußere Elektron hält sich im Mittel 80% der Zeit beim Chlor auf, den Rest der Zeit beim Natrium.

Skizzen eines Na^+Cl^--Moleküls und der Struktur eines $NaCl$-Kristalls:

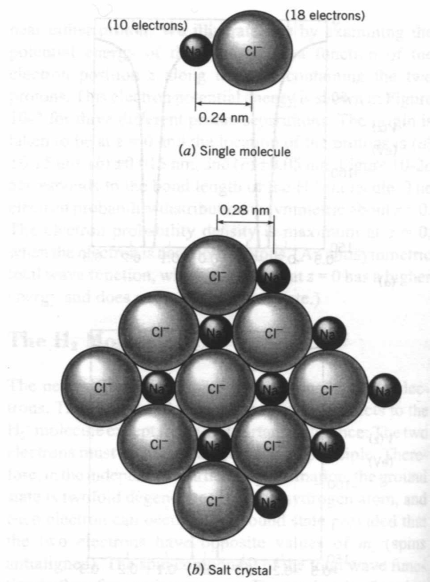


FIGURE 10-4 Sketch of the electron distributions in (a) the NaCl molecule, and (b) the NaCl crystal.
This crystal lattice structure is called face-centered cubic.

Ionenkristalle sind Nichtleiter. Die Elektronen sind an die Atome gebunden und deshalb gibt es keine frei beweglichen Ladungsträger. In Flüssigkeiten gelöste Ionenkristalle leiten den elektrische Strom, weil sich die Ionen selbst, z.B. Na^+ und Cl^-, relativ frei in der Flüssigkeit bewegen können.

b) Kovalente Bindung

Diese Bindungsart zeichnet sich dadurch aus, dass sich mehrere Atome ein oder mehrere äußere Elektronen teilen, in dem Bestreben äußere Schalen aufzufüllen.
Das aller einfachste Beispiel ist das H_2^+-Molekülion, bestehend aus 2 Wasserstoffkernen und einem Elektron. Für dieses Molekül kann die Schrödinger Gleichung exakt gelöst werden (siehe z.B. Demtröder oder Otter-Honecker).

H_2^+-Lösung:
Wellenfunktion des Elektrons

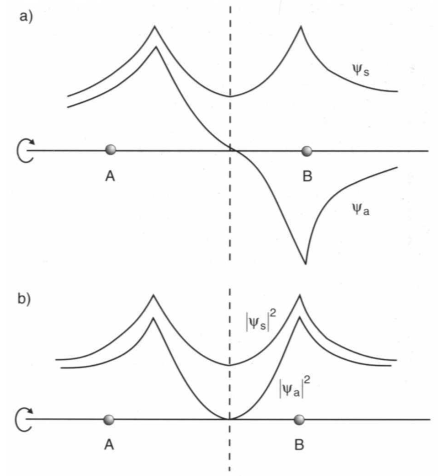


Abb. 9.8a,b. Schnitt durch die zylindersymmetrischen Funktionen **(a)** ψ_s und ψ_a; **(b)** $|\psi_s|^2$ und $|\psi_a|^2$

Energie als Funktion des Protonabstandes R:

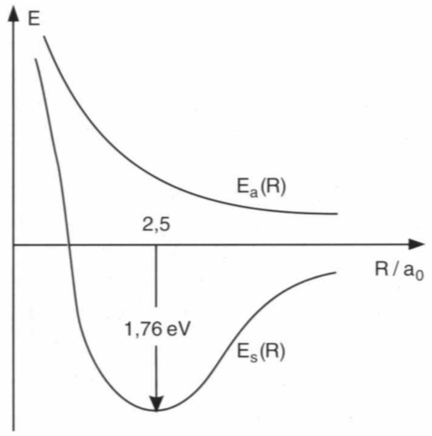


Abb. 9.9. Potentialkurven $E_s(R)$ und $E_a(R)$ für die symmetrische Elektronendichteverteilung $|\psi_s(R)|^2$ und für die antisymmetrische Verteilung $|\psi_a(R)|^2$

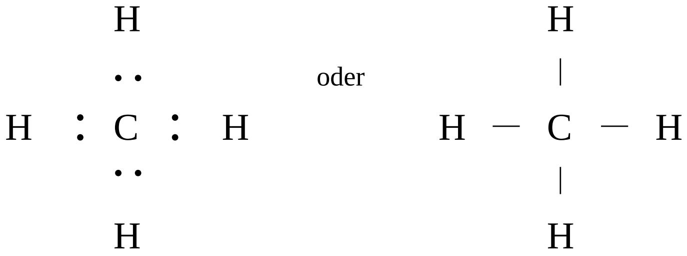
Es gibt zwei Lösungen für die Wellenfunktion, von denen eine (Ψ_s) einem gebundenen Zustand entspricht. Zwei Effekte tragen zur Bindung bei:

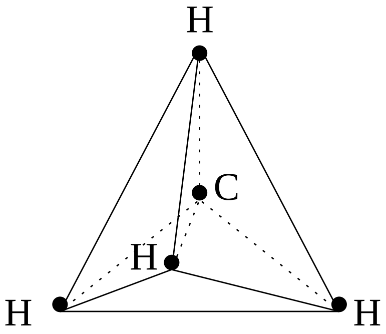
- Die hohe Aufenthaltswahscheinlichkeit des Elektrons zwischen den beiden Kernen reduziert deren Abstoßung. Beide Protonen werden durch das Elektron in die Mitte gezogen.

- Das Elektron hat mehr Raum als in einem H-Atom. Deshalb wird seine Ortsunschärfe größer und die Impulsunschärfe kleiner. Das führt zu einer Reduzierung der kinetischen Energie $T = \frac{p^2}{2m_e}$.

Bei H_2-Molekülen sind zwei Elektronen vorhanden, die sich auch bevorzugt zwischen den Kernen aufhalten. Weil sie sich praktisch im gleichen Energiezustand befinden, sind wegen des Pauli-Prinzips ihre Spins entgegengesetzt ($\uparrow\downarrow$).

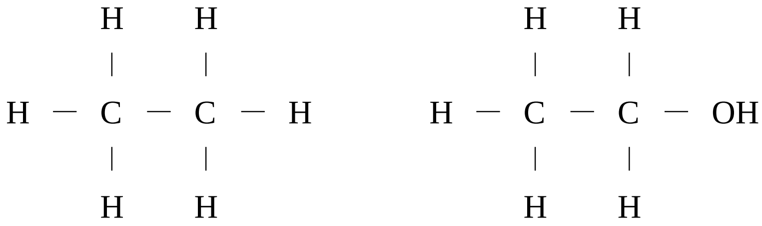
Andere einfache Beispiele für kovalente Bindungen sind die Gase O_2, N_2, CO_2. Sehr wichtig sind die kovalenten Bindungen des Kohlenstoffs, die die Grundlage der organischen Chemie bilden. Im Kohlenstoffatom ist die L-Schale mit vier Elektronen genau zur Hälfte besetzt. Deshalb ist eine Bindung mit vier Wasserstoffatomen möglich. Das einfachste organische Molekül ist das Methan CH_4:





Das Methan-Molekül bildet einen Tetraeder mit dem Kohlenstoffatom in der Mitte und den vier Wasserstoffatomen an den Ecken.

Auf der Eigenschaft des Kohlenstoffs, vier Elektronen für kovalente Bindungen zur Verfügung zu halten, beruht die organische Chemie mit ihren komplexen, vielseitigen Molekülen, z.B.:

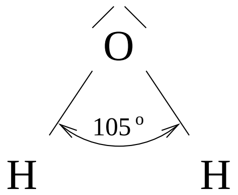


Äthan, Äthanol ,....

Die Bindungsenergien pro Molekül liegen bei der kovalenten Bindung, ebenso wie bei der Ionenbindung, in der Größenordnung von eV, also den Bindungsenergien der äußeren Elektronen eines Atoms. Auch bei der kovalenten Bindung ist die elektrische Leitfähigkeit gering.
Kovalente Bindung kann zur Kristallbildung führen, z.B. der Diamant, der aus Kohlenstoff besteht. Häufiger werden Festkörper aber durch van der Waals Bindungen der Moleküle aufgebaut.

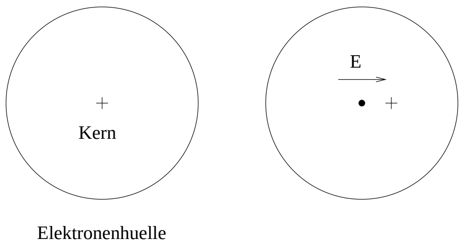
c) Van der Waals Bindung

Diese Bindung beruht auf der Anziehung elektrischer Dipole. Symmetrisch aufgebaute Moleküle (H_2, N_2, O_2,...) haben kein permanentes elektrisches Dipolmoment. Es gibt aber Moleküle, die ein solches besitzen, z.B. das Wasserstoffmolekül:



Das Molekül ist abgewinkelt, die beiden H-Atome bilden einen Winkel von 105°. Die Elektronenaffinität des Sauerstoffs bewirkt, dass sich die Elektronen der OH-Bindung im Mittel näher beim Sauerstoffatom aufhalten.

Ein induziertes Dipolmoment entsteht durch Verschiebung der Ladungen in einem äußeren elektrischen Feld.



Dipolmoment $\vec{p} = \alpha \vec{E}$
α: Polarisierbarkeit
$\vec{E}$: elektrisches Feld

Die potentielle Energie eines elektrische Dipols ist $V = -\vec{p}\vec{E}$, analog zur potentiellen Energie eines magnetischen Dipols. Van der Waals Bindungen treten nun dadurch auf, dass sich die Moleküle gegenseitig auf Grund von Schwingungen ein Dipolmoment induzieren. Das Dipolmoment eines Moleküls induziert ein Dipolmoment im Nachbarmolekül und umgekehrt. Das Feld eines Dipols ist $E \propto \frac{1}{r^3}$, deshalb gilt für die potentielle Energie:

$V \propto E^2 \propto \frac{1}{r^6}$ oder wegen $\vec{F} = -grad(V)$ $F \propto \frac{1}{r^7}$

Die van der Waals Kräfte fallen sehr schnell mit dem Abstand ab; diese Bindungen haben nur eine kurze Reichweite. Außerden sind die Bindungsenergien klein $0,01\text{eV} - 0,1\text{eV}$. Wasser ist eine Ausnahme (permanenter Dipol!) und hat deshalb einen relativ hohen Siedepunkt, z.B. im Vergleich zu H_2, O_2, CO_2, ...

d) Metallische Bindung

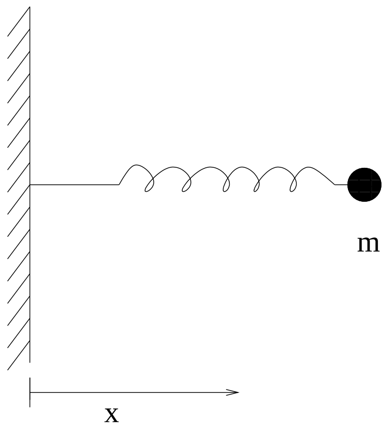
Hier handelt es sich um eine kovalente Bindung, bei der es aber nicht gelingt abgeschlossene Schalen zu finden. Sie tritt bei Metallen und Halbleitern auf. Die Bindungselektronen sind nicht auf einige Atome verteilt, sondern über sehr viele (makroskopische Ausdehnung von Kristallen). In Metallen sind diese Elektronen frei beweglich, was die elektrische Leitfähigkeit erklärt. Näheres: siehe Festkörperphysik.

