

Experimentalphysik Va: Festkörperphysik

bei Prof. Klemradt - RWTH Aachen
Autor: Jannis Zeller

Wintersemester 2017/18
Letzte Änderung: 3. Februar 2018

Inhaltsverzeichnis

1. Einführung	3
1.1. Wiederholung: Quantenmechanik	3
1.2. Bose-Einstein Statistik	4
2. Modelle der Wärmekapazität	4
2.1. Einstein-Modell	5
2.2. Debye-Modell	6
2.3. Schwingungsmoden realer Festkörper	7
3. Elektronen in Metallen	8
3.1. Klassisch: Das Drude Modell	8
3.2. Quantenmechanisch: Das Sommerfeld Modell	10
4. Periodensystem der Elemente	12
4.1. Chemische Bindungen	13
4.2. Materialklassen	15
5. Festkörpermodelle in 1D	16
5.1. Kompressibilität, Schall und thermische Ausdehnung in 1D	16
5.2. Monoatomare lineare Kette	18
5.3. Phononen: quantisierte Gitterschwingungen	19
5.4. Zweiatomige lineare Kette in einer Dimension	20
6. Kristallgitter	22
6.1. Atomare Anordnungen in kondensierter Materie	22
6.2. Begrifflichkeiten:	23
6.3. Mögliche Kristallstrukturen	23
6.4. Reziprokes Gitter, Bernoulli-Zone und Wellen in Kristallen	25

7. Streuung und Beugung	26
7.1. Röntgenbeugung	26
7.2. Aufbau eines Streuexperimentes	27
7.3. Strukturfaktor und systematische Abwesenheit	28
7.4. Neutronenstreuung	29
7.5. Röntgenstreuung	29
7.6. Wirkungsquerschnitte	30
7.7. Realstruktureffekte	31
8. Elektronen im periodischen Potential: Bandstrukturen	31
8.1. Effektive Masse und Zustandsdichte	32
8.2. Halbleiter	33
9. Magnetismus	34
9.1. Einführung	34
9.2. Magnetisches Moment	35
9.3. Pauli-Paramagnetismus	36
10. Supraleitung	36
10.1. Grundlegende Eigenschaften	36
10.2. London-Theorie	37
10.3. Supraleitung als Quantenphänomene - BCS-Theorie	38
A. Motivation der London-Gleichungen	38

1. Einführung

Die Festkörperphysik befasst sich mit der Beschreibung von mikroskopischer Struktur und makroskopischer Phänomene von festen Körpern. Das theoretische Rüstzeug wird durch die statistische Physik und Thermodynamik geliefert, daher sind einige der hier verwendeten Begriffe u.U. nur mit einem Grundwissen der statistischen Physik verständlich. Manchmal wird deshalb auf **Theo. IV** verwiesen. Oft sind die Modelle aber generisch und somit auch ohne solche Vorkenntnisse verständlich. Die Beschreibung der Mikrostruktur von Materialien ist besonders bei niedrigen Temperaturen nur quantenmechanisch möglich. Para- und Ferromagnetismus sind ebenfalls nur im Rahmen der Quantenmechanik erklärbar.

1.1. Wiederholung: Quantenmechanik

In der Quantenmechanik wird zunächst eine elementare Konstante, das **Planck'sche Wirkungsquantum** (auch *reduziertes* Wirkungsquantum, wenn durch 2π geteilt wird) eingeführt:

$$\hbar = h/2\pi = 6.5821 \cdot \text{eV} \cdot \text{s}.$$

Die Teilcheneigenschaften Energie und Impuls sind dabei über \hbar mit Welleneigenschaften Frequenz und Wellenlänge verbunden:

$$E = \hbar\omega, \quad \mathbf{p} = \hbar\mathbf{k} \quad \text{wobei} \quad |\mathbf{k}| = \frac{2\pi}{\lambda}.$$

In der Quantenmechanik können gebundene Energiezustände nur diskret sein und hängen mit dem Wirkungsquantum über die **Schrödingergleichung** und dem **Impulsoperator** (hier in Ortsdarstellung) zusammen:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi\rangle = \hat{H} |\psi\rangle, \quad \hat{p} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}}$$