7.2 Molekülschwingungen und Rotationen

Moleküle senden sehr komplizierte Spektren aus, die aus Gruppen von eng benachbarten Linien bestehen (Bänder). Der Grund ist, dass neben den Anregungen der Elektronenhüllen auch Schwingungen und Rotationen der Moleküle angeregt werden können.

a) Schwingungen

Klassischer harmonischer Oszillator:



$$\vec{F}_r = -D\vec{x} \quad \vec{F}_x = -m\frac{d^2\vec{x}}{dt^2}$$

$$\frac{d^2x}{dt^2} + \frac{D}{m}x = 0 \quad \omega_0^2 = \frac{D}{m}$$

Potentielle Energie:

$$V(x) = -\int_0^x F_r d\xi = D\int_0^x \xi d\xi = \frac{1}{2}Dx^2$$

(für $V(x=0) = 0$)

Quantenmechanische Beschreibung eines harmonischen Oszillators durch stationäre Schrödinger Gleichung:

$$\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2\phi(x)}{\partial x^2} + [E - V(x)]\phi(x) = 0$$

Für das Potential setzen wir das klassische Resultat $V(x) = \frac{1}{2}Dx^2$ ein. Wir erhalten diese Form des Potentials, wenn wir eine Taylorentwicklung des Ansatzes für die potentielle Energie eines

Moleküls als Funktion des Atomabstandes für kleine Auschläge um das Minimum machen. Zur Erinnerung: Formel für eine Taylorentwicklung der Funktion $f(x)$ um die Stelle $x = x_0$:

$$f(x) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(x - x_0)^n}{n!} \left[\frac{d^n f}{dx^n}\right]_{x=x_0}$$

Das Einsetzen des Potentialansatzes in die Schrödinger Gleichung ergibt:

$$\boxed{\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2 \phi(x)}{\partial x^2} + \left[E - \frac{1}{2}Dx^2\right]\phi(x) = 0}$$

Die Lösungen dieser Gleichung sind hermitesche Polynome, die von einer Quantenzahl n abhängen, $n = 1, 2, 3, 4, \ldots$.

$$\begin{aligned}
&\phi_1(x) = Ce^{-y^2} \qquad y = \sqrt{\frac{m\omega_0}{2\hbar}}x \qquad \omega_0 = \sqrt{\frac{D}{m}}\\
&\phi_2(x) = Cye^{-y^2}\\
&\phi_3(x) = C\left[y - \frac{1}{4}\right]e^{-y^2}\\
&\phi_4(x) = C\left[y^3 - \frac{3y}{4}\right]e^{-y^2}\\
&\ldots
\end{aligned}$$

Die Quantenzahl charakterisiert die erlaubten Energieniveaus. Die erlaubten Energien sind gequantelt.

$$\boxed{E_n = \left[n - \frac{1}{2}\right]\hbar\omega_0}$$

Quantenmechanischer, harmonischer Oszillator:
Wellenfunktionen und Aufenthaltswahrscheinlichkeiten

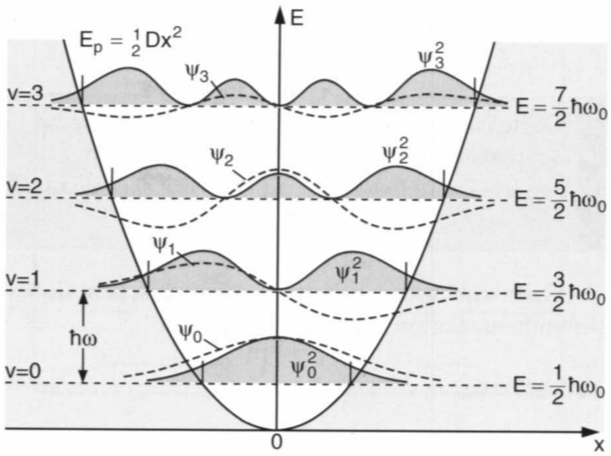


Abb. 4.19. Äquidistante Energieniveaus und Quadrate der Wellenfunktion im Parabelpotential des harmonischen Oszillators

Beachte, dass für $n = 1$ das Maximum der Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei $x = 0$ liegt. Beim klassischen Oszillator ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit an den Umkehrpunkten maximal, denn dort ist die Geschwindigkeit Null. Dieser klassische Fall ergibt sich aus der quantenmechanischen Beschreibung für große Quantenzahlen n (Korrespondenzprinzip).

Z.B. für $n = 11$

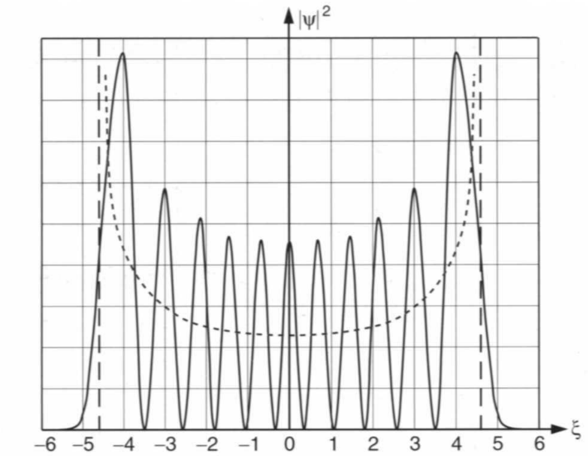
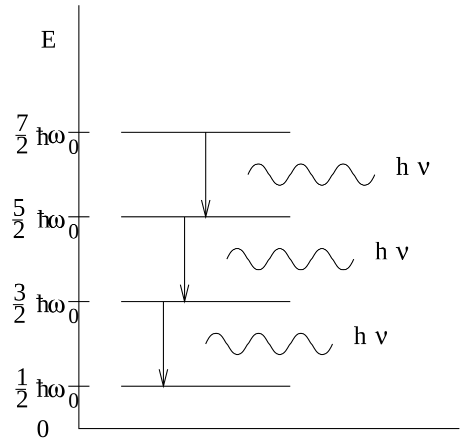


Abb. 4.20. Klassische Aufenthaltswahrscheinlichkeit als Mittelwert der quantenmechanischen Wahrscheinlichkeitsdichte für große Schwingungsquantenzahlen v, hier für $v = 10$. Die Abszisse ist in Einheiten von $\xi = x \cdot \sqrt{m\omega/\hbar}$ aufgetragen

Klassische Aufenthaltswahrscheinlichkeit:
$W(x) = \frac{dt}{T} = \frac{1}{v(x)T} dx$
T: Schwingungsdauer
$v(x) = \frac{dx}{dt}$

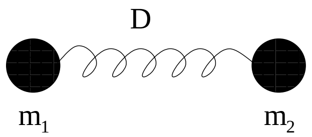


Diese Energieniveaus sind äquidistant:

$E_{n+1} - E_n = \hbar\omega_0 = h\nu_0$

Im Gegensatz zum klassischen Oszillator besitzt der quantenmechanische Oszillator eine Nullpunktsenergie $E_1 = \frac{1}{2}\hbar\omega_0$ die dem System nicht entnommen werden kann!

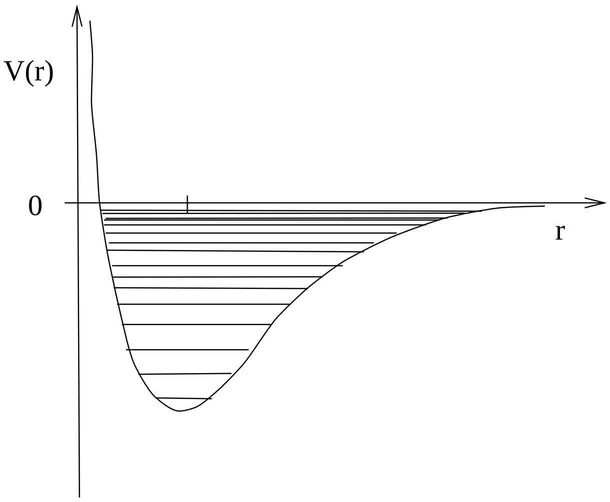
Näherungsweise können wir die Schwingungen der Mokelüle als solch einen quantenmechanischen, harmonischen Oszillator beschreiben, z.B. für ein 2-atomiges Molekül.



Die Eigenfrequenz ergibt sich aus $\omega_0 = \frac{D}{M}$, wobei $M = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}$ die reduzierte Masse des Systems ist. Die Federkonstante erhalten wir aus der Taylorentwicklung des Potentials um das Minimum.

Für größere Ausschläge, d.h. große n gilt diese Näherung nicht mehr (der Oszillator ist nicht mehr harmonisch) und die Energieabstände sind nicht mehr äquidistant. Sie werden beliebig klein, wenn man sich der Dissosiationsenergie nähert ($V = 0$):

Die Energien für Schwingungsanregungen von Molekülen liegen in der Größenordnung $\Delta E \approx 0,1\text{eV}$, das entspricht infrarotem Licht. Elektromagnetische Wellen werden allerdings nur ausgesandt (bzw. absorbiert), wenn es zu einer Änderung des elektrischen Dipolmoments kommt (Auswahlregel $\Delta n = \pm 1$). Bei symmetrischen Molekülen H_2, O_2, etc. und anderen Molekülen ohne Dipolmoment erfolgt die Anregung durch Stöße.

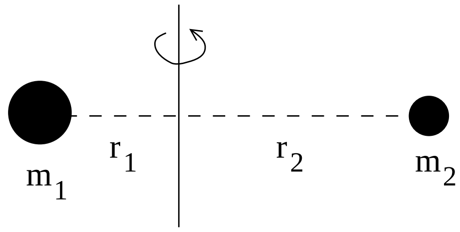


b) Rotationen

Neben den Schwingungen, d.h. periodischen Änderungen des Atomabstandes, können bei Molekülen auch Rotationen angeregt werden. Einfachstes Beispiel ist die Rotation eines 2-atomigen Moleküls um den gemeinsamen Schwerpunkt:

Für die Rotation gilt

$$\boxed{E_{rot} = \frac{1}{2}I\omega^2 = \frac{L^2}{2I}}$$



Das Trägheitsmoment ist $I = \int r^2 dm$ oder $\sum\limits_i m_i r_i^2$ für diskrete Massenverteilungen. Für eine Rotation um den gemeinsamen Schwerpunkt gilt $I = \mu d^2$ ($d = r_1 + r_2$, $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$). Wie jeder Drehimpuls in der Quantenmechanik ist auch der Drehimpuls bei Molekülrotation quantisiert (Bahndrehimpuls).

$$|\vec{L}| = L = \sqrt{l(l+1)}\hbar \quad l = 0, 1, 2, \ldots$$

Die möglichen Anregungsniveaus haben deshalb die folgenden Werte:

$$E_{rot} = \frac{l(l+1)\hbar^2}{2I}$$

und für die Differenzen der Energiestufen erhält man

$$\boxed{\Delta E = \frac{\hbar^2}{I}(l+1)}$$

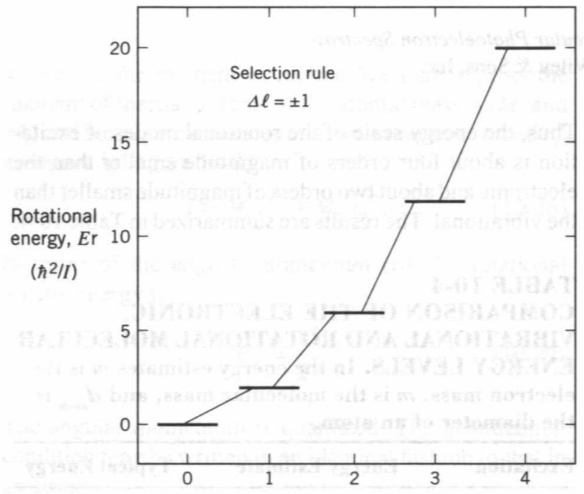


FIGURE 10-9 Rotational energy levels of a molecule. The energy units are the reduced Planck's constant squared divided by the moment of inertia of the molecule. The energy levels are proportional to $\ell(\ell+1)$, where ℓ is the molecular angular momentum quantum number. The selection rules for transitions between levels are $\Delta\ell = \pm 1$. The order of magnitude of the photon energy from a typical transition is 10^{-3} eV.

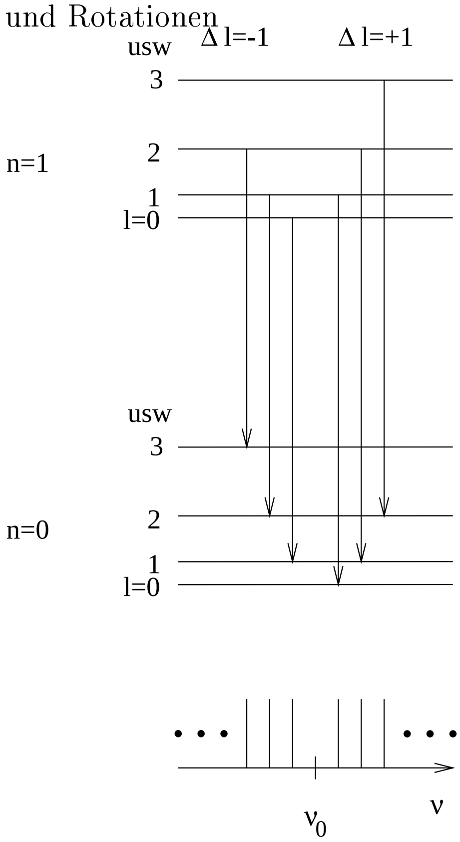
Die Anregungsenergien für Molekülrotationen liegen im Bereich von 10^{-3}eV. Elektromagnetische Strahlung wird wiederum nur ausgesendet, falls es zu einer Änderung des elektrischen Dipolmoments kommt. (entspricht Mikrowellen)

7.3 Molekülspektren

Die Anregungen von Molekülschwingungen und Rotationen überlagern sich. Hinzu kommen natürlich noch die Anregungen der Elektronenhülle. Für eine gegebene Anregung der Hülle (E_e) hängt die Energie des Moleküls von den Quantenzahlen n (Schwingung) und l (Rotation) ab:

$$\begin{aligned} E_{nl} = {} & E_e + \left(n - \frac{1}{2}\right) h\nu_0 + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2I} \\ & \approx \text{eV} \quad \approx 0,1\text{eV} \qquad \approx 0,001\text{eV} \end{aligned}$$

Energieniveaus der Schwingungen
und Rotationen



Frequenzspektren

Die Energieniveaus der Rotationsanregungen liegen sehr viel dichter beieinander als die der Schwingungen, d.h. es bildet sich ein Band aus eng beieinanderliegenden Linien. Wegen der Auswahlregel $\Delta l = \pm 1$ gibt es bei ν_0 eine Lücke im Frequenzspektrum. Die Frequenzen $\nu < \nu_0$ $(\Delta l = -1)$ nennt man P-Zweig, und $\nu > \nu_0$ R-Zweig.
Ein Beispiel ist das Schwingungs- und Rotationsspektrum des HCl-Moleküls: Man beobachtet jeweils zwei Linien auf Grund der Präsenz der beiden Chlorisotope ^{35}Cl und ^{37}Cl. Die Energieabstände sind nicht genau äquidistant. Das Molekül wird durch die Rotation verzerrt und damit ändert sich die Eigenfrequenz der Schwingung ω_0.

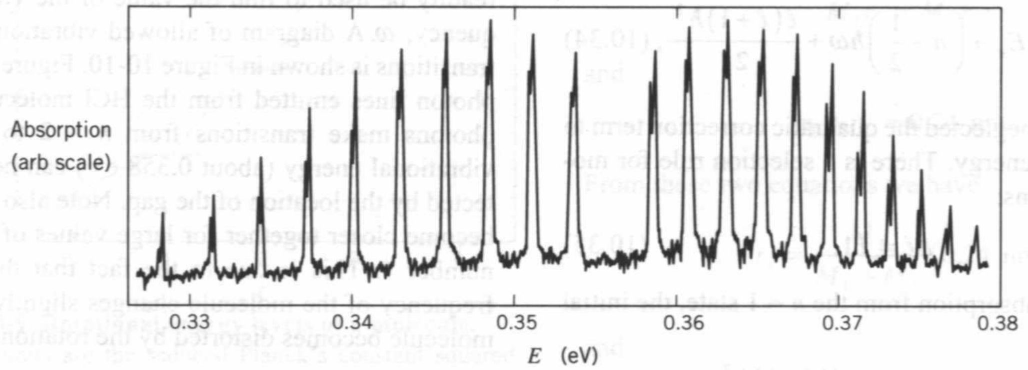


FIGURE 10-11 Vibrational–rotational photon lines from the HCl molecule. The transitions are from the vibrational first excited state ($n = 2$) to the vibrational ground state ($n = 1$). The transitions obey the angular momentum selection rule, $\Delta\ell = \pm 1$. Each photon line is split in two due to the presence of both ^{35}Cl and ^{37}Cl. After R. L. Sproull and W. A. Phillips, *Modern Physics: The Quantum Physics of Atoms, Solids, and Nuclei,* Wiley (copyright © 1985).

Im Allgemeinen sind Molekülspektren komplizierter, und zwar aus folgenden Gründen:

a) Kompliziertere Moleküle haben mehrere Schwingungsmoden. Ein aus N Atomen bestehendes Molekül kann auf

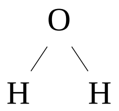
$$3N - f_T - f_R = 3N - 3 - f_R$$

($f_T = 3$ Translationsfreiheitsgrade des Schwerpunktes
f_R Rotationsfreiheitsgrade)
Arten schwingen.

Beispiel: CO_2 $\quad O = C = O$: $\quad 3 \cdot 3 - 3 - 2 = 4$ Schwingungsmoden

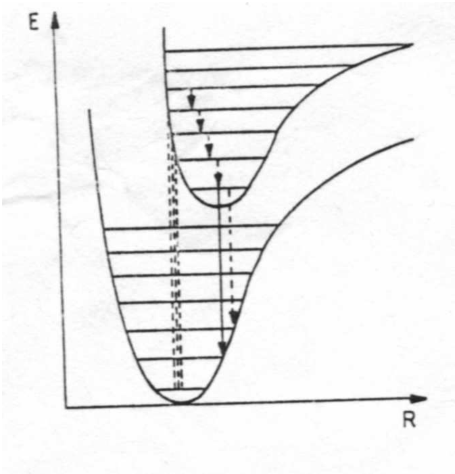
b) Moleküle haben bis zu drei Rotationsfreiheitsgrade
z.B. H_2:

$f_R = 2$ $\quad H_2O$:



$f_R = 3$

c) Anregungen der Elektronenhülle:

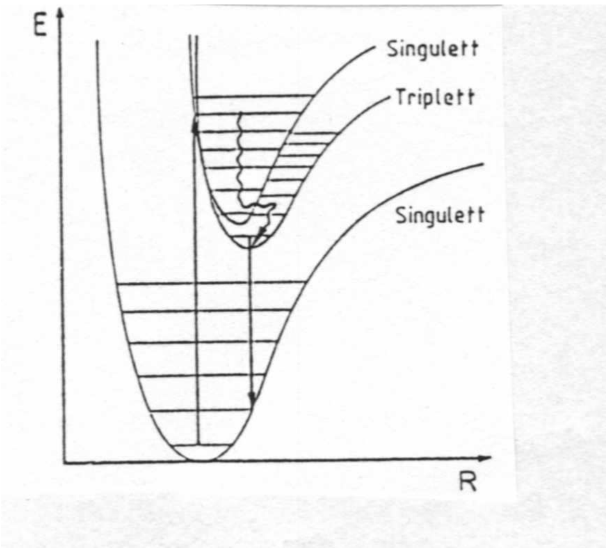


Werden Elektronen eines Moleküls angeregt, so ändert sich oft auch der Abstand, bei dem das Minimum des Potentials vorliegt; meist vergrößert er sich. Die Anregung des Elektrons erfolgt so schnell, dass sich der Molekülabstand nicht anpassen kann. Das Molekül wird auch zum Schwingen angeregt. Durch Stöße mit Nachbarn baut sich diese Schwingungsanregung meist ab, bevor das Elektron in den Grundzustand zurückfällt. (Franck-Condon-Prinzip)

Anregungs- und Emissionsenergie sind in diesem Fall verschieden. Der Stoff kann seine Emissionswellenlänge nicht absorbieren (<u>Fluoressenz</u>). Dieses Verhalten wird beim Szintillator ausgenutzt.

Manchmal kann das Elektron im angeregten Zustand durch Stöße in einen überlappenden, metastabilen Zustand übergehen, z.B. ein Triplettzustand. Dieser hat eine lange Lebensdauer und die Anregung klingt nur langsam ab.

<u>Phosphoressenz</u>



7.4 Spezifische Wärme

Die spezifische Wärmekapazität C eines Stoffes ist definiert als die Wärme Q, die ein Mol pro Änderung der Temperatureinheit aufnehmen kann

$$C = \frac{1}{N}\frac{dQ}{dT} \qquad N\text{: Zahl der Mole}$$

Die Wärmekapazität hängt vom thermodynamischen Prozess ab. Wir betrachten hier Wärmekapazitäten bei konstantem Volumen, d.h. keine äußere Arbeit:

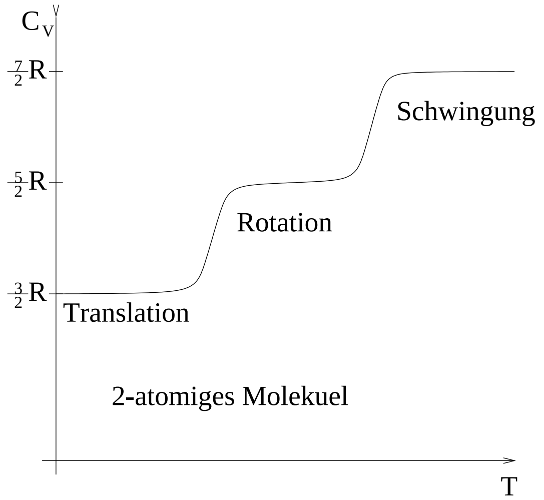
$$C_V = \frac{1}{N}\frac{dQ}{dT}\bigg|_{V=const}$$

Aus der Wärmelehre wissen wir, dass für ideale, einatomige Gase (Edelgase) gilt:

$$C_V = \frac{3}{2}R \qquad R = kN_L = 8,31\frac{J}{Kmol} \text{ Gaskonstante}$$

Der Grund ist, dass einatomige Moleküle drei Translationsfreiheitsgrade besitzen und jedem die innere Energie $U = \frac{1}{2}kT$ zugeordnet ist. (Mittelwert pro Molekül!)