Dabei ist \hat{H} der Operator der Gesamtenergie, den man durch Ersetzung der klassischen Größen durch ihre zugehörigen Operatoren erhält. Die **Heisenberg'sche Unschärferelation** besagt, dass es nicht möglich ist, Ort und Impuls gleichzeitig exakt zu messen oder einzustellen:

$$\Delta p_x \Delta x \geq \frac{\hbar}{2}$$

Dabei ist ΔA die quantenmechanische, statische Unsicherheit der Messung der Größe A . Es gibt auch eine allgemeinere Form der Unschärferelation, die aber hier nicht benötigt wird. Ein sehr wichtiges Resultat ist das Energiespektrum des **harmonischen Oszillators**, also einem Teilchen im Potential $V(x) = kx^2/2$. Die Energieniveaus lauten:

$$E_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right), \quad n \in \mathbb{N}.$$

Der Harmonische Oszillator oder auch ganze „Ensemble“ von harmonischen Oszillatoren sind ein beliebtes Modellsystem in der Physik, da sich jedes Potential, also auch die Bindungspotentiale in einem Festkörper in der Nähe ihres Minimums als parabolisch Approximieren lässt. Ein solches Minimum ist ein Gleichgewichtspunkt.

1.2. Bose-Einstein Statistik

Die **Besetzungswahrscheinlichkeit** eines quantenmechanischen Zustandes n bei einer Temperatur T (und konstanter Teilchenanzahl, Volumen) kann man statistisch mit dem sog. **Boltzmann Faktor** in Beziehung setzen (siehe auch kanonisches Ensemble Theo. IV):

$$P_n \propto e^{-\frac{E_n}{k_B T}},$$

wobei $k_B = 1.38 \cdot 10^{-23}$ J/K die sog. Boltzmann Konstante ist. Die Normierung ist je nach gegebenen E_n vorzunehmen. Man nennt entsprechend, mit $\beta = 1/k_B T$

$$Z = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta E_n}$$

die **Zustandssumme** des Systems. Den Erwartungswert z.B. der Energie erhält man durch die gewichtete Mittelung:

$$\langle E \rangle = \sum_{n=0}^{\infty} E_n P_n = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z.$$

Für ein Ensemble aus **harmonischen Oszillatoren** erhält man:

$$\langle E \rangle = \hbar \omega \left(\frac{1}{2} + \langle n \rangle_T \right) \quad (1.1)$$

mit der **mittleren Besetzungszahl**:

$$\langle n \rangle_T = \frac{1}{e^{\frac{\hbar \omega}{k_B T}} - 1}.$$

Dies nennt man auch die Bose-Einstein Statistik. Sie ist gültig für Teilchen mit ganzzahligem Spin (Bosonen). Man interpretiert die verschiedenen Oszillator-Moden nicht als tatsächliche Bewegung eines einzelnen Teilchens, sondern als abstrakte „**Quasiteilchen**“ - **Phononen** der Energie $\langle E \rangle$, die entsprechend mit der Mode $\omega = E/\hbar$ schwingen. Tatsächlich gilt die Bose-Einstein Statistik allgemein in einer quantenmechanischen Beschreibung eines Gases aus Bosonen.

2. Modelle der Wärmekapazität

In der klassischen Thermodynamik ist ein Freiheitsgrad eine unabhängige Art des Systems, Energie zu speichern, also beispielsweise eine kinetische Bewegung in einer Richtung oder eine linear unabhängige Schwingungsrichtung. Auf jeden dieser Freiheitsgrade fällt, wenn er quadratisch in die Hamiltonfunktion eingeht (Theo. IV), nach dem Gleichverteilungssatz, auch Äquipartitionstheorem, die Energie:

$$\text{Gleichverteilungssatz:} \quad E = \frac{1}{2} k_B T$$

ab. Wir betrachten die einem Stoff zugeführte Wärmemenge ΔQ als:

$$\Delta Q = C m \Delta T,$$

wobei C die spezifische Wärmekapazität genannt wird:

$$C = \frac{\partial U}{\partial T} \quad (2.1)$$

also beispielsweise $3k_B/2$ für ein einzelnes Teilchen (3 Freiheitsgrade der Bewegung). Die Wärmekapazität ist also ein Maß dafür, wie stark das System bei Temperaturänderung seine innere Energie ändert.