Für Gase aus mehratomigen Molekülen ist die Wärmekapazität größer, weil die Anregung von Rotationen und Schwingungen die innere Energie erhöht. Der Temperaturverlauf von C_V für ein zweiatomiges Gas ist nebenstehend skizziert:



<u>Erklärung des Temperaturverlaufs</u>

a) Bei niedrigen Temperaturen sind nur Translationen der Moleküle möglich. Diese Energiezustände sind nicht quantisiert und es bedarf keiner Mindestenergie (Wir betrachten ein makroskopisches Gasvolumen!). Die Wärmekapazität ist daher die eines einatomigen Gases $C_V = \frac{3}{2}R$.

b) Bei höheren Energien können Rotationszustände angeregt werden: $E_{rot} = \frac{\hbar^2}{2I}l(l+1)$. Die Mindestenergie zur Anregung einer Rotation ($l = 0 \to l = 1$) ist deshalb $\boxed{E_{min} = \frac{\hbar^2}{I}}$

Rotationen können nur angeregt werden, wenn die Temperatur hoch genug ist $\boxed{kT \geq \frac{\hbar^2}{I}}$ und ein zweiatomiges Molekül hat dann bei der Temperatur T im Mittel die Rotationsenergie ($f_{rot} = 2$): $\underline{E_{rot} = f_{rot}\frac{1}{2}kT = kT}$

Für einen typischen Wert von $E_{min} = \frac{\hbar^2}{I} \approx 10^{-3}$eV findet man $T \gtrsim 12K$. Rotationen werden also schon bei sehr tiefen Temperaturen angeregt! Die Wärmekapazität steigt ab dieser Temperatur auf $C_V = \frac{5}{2}R$. Der Übergang ist nicht scharf, weil gemäß der Boltzmann-Verteilung

Rotationsniveaus bereits bei niedrigeren Temperaturen besetzt sind bzw. erst bei höheren besetzt werden.

c) Bei noch höheren Temperaturen können auch Schwingungen angeregt werden. Ein zweiatomiges Molekül besitzt einen Schwingungsmodus. Einem Schwingungsmodus entsprechen zwei Freiheitsgrade, weil sich die Energie einer Schwingung aus potentieller und kinetischer Energie zusammensetzt (im Gegensatz zur Rotation).
Die mittlere Schwingungsenergie eines zweiatomigen Moleküls bei der Temperatur T beträgt deshalb
$\underline{E_{osz} = 2 \cdot \frac{1}{2}kT = kT}$

Die Schwingungsenergien sind quantisiert

$$E_n = \left(n - \frac{1}{2}\right)\hbar\omega_0 \quad n = 1, 2, 3, \ldots$$

Wir haben gesehen, dass die Differenz der Energieniveaus typischerweise von der Größenordnung $\Delta E \approx 0,1\text{eV}$ ist.
Schwingungen werden deshalb erst bei viel höheren Energien als Rotationen angeregt.
$kT \geq \hbar\omega_0$
$\Rightarrow T \gtrsim 1200K$

Oft dissoziieren die Moleküle bereits bei tieferen Temperaturen.

7.5 Quantenstatistik

Bevor wir uns näher mit der metallischen Bindung und den Eigenschaften von Festkörpern (Metallen, Halbleitern) befassen, müssen wir uns zunächst mit der Statistik in der Quantentheorie befassen. In der klassischen, statistischen Thermodynamik wird die Verteilung der inneren Energie eines Systems auf die Teilchen, aus denen es besteht, behandelt. Aus dem zweiten Gesetz der Thermodynamik folgt, dass jede Verteilung der Gesamtenergie des Systems auf die N Teilchen (Moleküle) gleich wahrscheinlich ist. Damit erhält man die Wahrscheinlichkeit, dass ein Teilchen die Energie E besitzt aus der Maxwell-Boltzmann-Verteilung:

$$\boxed{f_{MB} = Ce^{-\frac{E}{kT}}}$$

Die Konstante C wird aus der Normierungsbedingung $\int dECe^{-\frac{E}{kT}} = 1$ bestimmt

Bei der Ableitung der Maxwell-Boltzmann-Verteilung werden zwei wichtige Annahmen gemacht:

1. Die Teilchen sind unterscheidbar, d.h. der Austausch der Energien zweier Teilchen ergibt einen anderen Zustand.

2. Eine beliebige Anzahl von Teilchen darf eine bestimmte Energie E besitzen.

Beide Annahmen sind in der Quantentheorie verletzt!
Beispiel: Die Wellenfunktion der Elektronen in einem Atom ($Z > 1$) überlappen. Die Elektronen sind dadurch ununterscheidbar. Außerdem dürfen nicht beliebig viele Elektronen die gleiche Energie besitzen (Pauli-Prinzip).

Wie muss man die Maxwell-Boltzmann-Verteilung für ununterscheidbare Teilchen abändern? Wir müssen zwischen Bosonen und Fermionen differenzieren.

ununterscheidbare Bosonen: ganzzahliger Spin $s = 0, 1, 2, \ldots$
Zwei ununterscheidbare Bosonen haben eine symmetrische Wellenfunktion.

$$\Psi_S = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\Psi_a(\vec{r_1})\Psi_b(\vec{r_2}) + \Psi_a(\vec{r_2})\Psi_b(\vec{r_1})\right]$$

Der Normierungsfaktor $\frac{1}{\sqrt{2}}$ folgt aus der Bedingung $\int dV |\Psi_S|^2 = 1$

Die Wahrscheinlichkeitsdichte, dass die beiden Bosonen im gleichen Quantenzustand sind, also $a = b$, ist

$$|\Psi_S|^2 = \frac{1}{2}| \left[\Psi_a(\vec{r_1})\Psi_a(\vec{r_2}) + \Psi_a(\vec{r_2})\Psi_a(\vec{r_1})\right] |^2 = 2|\Psi_a(\vec{r_1})|^2|\Psi_a(\vec{r_2})|^2$$

Wären die beiden Bosonen unterscheidbar, so ergäbe sich (keine Symmetrieforderung)
$\Psi = \Psi_a(\vec{r_1})\Psi_a(\vec{r_2}) \rightarrow |\Psi|^2 = |\Psi_a(\vec{r_1})|^2|\Psi_a(\vec{r_2})|^2$

Zwei ununterscheidbare Bosonen haben demnach eine doppelt so hohe Wahrscheinlichkeit sich im gleichen Quantenzustand zu befinden wie zwei unterscheidbare. Allgemein: In einem System mit n ununterscheidbaren Bosonen ist diese Wahrscheinlichkeit um einen Faktor $n!$ größer. Wenn ein Zustand bereits mit n Bosonen besetzt ist, ist die Wahrscheinlichkeit ein weiteres ununterscheidbares hinzuzufügen um den Faktor $n + 1$ erhöht:

$$W^{Boson}_{a \to b} = (n_b + 1) W_{a \to b}$$

$W^{Boson}_{a \to b}$ Übergangswahrscheinlichkeit $a \rightarrow b$ für ununterscheidbare Bosonen
$W_{a \to b}$ ... für unterscheidbare Teilchen
n_b Zahl der Bosonen im Zustand b

Das Verhältnis der Besetzungszahlen $\frac{n_a}{n_b}$ im thermischen Gleichgewicht ergibt sich aus den reziproken Übergangswahrscheinlichkeiten:

$$\begin{aligned} \frac{n_a}{n_b} &= \frac{W^{Boson}_{b \to a}}{W^{Boson}_{a \to b}} = \frac{n_a + 1}{n_b + 1} \frac{W_{b \to a}}{W_{a \to b}} \qquad \text{mit } \frac{W_{b \to a}}{W_{a \to b}} = e^{-(E_a - E_b)/kT} \text{ Maxwell-Boltzmann} \\ &= \frac{n_a + 1}{n_b + 1} \frac{e^{-\frac{E_a}{kT}}}{e^{-\frac{E_b}{kT}}} \\ \Rightarrow \frac{n_b + 1}{n_b} e^{-\frac{E_b}{kT}} &= \frac{n_a + 1}{n_a} e^{-\frac{E_a}{kT}} \end{aligned}$$

Die linke und rechte Seite dieser Gleichung hängen jeweils nicht von der Besetzungszahlen oder der Energie des anderen Zustandes ab. Da das für alle Zustände gelten muss, kann dieser Ausdruck nur ein Parameter sein, der von der Temperatur abhängt:

$$\frac{n_a + 1}{n_a} e^{-\frac{E_a}{kT}} = A(T) \equiv A$$

Nach n_a aufgelöst erhalten wir

$$n_a = \boxed{f_{BE} = \frac{1}{Ae^{\frac{E_a}{kT}} - 1}} \qquad \text{Bose-Einstein-Verteilung}$$

Für ein Gas von Photonen ist $A = 1$. Die Bose-Einstein-Verteilung ist in der Planckschen Strahlungsformel für einen schwarzen Strahler enthalten (Ableitung siehe z.B. Rohlf).

$$\frac{dR}{d\lambda} = \frac{2\pi hc^2}{\lambda^5} \frac{1}{e^{\frac{hc}{\lambda kT}} - 1} \qquad \text{Strahlungsleistung pro Fläche und Wellenlängeneinheit}$$

<u>Ununterscheidbare Fermionen:</u> halbzahliger Spin $s = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \ldots$
Zwei ununterscheidbare Fermionen haben eine <u>antisymmetrische</u> Wellenfunktion

$$\Psi_A = \frac{1}{\sqrt{2}} [\Psi_a(\vec{r_1})\Psi_b(\vec{r_2}) - \Psi_a(\vec{r_2})\Psi_b(\vec{r_1})]$$

Die Wahrscheinlichkeit, dass sie im gleichen Quantenzustand sind, ist Null ($|\Psi_A|^2 = 0$, für $a = b$). Also ist die Übergangswahrscheinlichkeit $W_{a\to b}^{Fermion} = 0$, wenn $n_b = 1$ ist. Falls $n_b = 0$ ist, dann entspricht die Übergangswahrscheinlichkeit derjenigen unterscheidbarer Teilchen. Zusammengefasst:

$$W_{a\to b}^{Fermion} = (1 - n_b) W_{a\to b}$$

Für das Verhältnis der Besetzungszahlen finden wir also:

$$\frac{n_a}{n_b} = \frac{W_{b\to a}^{Fermion}}{W_{a\to b}^{Fermion}} = \frac{1 - n_a}{1 - n_b} \frac{W_{b\to a}}{W_{a\to b}} = \frac{1 - n_a}{1 - n_b} \frac{e^{-\frac{E_a}{kT}}}{e^{-\frac{E_b}{kT}}}$$
$$\Rightarrow \frac{1 - n_b}{n_b} e^{-\frac{E_b}{kT}} = \frac{1 - n_a}{n_a} e^{-\frac{E_a}{kT}}$$

Mit dem gleichen Argument wie bei den Bosonen folgt, dass beide Seiten einem nur von der Temperatur abhängigen Parameter gleichen müssen

$$\frac{1 - n_a}{n_a} e^{-\frac{E_a}{kT}} = A(T) \equiv A$$

Nach n_a aufgelöst erhalten wir

$$n_a = \boxed{f_{FD} = \frac{1}{Ae^{\frac{E_a}{kT}} + 1}} \qquad \text{Fermi-Dirac-Verteilung}$$

Für A kann man schreiben $A = e^{-\frac{E_F}{kT}}$, also

$$f_{FD} = \frac{1}{e^{\frac{E_a - E_F}{kT}} + 1} \qquad E_F\text{: Fermi-Energie}$$

Die Funktion f_{FD} gibt die Wahrscheinlichkeit an, dass der Zustand a mit der Energie E_a besetzt ist, z.B. in einem Gas aus Elektronen.

Vergleich der Verteilungsfunktionen

	Maxwell-Boltzmann	Bose-Einstein	Fermi-Dirac
Verteilung	$f_{MB} = \frac{1}{Ae^{\frac{E}{kT}}}$	$f_{BE} = \frac{1}{Ae^{\frac{E}{kT}} - 1}$	$f_{FD} = \frac{1}{Ae^{\frac{E}{kT}} + 1}$
Teilchen-Typ	unterscheidbar	identische Bosonen	identische Fermionen
Spin	beliebig	0, 1, 2, ...	1/2, 3/2, 5/2, ...
Max. Anz. von Teilchen pro Zustand	kein Grenzwert	kein Grenzwert	1
Beispiel	Ideale Gase	thermische Strahlung	Elektronen im Metall

Die drei Funktionen unterscheiden sich nur durch den Term 0, ± 1 im Nenner. Dieser Term ist wichtig bei kleinen Energien $Ae^{\frac{E}{kT}} \lesssim 1$, bei denen quantenphysikalische Unterschiede zwischen Fermionen und Bosonen auftreten. Bei hoher Energie gehen die Verteilungen ineinander über.

Die oben diskutierten Verteilungen geben mögliche Besetzungszahlen bzw. -wahrscheinlichkeiten für Energiezustände an. Um ein quantenmechanisches Gas von Teilchen zu beschreiben, müssen wir noch die Zustände bestimmen, die zur Verfügung stehen. Wir betrachten Teilchen in einem Kasten mit den Kantenlängen L_x, L_y und L_z. Im eindimensionalen Problem eines Teilchens im Potentialkasten haben wir gesehen, dass wir nur die Wellenzahlen $k = n\frac{2\pi}{L}$ mit $n = \pm 1, \pm 2$ erlauben (periodische Randbedingung). Verallgemeinert auf unser dreidimensionales Problem folgern wir, dass nur solche Wellenzahlvektoren $\vec{k}$ erlaubt sind, für die gilt

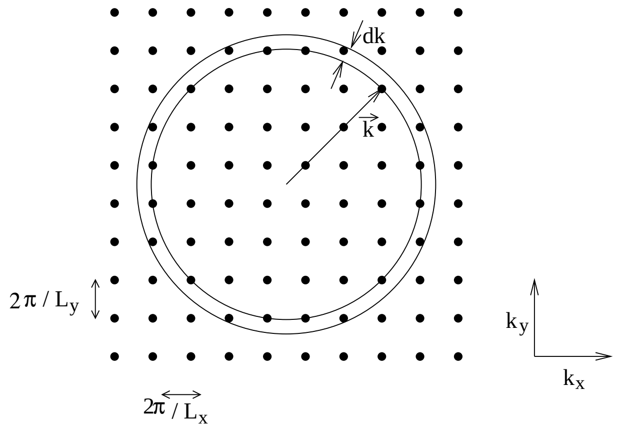
$$k_x = \frac{2\pi}{L_x}n_x, k_y = \frac{2\pi}{L_y}n_y, k_z = \frac{2\pi}{L_z}n_z$$

$$n_x, n_y, n_z = \pm 1, \pm 2, \ldots$$

Im $\vec{k}$-Raum bilden diese Wellenvektoren ein Punktgitter. Wir wollen die erlaubten $\vec{k}$-Werte zählen. Jedem k-Wert kann man ein Volumen

$$V_k = \frac{2\pi}{L_x}\frac{2\pi}{L_y}\frac{2\pi}{L_z} = \frac{8\pi^3}{V}$$

zuordnen. Die Dichte der erlaubten Werte im $\vec{k}$-Raum ist daher $\rho_k = \frac{1}{V_k} = \frac{V}{8\pi^3}$. Punkte mit gleichem Betrag des Wellenzahlvektors $|\vec{k}| = k$ liegen auf einer Kugeloberfläche, im Grenzfall $k \gg \frac{2\pi}{L_x}, \frac{2\pi}{L_y}, \frac{2\pi}{L_z}$. Die Zahl der $|\vec{k}|$-Werte in einer Kugelschale der Dicke dk ist deshalb $\rho_k \cdot 4\pi k^2 dk = \frac{1}{2}\frac{V}{\pi^2}k^2 dk$.



Wir betrachten jetzt nichtrelativistische Teilchen der Masse m:
$E = \frac{p^2}{2m} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ und aus $\frac{dE}{dk} = \frac{\hbar^2}{m}k$ folgt $dk = \frac{m}{\sqrt{2mE}\hbar}dE$ und damit für die Zahl der $|\vec{k}|$-Werte im Energieintervall E bis $E + dE$:

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

Die Zahl der verfügbaren Plätze steigt also proportional zu $\sqrt{E}$. Wir betrachten jetzt ein Gas aus „freien" Elektronen, d.h. wir vergessen für einen Moment ihre Wechselwirkung durch die elektrische Ladung. Elektronen sind Fermionen mit zwei Spinzuständen, d.h. jeder $\vec{k}$-Wert kann doppelt besetzt werden. Die Zahl der Plätze ist also

$$Z_e(E)dE = 2 \cdot Z(E)dE = V\frac{\sqrt{2}}{\pi^2\hbar^3}m^{\frac{3}{2}}\sqrt{E}dE$$

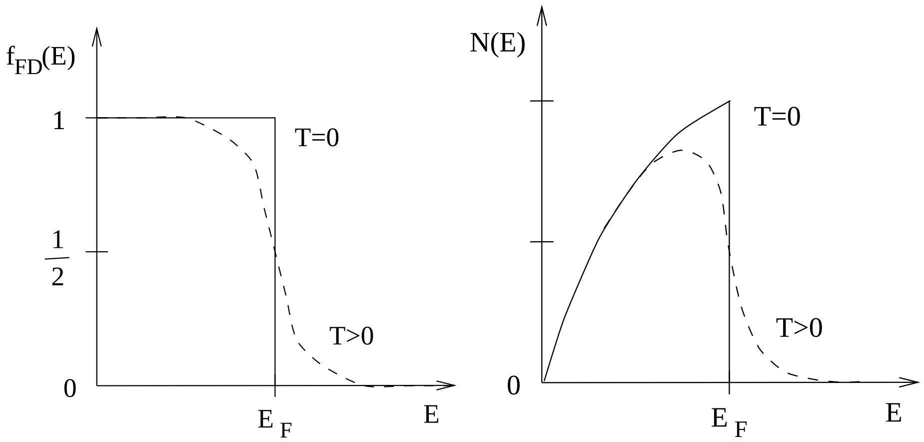
Die Benutzung der zur Verfügung stehenden Plätze wird durch die Fermi-Dirac-Verteilung bestimmt, die als Funktion der Temperatur die Wahrscheinlichkeit angibt mit der ein Platz besetzt ist. Die Zahl der Elektronen, die sich im Energieintervall E bis $E + dE$ befinden ist also:

$$\boxed{N(E)dE = f_{FD}(E) \cdot 2 \cdot Z(E)dE}$$

Wir betrachten das Gas jetzt bei der Temperatur $T = 0$. Hier gilt:

$$f_{FD}(E) = \frac{1}{e^{\frac{E-E_F}{kT}} + 1} \overset{T \to 0}{=} \begin{cases} 1 & f\ddot{u}r \quad E < E_F \\ 0 & f\ddot{u}r \quad E > E_F \end{cases}$$

Alle zur Verfügung stehenden Zustände bis zur Fermi-Energie E_F sind besetzt, d.h. das Elektronengas nimmt die energetisch güngstigste Konfiguration ein. Für $T > 0$ werden auch Plätze oberhalb der Fermi-Kante besetzt.



7.6 Das Bändermodell

Bei vielen Atomen führt das Verteilen der äußeren Elektronen auf wenige Atome (wie bei der kovalenten Bindung) nicht zu abgeschlossenen Schalen. Diese Atome bilden oft Kristalle, d.h. die Atome sind über große Distanzen regelmäßig angeordnet. Es besteht eine langreichweitige Ordnung (typisch $N_L = 6 \cdot 10^{23}$ Atome). Die Bindungselektronen sind über viele Atome verteilt und nicht mehr einzelnen Atomen oder Atomgruppen zuzuordnen, im Gegensatz zur kovalenten Bindung.

Was passiert nun, wenn man sehr viele Atome nahe zusammen bringt? Sobald die Wellenfunktionen der äußeren Elektronen überlappen, tritt das Pauli-Prinzip in Kraft und diese Elektronen dürfen nicht mehr die gleichen Quantenzahlen besitzen. Elektronen, die in entfernten Atomen die gleiche Energie besaßen, müssen jetzt verschiedene Energiezustände einnehmen, die Energieniveaus spalten sich auf (das tritt schon im einfachsten Fall des H_2-Moleküls auf). Wenn wir nun ein Kristall aus sehr vielen Atomen betrachten, so werden die Energieniveaus in sehr viele Energieniveaus aufgespalten, die sehr dicht beieinander liegen. Man spricht von Energiebändern.

Das ist hier am Beispiel von Natrium erläutert:

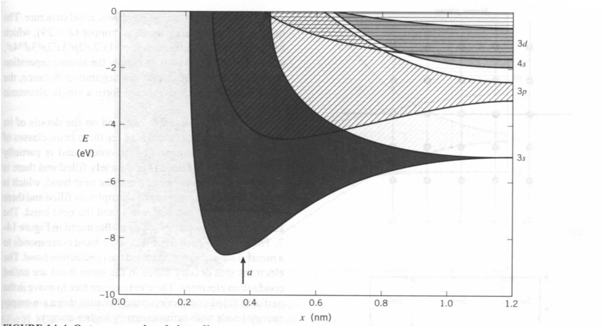


FIGURE 14-4 Outer energy bands in sodium.
The Schrödinger equation is solved for a sodium crystal treating the distance between atoms as a variable (x). At large distances the energy levels are separated, but at small distances they overlap. This explains the conductivity of metals. After J. C. Slater, "Electronic Energy Bands in Metals," *Phys. Rev.* **45**, 794 (1934).

Die Energieniveaus sind in Abhängigkeit des Atomabstandes aufgetragen. Im Grundzustand ist der 3s-Zustand mit einem Elektron besetzt. Dieses Niveau weitet sich zu einem breiten Band. Die Aufspaltung der höheren Niveaus setzt bereits bei größeren Abständen ein. Beim Gleichgewichtsabstand a sind die inneren Niveaus nicht aufgespalten und die Elektronen sind noch den einzelnen Atomen zugeordnet.