Dulong-Petit-Gesetz

Nach dem Dulong-Petit-Gesetz erhält man bei **hohen Temperaturen** einen universellen Grenzwert, der für alle Stoffe gilt: Unter der Annahme, dass bei hohen T alle Teilchen 3 Bewegungs- und 3 Schwingungsfreiheitsgrade besitzen, gilt:

$$C_{\text{molar}} = 3k_B N_A = 3R.$$

Man nennt dies auch den **Dulong-Petit-Grenzwert**. Bei **tiefen Temperaturen** erhielt man aber empirisch¹ ein T^3 Gesetz für Nichtmetalle und ein Gesetz der Form $aT + bT^3$ für Metalle. Diese Abweichung vom Dulong-Petit-Gesetz lässt sich nur Quantenmechanisch beschreiben. Aufgrund der Energiequantelung $E = \hbar\omega$ können die Moden sukzessive nicht mehr angeregt werden, wenn $k_B T$ nicht mehr groß genug ist.

2.1. Einstein-Modell

Einsteins Ziel mit diesem Modell war es, das Problem der Theorie der Wärmekapazität mittels der Quantenmechanik zu lösen. Hierbei verwendete er als Modellsystem den Diamant, der mit einer Wärmekapazität von $0.735R$ sehr stark vom Dulong-Petit Grenzwert abweicht. Der einfache Ansatz war, dass in einem Festkörper bei tiefen Temperaturen nur eine **einzige Schwingungsmode** auftritt, was natürlich eine grobe Näherung ist. Das Modell ist also ein **Festkörper aus harmonischen Oszillatoren** mit nur einer Frequenz. Ein hier und im Folgenden häufig verwendete dimensionslose Größe ist:

$$x = \frac{\hbar\omega}{k_B T}.$$

Gemäß (1.1) erhält man:

$$C = \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} = 3k_B x^2 \frac{e^x}{(e^x - 1)^2}.$$

Der Faktor 3 kommt aus der 3-dimensionalen Betrachtung. Diese Gleichung liefert für tiefe Temperaturen den gewünschten Abfall und konvergiert für große Temperaturen gegen den Dulong-Petit-Grenzwert. In diesem Zusammenhang nennt man $\hbar\omega_E/k_B := T_E$ auch die **Einstein-Temperatur**. Der Parameter ω_E heißt entsprechend auch **Einstein Frequenz**. Dieser ist an die Experimente **anzupassen**.

¹Die Entdeckung dieses und anderer Phänomene die sich nur Quantenmechanisch erklären lassen ist stark verknüpft mit der Entwicklung der Kühltechnik in der ersten Hälfte des 20 Jahrhunderts.

2.2. Debye-Modell

Eine Verbesserung liefert das **Debye-Modell**. Allgemein stellt man fest, dass für ein festes k 3 verschiedene Typen von Wellen in einem Festkörper realisierbar sind: 1 **Longitudinale** und zwei linear unabhängige **Transversale**. Der Ansatz von Debye war, dass für kleine Temperaturen (also kleine Frequenzen / Energien) eine **lineare Dispersionsrelation** im Festkörper vorliegt, d.h.:

$$\omega = vk$$

mit der **Schallgeschwindigkeit** v . Um das T^3 Verhalten der Wärmekapazität zu erhalten benötigt man also gemäß (2.1) eine Innere Energie der Form T^4 wie beim Stefan-Boltzmann Gesetz. Anstatt eines Modell-Hohlraums wird in der Herleitung des Debye Modelles eben ein Festkörper verwendet. Die innere Energie erhalten wir dann durch eine Mittlung über alle Moden im k -Raum:

$$\langle E \rangle = 3 \sum_k \hbar \omega(k) \left(\langle n \rangle_T + \frac{1}{2} \right).$$