Die Bänder eines Festkörperkristalls sind also quasikontinuierliche Energieniveaus. Bänder können sich überlagern oder es gibt Lücken zwischen den Bändern, d.h. Energien, denen keine quantenmechanischen Zustände entsprechen und die daher von Elektronen nicht eingenommen werden können. Das höchstenergetische, vollständig mit Elektronen besetzte Band nennt man Valenzband, das darüberliegende nicht- oder nur teilweise-gefüllte Band heißt Leitungsband. Die Struktur der Bänder bestimmt die Eigenschaften der Festkörper:

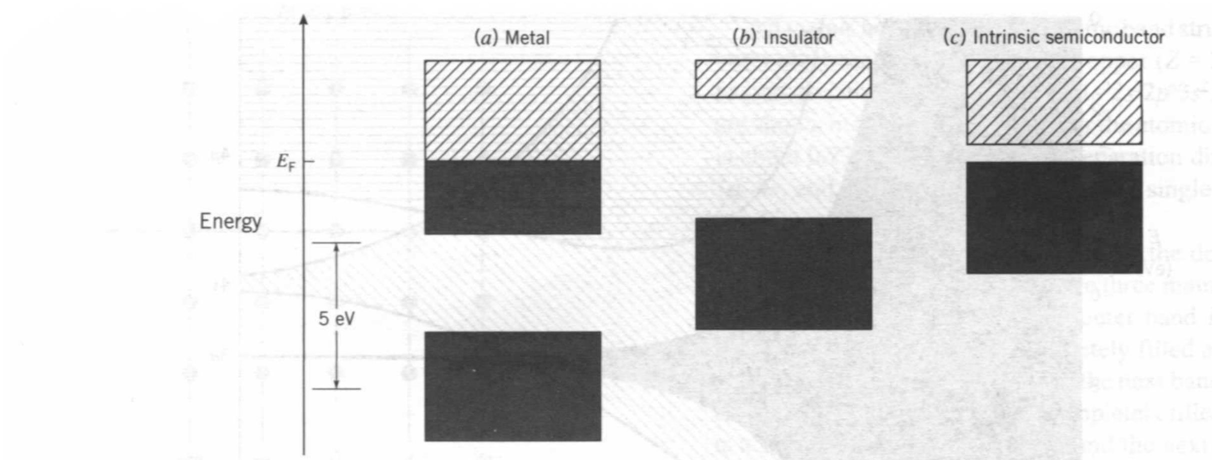


FIGURE 14-7 The generic band structure of solids.
(*a*) In a metal, the outer band is partially filled. (*b*) In an insulator, the outer band is completely full and is separated from the next band by several electronvolts. (*c*) In an intrinsic semiconductor, the outer band is completely full but is separated from the next band by a relatively small energy. The boundary between filled states and empty states is the Fermi energy (E_F).

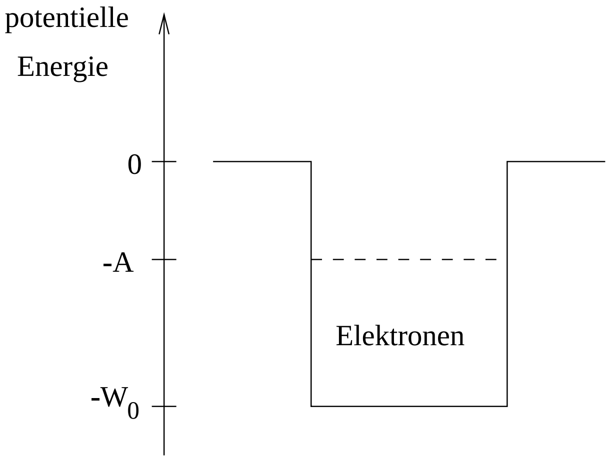
Metalle sind gute elektrische Leiter, weil sie ein nur teilweise besetztes Leitungsband besitzen. Die Elektronen in diesem Band können auf Grund der vielen freien Plätze durch Stöße Energie aufnehmen und sich so frei im Festkörper bewegen. Nichtleiter haben ein leeres Leitungsband und eine große Lücke zwischen Valenz- und Leitungsband. Die Elektronen können deshalb keine Bewegungsenergie aufnehmen. Bei Halbleitern ist diese Energielücke kleiner. Hier können Elektronen durch thermische Anregung in das Leitungsband gebracht werden (siehe unten).

Wodurch wird die Besetzung der Bänder bestimmt? Wir können die Elektronen in den Bändern als Gas betrachten, das sich in einem Potentialtopf befindet. Die Dichte der Zustände für die Elektronen ist dann

$$\rho(E)dE = 2 \cdot \frac{Z(E)}{V} dE = \frac{\sqrt{2}m^{\frac{3}{2}}}{\pi^2 \hbar^3} \sqrt{E} dE$$

Die Dichte der Elektronen pro Energieeinheit ist dann

$$\frac{dn}{dE} = \rho(E) \cdot f_{FD} = \frac{\sqrt{2}m^{\frac{3}{2}}}{\pi^2 \hbar^3} \sqrt{E} \frac{1}{e^{\frac{E-E_F}{kT}} + 1}$$



Um die Gesamtzahl der Elektronen zu erhalten, integrieren wir über E. Das geht besonders einfach für $T = 0$:

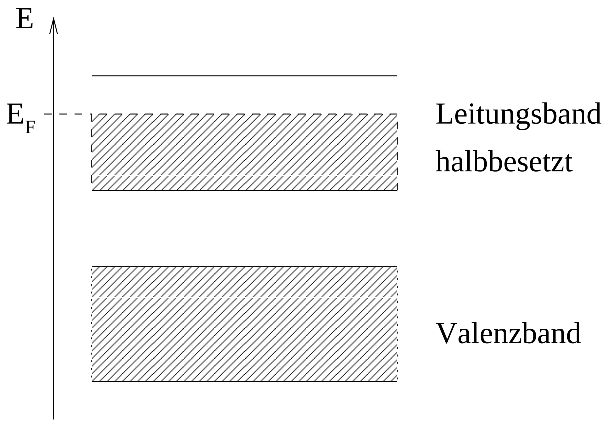
$$n = \int_0^\infty \rho(E) f_{FD} dE = \frac{\sqrt{2}m^{\frac{3}{2}}}{\pi^2 \hbar^3} \int_0^{E_F} \sqrt{E} dE = \frac{2\sqrt{2}m^{\frac{3}{2}}}{3\pi^2 \hbar^3} E_F^{\frac{3}{2}}$$

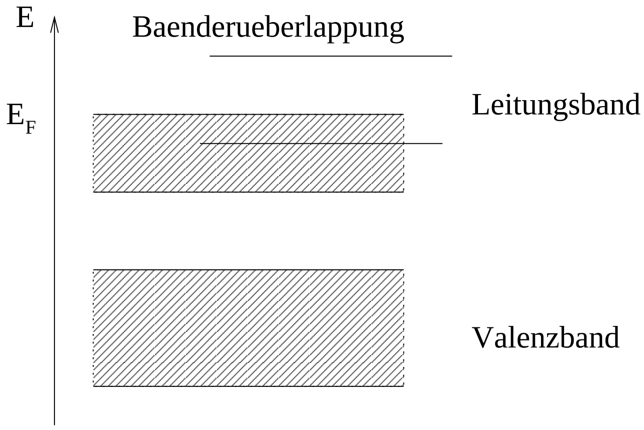
Das lösen wir nach der Fermi-Energie auf und erhalten

$$E_F = \frac{(3T^2)^{\frac{3}{2}}}{2} \frac{\hbar^2}{m} n^{\frac{2}{3}} \qquad n\text{: Dichte der Elektronen}$$

Für einen Stoff mit einem Ladungselektron (z.B. Na, Cu) und einem Atomabstand von $0,3nm$ ist $E_F \approx 4$eV.

Bei Metallen gibt es zwei Möglichkeiten:



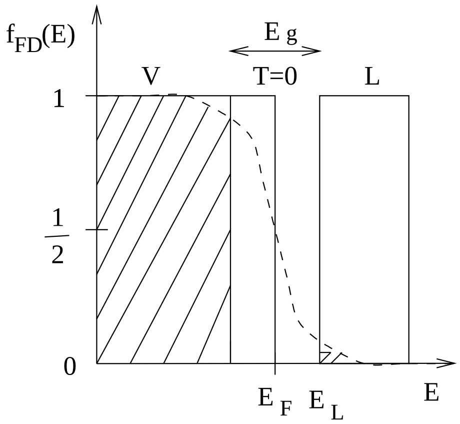


Ein Elektron pro Atom im Leitungsband (Ag, Au, Cu)

Ein gefülltes und ein leeres Band überlappen Typisch für Atome mit zwei Elektronen/Atom im obersten Band (Erdalkalimetalle)

Die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit von Metallen ist relativ gering. Sie steigt mit sinkender Temperatur, weil Gitterschwingungen abnehmen und somit die Bewegung der Elektronen weniger stören.

Isolatoren sind durch einen großen Abstand zwischen Leitungs- und Valenzband gekennzeichnet, z.B. $Eg = 5,3$eV für Diamant.



Bei $T = 0$ ist die Leitfähigkeit Null, da sich keine Elektronen im Leitungsband befinden. In Wirklichkeit wird die Leitfähigkeit niemals exakt Null, weil Störstellen des Kristallgitters Veränderungen der Bandstruktur hervorrufen und zur Leitfähigkeit beitragen.

Bei $T > 0$ werden einige wenige Elektornen vom Valenz- in das Leitungsband befördert. Die Fermi-Energie liegt in der Mitte der verbotenen Zone. Neben den Elektronen im L-Band tragen auch die jetzt freien Plätze im Valenzband, sogenannte Löcher, zur Leitfähigkeit bei. (Erzeugung von Elektron-Loch-Paaren)
Halbleiter unterscheiden sich von Isolatoren nur dadurch, dass die Breite der verbotenen Zone kleiner ist. Man macht die etwas willkürliche Unterscheidung:

$E_g \leq 2$eV	Halbleiter
$E_g > 2$eV	Isolator

Beispiele für Halbleiter sind die Elemente der vierten Gruppe des Periodensystems: Silizium $E_g = 1,14$eV, Germanium $E_g = 0,67$eV. Auch Verbindungen von Elementen der dritten und fünften Gruppe wie $GaAs$ sind Halbleiter.

Wir wollen jetzt die Temperaturabhängigkeit eines Halbleiters (oder Isolators) diskutieren.

$$\begin{aligned} j &= \sigma \cdot E && \text{Stromdichte = Leitfähigkeit} \cdot \text{elektr. Feld} \\ &= n \cdot Q \cdot v_D \cdot E && n \text{ Dichte der Ladungsträger mit Ladung } Q \\ & && v_D \text{ Driftgeschwindigkeit der Ladungsträger} \end{aligned}$$

Durch Stöße mit den Atomen des Gitters ändern die Elektronen oder Löcher dauernd ihre Richtung. Es stellt sich ein Gleichgewicht ein und die Ladungsträger driften mit der Geschwindigkeit v_D (im Mittel) entlang des angelegten Feldes E: $v_D = \mu \cdot E$. Man nennt μ die Beweglichkeit. Sie ist unterschiedlich für Elektronen und Löcher und hängt auch von der Temperatur ab. Wir erhalten also für die Leitfähigkeit den Ausdruck $\sigma = nQ\mu$. Da sich die Anteile von Elektronen und Löchern addieren, ergibt sich

$$\begin{aligned} \sigma &= n \cdot e \cdot |\mu_+| + n \cdot e \cdot |\mu_-| \\ &\approx n \cdot e \cdot |\mu_-| \end{aligned}$$

Die Beweglichkeit der Löcher ist i.A. kleiner ($|\mu_+| < |\mu_-|$), deshalb vernachlässigen wir sie hier.

Die Zahl der Elektronen pro Volumen im Leitungsband ist gegeben durch

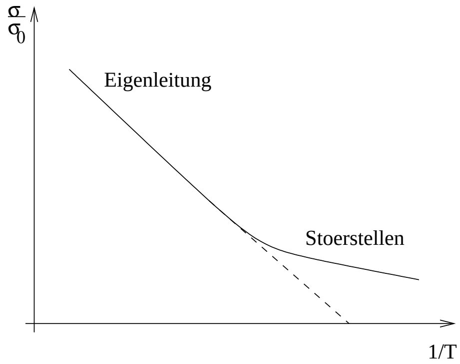
$$n = \int_{E_L}^{\infty} \rho(E) f_{FD}(E,T) dE$$

Für Temperaturen $kT \ll E_g$ können wir näherungsweise annehmen, dass sich alle Elektronen des Leitungsbandes an der unteren Kante aufhalten $E \approx E_L$, d.h. die Integration entfällt und wir erhalten

$$n \propto \frac{1}{e^{\frac{E_L - E_F}{kT}} + 1} \approx e^{-\frac{E_L - E_F}{kT}} = e^{-\frac{E_g}{2kT}} \quad (E_L - E_F = \frac{1}{2} E_g \gg kT)$$

Die Zahl der Ladungsträger steigt sehr stark mit der Temperatur an:
Wir vernachlässigen daher noch die nicht so starke Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeit μ und erhalten

$$\sigma(T) = \sigma_0 e^{-\frac{E_g}{2kT}} \qquad \text{oder} \qquad ln\frac{\sigma}{\sigma_0} = -\frac{E_g}{2kT}$$



Man spricht von Eigenleitung, wenn die Elektronen-Loch-Paare durch thermische Übergänge vom Valenz- ins Leitungsband befördert werden. Bei kleineren Temperaturen ist die Eigenleitung gering und es überwiegen die Effekte durch Störstellen im Kristall.

7.7 Diode und Transistor

Durch Störstellen im Kristall werden die Bandstruktur und damit die Eigenschaften des Festkörpers verändert. Das gezielte Einbauen von Störstellen nennt man Dotierung. Eine sehr wichtige technische Anwendung ist das Dotieren von 4-wertigen Halbleitern(Si, Ge) mit 5-wertigen Atomen(P, As: n-Typ) oder mit 3-wertigen Atomen (Al, Ga: p-Typ):

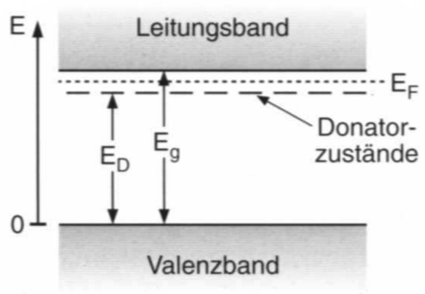


Abb. 14.13. Termschema der Donatorniveaus

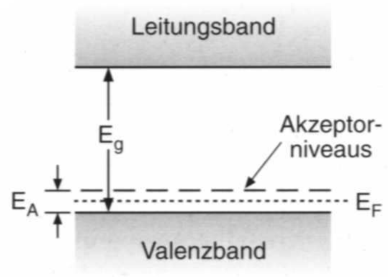
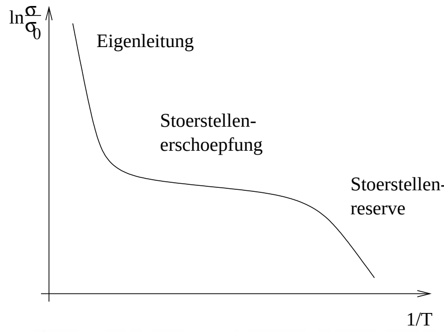


Abb. 14.14. Akzeptorniveaus im Bandschema

In n-Typ Halbleitern haben die Störstellen ein äußeres Elektron mehr als die Atome des Gitters. Dieses Elektron befindet sich auf einem Energieniveau, das sehr nahe am Leitungsband ist (typisch: $E_g - E_D \approx 0,01$eV) und kann deshalb leicht in das Leitungsband befördert werden. Umgekehrt haben in p-Typ Halbleitern die Störstellen ein Elektron weniger. Das führt zur Ausbildung von Energieniveaus knapp oberhalb des Valenzbandes. Auch hier können Elektronen aus dem Valenzband leicht auf diese Akzeptorniveaus gebracht werden. Sie hinterlassen Löcher im Valenzband, die den elektrischen Strom leiten können. Der relative Anteil der Fremdatome in dotierten Halbleitern ist klein $(10^{-4} - 10^{-8})$.

Die Leitfähigkeit eines p- oder n-dotierten Halbleiters als Funktion der Temperatur sieht schematisch aus wie auf der Skizze rechts.



Bringt man einen p- und einen n-dotierten Halbleiter in Kontakt, so besteht in der Übergangszone ein großes Gefälle der Konzentration von Elektronen im Leitungsband und Löcher im Valenzband. Die Elektronen diffundieren deshalb in den p-Teil, in dem sie die Löcher auffüllen. Es entsteht um die pn-Grenze eine Schicht mit wenig freien Ladungsträgern (Verarmungszone). Die p-Seite der Grenzschicht lädt sich negativ auf (Elektronenüberschuss) und die n-Seite positiv (Elektronenmangel). Diese Raumladung hat ein elektrisches Feld zur Folge und damit einen Strom. Das thermische Gleichgewicht ist nun erreicht, wenn dieser Feldstrom den Diffusionsstrom genau ausgleicht.

$$I_D + I_F = 0$$

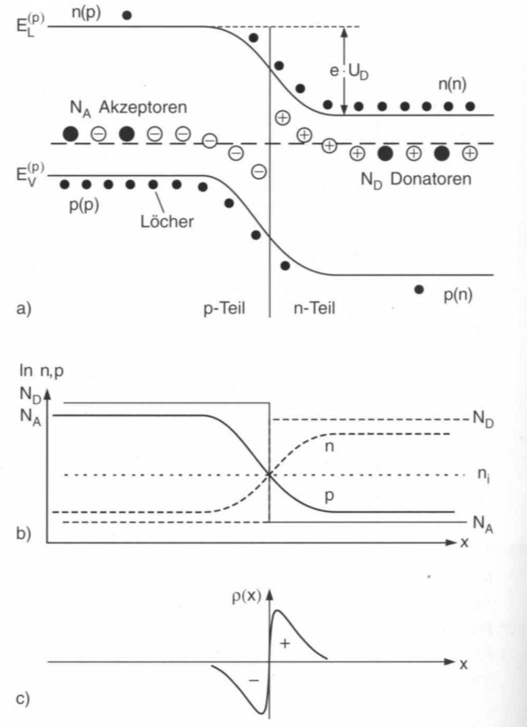
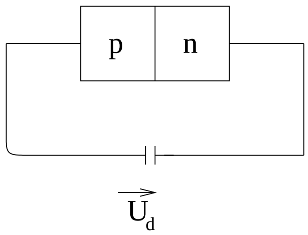


Abb. 14.16a–c. p-n-Übergang. (**a**) Bandschema bei miteinander verbundenen p- und n-Halbleitern; (**b**) Dichteverlauf der freien Elektronendichte $n(x)$ und der Löcherdichte $p(x)$ sowie der Donatorendichte $N_D(x)$ und der Akzeptordichte $N_A(x)$; (**c**) Raumladungsverlauf $\varrho_{el}(x)$

Was passiert, wenn man eine äußere Spannung an den pn-Übergang anlegt?
Im Falle, dass U_a positiv ist, ist das dadurch entstehende elektrische Feld E_a an dem pn-Übergang dem durch die Raumladung bedingten Feld entgegengesetzt.



Das resultierende elektrische Feld am pn-Übergang wird also kleiner und kann die Diffusion nicht mehr kompensieren. Es fließt ein Strom (Flussrichtung). Dieser Strom steigt exponentiell mit der äußeren Spannung an, bis die Diffusionsspannung U_D abgebaut ist, danach linearer Anstieg.
Für den Fall, dass $U_A < 0$ ist, wird die Verarmungszone weiter verbreitert. Elektronen werden aus dem n-Teil, Löcher aus dem p-Teil abgesaugt. Die angelegte Spannung liegt am pn-Über-

gang an, Elektronen können nicht mehr vom n- in den p-Teil diffundieren und Löcher nicht in die andere Richtung. Es fließt noch ein kleiner Strom (Sperrstrom), der durch die Löcher im n-Teil und Elektronen im p-Teil transportiert wird. Deren Konzentration ist allerdings gering.

Der pn-Übergang wirkt also als Diode, die den elektrischen Strom nur in eine Richtung durchläßt. Die Kennlinie einer Halbleiterdiode ist rechts skizziert. Wenn man die Sperrspannung erhöht, kommt es zu einem plötzlichen Anstieg des Stromes (Durchbrechspannung U_S).

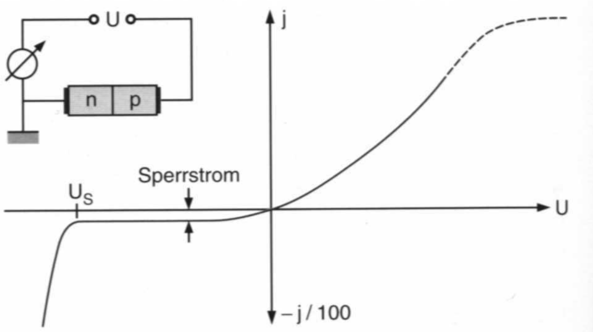


Abb. 14.18. Strom-Spannungs-Charakteristik der p-n-Diode. Man beachte den 100-fach gespreizten Ordinatenmaßstab für negative Ströme

Das läßt sich dadurch verstehen, dass das Potential der oberen Kante des Valenzbandes im n-Teil soweit angehoben wird, dass es über der unteren Kante des Leitunsbandes im p-Teil ist.

Elektronen können dann die Verarmungszone durchtunneln. Das wird technisch für Spannungsstabilisatoren ausgenutzt.

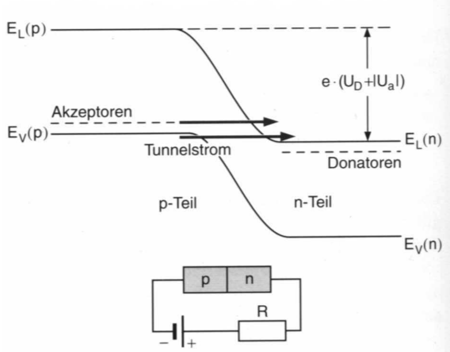


Abb. 14.19. Tunneldiode

Eine weitere sehr wichtige technische Anwendung von dotierten Halbleitern ist der Transistor. Er besteht aus zwei hintereinander geschaltete pn-Übergängen (npn oder pnp).