Unter der Annahme periodischer Randbedingungen erhält man quantisierte, aber im Grenzfall eines großen Systems quasi-kontinuierliche k -Werte. Damit lässt man die obige Summe in ein Integral übergehen (siehe Theo. IV):

$$\sum_k \rightarrow \left(\frac{L}{2\pi} \right)^3 \int d^3k. \quad (2.2)$$

Während der Rechnung erhält man die **Debye-Frequenz** und eine zugeordnete Debye-Temperatur, sowie den Debye Wellenvektor:

$$\omega_D^3 = 6\pi^2 n v^3 \quad \Rightarrow \quad \hbar \omega_D = k_B T_D.$$

mit der Teilchenanzahldichte n . Durch Substitution erhält man ein Integral über ω :

$$\langle E \rangle = \frac{9N\hbar}{\omega_D^3} \int_0^{\omega_D} d\omega \omega^3 \left(\frac{1}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1} + \frac{1}{2} \right),$$

Die Integration wird hier bei der Debye Frequenz abgebrochen, da die lineare Dispersionsrelation nur beschränkt gültig ist und auch physikalisch Wellenlängen, die kürzer sind als der Atomabstand, nicht sinnvoll sind. Dabei ergibt sich, dass bei der Debye Frequenz genau alle möglichen, also **$3N$, Moden angeregt** sind. Die Wärmekapazität erhält man durch Ableiten und erneute Substitution:

$$C = 9Nk_B \left(\frac{T}{T_D} \right)^3 \cdot \int_0^{T_D/T} dx \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2}$$

Das auftretende Integral nennt man auch Debye Integral und es ist nicht analytisch lösbar.

- Für sehr **kleine Temperaturen** wird die obere Grenze dieses Integrals quasi unendlich. Das uneigentliche Integral lässt sich analytisch lösen und man erhält das gewünschte T^3 -Gesetz:

$$C = \frac{12\pi^4}{5} n L^3 k_B \left(\frac{T}{T_D} \right)^3. \quad (2.3)$$

- Für **hohe Temperaturen** lässt sich die Exponentialfunktion im Debye Integral entwickeln, da $T_D/T \ll 1$ ist. Man erhält den Dulong-Petit Grenzwert:

$$C = 3N_A k_B.$$

Die **Debye-Temperatur** stellt eine **materialabhängige Temperatur-Skala** dar, sodass deutlich oberhalb alle Moden angeregt sind (Dulong Perit) und unterhalb die Model sukzessive einfrieren (Abnahme mit T^3). ω_D ist somit ein Maß für die **Kopplungsstärke** der Atome (oder auch Atombindungen). **Achtung: In verschiedenen Dimensionen erhält man andere Proportionalitäten!**

2.3. Schwingungsmoden realer Festkörper

Zustandsdichte

Eine Zustandsdichte ist definiert als die Anzahl der möglichen Zustände ΔM in einem Frequenzintervall $\Delta\omega$, zentriert um eine Frequenz ω . Kontinuierlich wird dies zu:

$$\lim_{\Delta\omega \rightarrow 0} \frac{\Delta N}{\Delta\omega} =: D(\omega).$$

Mit der Zustandsdichte kann man natürlich auch mittlere Energien u.Ä. bestimmen. Für das Ensemble aus harmonischen Oszillatoren aus dem Debye Modell erhalten wir so:

$$\langle E \rangle = \int_0^\infty d\omega D(\omega) \hbar\omega \left(\langle n \rangle_T + \frac{1}{2} \right)$$

Woraus sich durch Vergleich die Zustandsdichte:

$$D(\omega) = \begin{cases} 9N \frac{\omega^2}{\omega_D^3} & \omega < \omega_D \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$$

ergibt. Von 0 bis ∞ integriert erhält man somit $3N$ Zustände, was den drei möglichen Schwingungsmoden entspricht. Dies ist ein sehr wichtiger Fakt, der stets Berücksichtigt werden muss und auch **Summenregel** genannt wird.

In einem durch periodische Randbedingungen diskretisierten k -Raum erhält man die Zustandsdichte auch durch Betrachtung der möglichen Zustände in einem Frequenzintervall $[\omega, \omega + d\omega]$:

$$dN = 4\pi k^2 dk = 4\pi \left(\frac{\omega}{v_s} \right)^2 \frac{d\omega}{v_s}$$

Pro Volumeneinheit gibt es im k -Raum aus der Diskretisierung $V/(2\pi)^3$ Zustände. Insgesamt ergibt sich also mit unterschiedlichen Schallgeschwindigkeiten der unterschiedlichen Schwingungsmoden den Ausdruck:

$$D(\omega) = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{1}{v_{s,1}^3} + \frac{1}{v_{s,2}^3} + \frac{1}{v_{s,3}^3} \right) \omega^2$$

was mit dem obigen Ergebnis bis auf Umrechnung der Konstanten übereinstimmt.