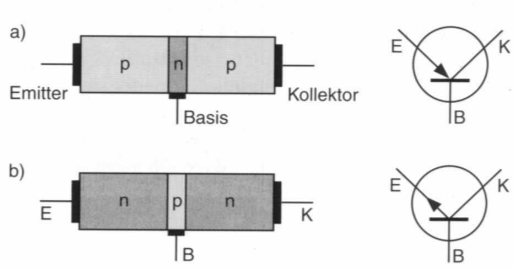


Abb. 14.24. (a) pnp-Transistor und **(b)** npn-Transistor mit ihren Schaltzeichen

Bei Anlegen einer Spannung zwischen Emitter und Kollektor ist einer der beiden pn-Übergänge in Sperrrichtung geschaltet, d.h. dieser pn-Übergang ist von Ladungsträgern verarmt.

Wenn man nun den anderen pn-Übergang in Durchlassrichtung polt, z.B. zwischen Emitter und Basis, und die Basis genügend dünn macht, so wird auch der pn-Übergang zwischen Basis und Kollektor mit Ladungsträgern gefüllt und damit leitend.

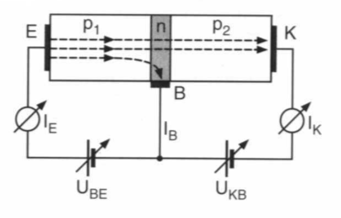
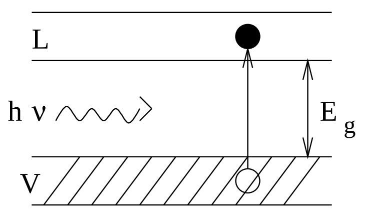


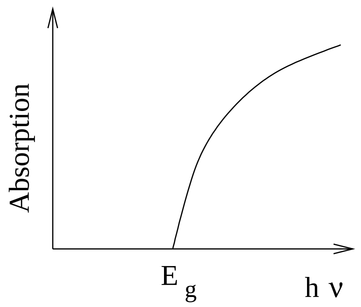
Abb. 14.25. Zur Funktionsweise des pnp-Transistors

Der Transistor wird als Schalter- und Verstärkerelement eingesetzt. Durch die Spannung U_{BE} kann der Strom I_K ein- und ausgeschaltet werden. Entsprechend der elektrische Schaltung kann ein kleiner Strom zwischen Basis und Emitter einen großen Strom zwischen Emitter und Kollektor steuern.

7.8 Andere Themen der Festkörperphysik

a) Optische Eigenschaften von Festkörpern
Den Abstand zwischen Valenz- und Leitungsband bei Halbleitern und Isolatoren kann man durch Bestrahlung mit Licht variabler Wellenlänge bestimmen. Ab einer bestimmten Frequenz wird das Licht absorbiert, weil Elektronen vom Valenz- ins Leitungsband angehoben werden.

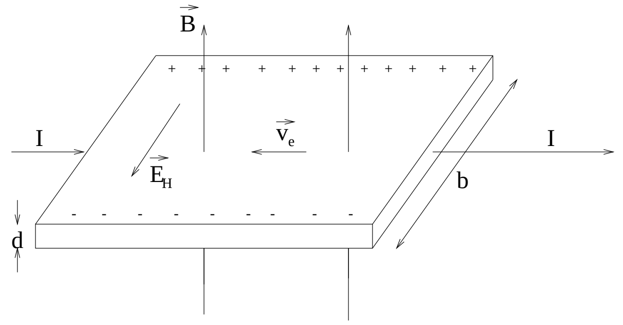




Isolatoren haben Bandlücken $E_g > 2\text{eV}$, d.h. sie sind für sichtbares Licht meist durchsichtig und werden erst im UV-Bereich durchsichtig. Halbleiter, für die $E_g < 2\text{eV}$ gilt, sind schon im sichtbaren Wellenlängenbereich undurchsichtig.
Bemerkung: Wir bezeichnen hier als Isolatoren Kristalle mit großem E_g wie z.B. Diamanten. Andere Isolierstoffe wie Glas, Keramik, Plastik etc. sind anders aufgebaut (amorph, mikrokristallin, ...) und für sie gelten unsere Überlegungen nicht.

Metalle sind für alle Wellenlängen undurchsichtig. Auf Grund des teilweise gefüllten Leitungsbandes mit vielen freien Plätzen können die Elektronen beliebig kleine Frequenzen absorbieren.

b) Halleffekt



Wir betrachten eine Platte aus Metall oder Halbleiter (Breite b, Diche d), durch die der elektrische Strom I fließt.
$I = j \cdot\ b \cdot d = nqv \cdot bd$
j Stromdichte, n Dichte der Ladungsträger,
v Geschwindigkeit der Elektronen (Löcher)

Die Platte befindet sich in dem Magnetfeld $\vec{B}$ dessen Feldlinien senkrecht auf der Platte stehen. Auf die Ladungsträger wirkt daher die Lorentzkraft

$\vec{F_L} = q \cdot \vec{v} \times \vec{B}$

Die Ladungsträger sammeln sich auf einer Seite des Plättchens. In der Skizze ist das für Elektronen dargestellt. Dadurch entsteht ein elektrisches Feld $\vec{E_H}$, das die Kraft $\vec{F_H} = q \cdot \vec{e_H}$ auf die Ladungsträger erzeugt. Im Gleichgewicht heben sich die beiden Kräfte auf

$$\vec{F_L} + \vec{F_H} = 0 = q \cdot \vec{v} \times \vec{B} + q \cdot \vec{E_H} \rightarrow \boxed{\vec{E_H} = -\vec{v} \times \vec{B}}$$

Die von Elektronen und Löchern erzeugten Hallfelder $\vec{E_H}$ sind entgegengesetzt! Wir gehen jetzt zu den Beträgen über und berechnen die an den Seiten der Platte anliegende Hallspannung $U_H = E_H \cdot b$

$$U_H = b \cdot vB = b\frac{I}{nqbd}B = \frac{1}{qn}\frac{BI}{d} = R_H\frac{BI}{d}$$

Die Hallkonstante R_H ist positiv für positive Ladungsträger (Löcher) und negativ für Elektronen. Sind gleichviele Elektronen wie Löcher vorhanden und haben sie die gleiche Beweglichkeit, so ist $R_H = 0$!

Der Halleffekt wird zur Bestimmung von Art und Konzentration der Ladunsträger benutzt. Bei bekanntem R_H kann der Halleffekt zur genauen Messung von Magnetfeldern benutzt werden (Hallsonde).

c)Supraleitung

Bei Abkühlung unterhalb einer kritischen Temperatur T_C verlieren einige Metalle plötzlich ihren elektrischen Widerstand vollständig und leiten den elektrischen Strom ohne Verluste (Supraleitung)

Der Effekt wurde 1911 von H. Owes an Quecksilber entdeckt ($T_C = 4,2K$). Heute hat man Supraleitung an ca. 30 Elementen und vielen Legierungen beobachtet. Die höchste Sprungtemperatur aller Metalle hat Niob mit $T_C = 9,3K$.

Widerstand einer Hg-Probe:

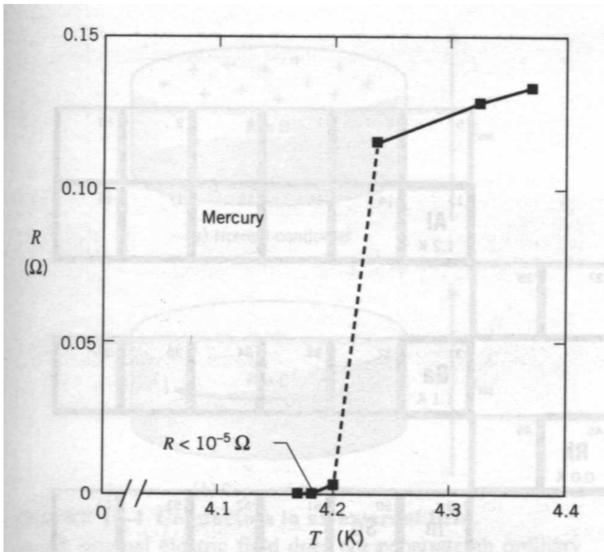
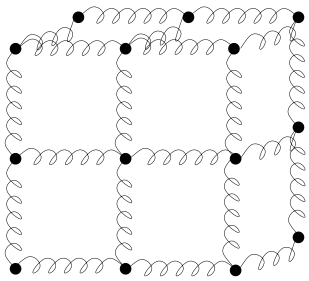


FIGURE 15-2 The discovery of superconductivity by H. K. Onnes.
The electrical resistance *R* of a sample of mercury is plotted as a function of the temperature *T*. At a temperature of about 4.2 K, the resistance suddenly vanishes. The temperature at which the resistance falls to zero is called the critical temperature. From H. K. Onnes, *Commun. Phys. Lab.* **12**, 120 (1911).

Magnetfelder können nicht in Supraleiter eindringen (Meissnereffekt), weil durch den ungehinderten Stromfluß ein Gegenfeld aufgebaut wird, das das äußere Feld kompensiert. Die Supraleitung bricht zusammen, wenn das äußere Magnetfeld oder die Stromdichte im Supraleiter kritische Werte überschreiten.
Die Erklärung der Supraleitung geschieht durch Cooper-Paare: Elektronen finden sich zu lose gebundenen Paaren zusammen. Durch antiparallele Stellung des Spins bilden sie Spin 0 Bosonen, die sich ungehindert (keine Streuung mit dem Atomgitter) durch den Kristall bewegen können. Eine genauere theoretische Behandlung der Supraleitung erfolgt in der Festkörperphysik.
Die Supraleitung findet heute viele technische Anwendungen, besonders der Bau von Magneten mit sehr hoher Feldstärke und ohne ohmsche Verluste. Man kann sehr schnelle und verlustarme Schalter bauen (Josephson-Junctions).
Heute kennt man Materialien mit hohen Sprungtemperaturen (Hochtemperatur-Supraleiter, Bednorz/Müller 1985), die noch oberhalb der Verdampfungstemperatur von N_2 supraleitend werden:
z.B. $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10}T_C = 125K$

d)Spezifische Wärme von Festkörpern

Die Atome in einem Festkörperkristall sind durch elektrische Kräfte gebunden. Atome oder Atomgruppen können Schwingungen um die Ruhelage ausführen und zwar in alle drei Raumrichtungen. Rotationen und Translationen gibt es nicht.



Jeder Schwingungsmodus kann die mittlere Energie $2 \cdot \frac{1}{2}kT$ pro Atom aufnehmen. Die mittlere Energie eines Atoms ist also $\bar{E_{osz}} = 3 \cdot 2 \cdot \frac{1}{2}kT = 3kT$. Für die innere Energie U eines Festkörpers gilt also

$$\begin{aligned} U &= N \cdot N_L \cdot 3kT \quad && N \text{ Zahl der Mole} \\ &= N \cdot 3RT && N_L = 6{,}02 \cdot 10^{23} \end{aligned}$$

Für die spezifische Wärme (bei konstantem Volumen) von Festkörpern gilt daher

$$\boxed{C_V = \frac{1}{N}\frac{dU}{dT} = 3R}$$

Der Temperaturverlauf für verschiedene Festkörper ist nebenstehend skizziert. Wie wir es schon bei Molekülen gesehen haben, sind auf Grund der Quantisierung die Schwingungen bei niedrigen Temperaturen nicht voll angeregt. Die vollständige Anregung erfolgt für schwerere Atome bei kleinen Temperaturen.
Gitterschwingungen werden Phononen genannt.