3. Elektronen in Metallen

Auch durch beide bisher betrachteten Modelle konnte man den linearen Term in der Wärmekapazität von Metallen:

$$C(T) = \gamma T + \beta T^3, \quad (\omega \ll \omega_D)$$

nicht erklären. Die Erklärung folgt nun durch die Betrachtung der Elektronen in Metallen.

3.1. Klassisch: Das Drude Modell

Das Drude Modell beschreibt das Verhalten von Elektronen in Metallen im Rahmen der klassischen Mechanik. Die Grundannahmen dieser Betrachtung lauten:

Annahmen im Drude Modell:

- Die Leitungselektronen im Metall erfahren durch die Atomrümpfe im Mittel nur ein effektives Kastenpotential und wechselwirken miteinander bis auf Stöße nicht. Sie verhalten sich wie ein **ideales Gas**.
- Daher folgen sie der **Maxwell-Boltzmann-Verteilung** mit einer mittleren Geschwindigkeit von

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m_e}}.$$

- Elektronen unterliegen im Metall Streuprozessen, wobei die mittlere Zeit zwischen zwei Streuprozessen, die sog. **Relaxationszeit** τ relevant ist. Diese ist für feste Temperaturen konstant.
- Nach einem Streuprozess besitzt ein Elektron statistisch den Impuls $\mathbf{p} = 0$.
- Zwischen Streuprozessen reagieren die Elektronen aufgrund ihrer Ladung auf äußere elektromagnetische Felder.

Die Wahrscheinlichkeit für einen Stoß lässt sich also durch ein Zeitintervall ausdrücken: dt/τ . Damit ist der Impuls als Gewichteter Mittelwert gegeben durch:

$$\mathbf{p}(t + dt) = \underbrace{0 \cdot \frac{dt}{\tau}}_{\text{Stoß und Impulsverlust}} + \underbrace{(\mathbf{p}(t) + \mathbf{F} dt) \cdot \left(1 - \frac{dt}{\tau}\right)}_{\text{kein Stoß}}$$

Macht man auf der linken Seite eine Taylorentwicklung $\mathbf{p}(t + dt) \approx \mathbf{p}(t) + d\mathbf{p}/dt dt$ und vernachlässigt entsprechend auf der rechten Seite den quadratischen Term in dt , so ergibt sich:

$$\boxed{\frac{d\mathbf{p}}{dt} = \mathbf{F} - \frac{\mathbf{p}}{\tau}}$$

Hierbei ist \mathbf{p} der **mittlere Impuls** und \mathbf{F} die Lorentzkraft.

Elektrische Leitfähigkeit:

Für den stationären Fall (kontinuierlicher Fluss mit konstanter mittleren Geschwindigkeit) erhält man mit $d\mathbf{p}/dt = 0$ eine mikroskopische Erklärung für die Leitfähigkeit der Metalle. Dabei betrachtet man zunächst nur elektrische Felder. Man beschreibt dies durch die sog. **Mobilität** μ :

$$v = \mu E, \quad \mu = \frac{e}{m} \tau.$$

Mit der Stromdichte $j = \rho v = -nev$ (Teilchendichte n) erhält man aus diesen Rechnungen eine Beziehung zwischen Leitfähigkeit und Relaxationszeit, sowie die mikroskopische Form des **ohmschen Gesetzes**:

Drude Formel: $j = \sigma E, \quad \sigma = \frac{ne^2}{m} \tau.$

Ähnlich kann man durch Hinzunehmen des Magnetischen Feldes auch den **Hall-Effekt** erklären. Die Betrachtung führt auf eine Matrix die die Ablenkung der Elektronen beschreibt. Man erhält hier jedoch für zweiwertige Metalle die **falsche Ablenkrichtung**.

Wärmeleitung:

Auch die Thermische Leitfähigkeit von Metallen kann man im Rahmen des Drude Modelles beschreiben. Die Wärmeleitung wird durch das **Fourier-Gesetz** beschrieben:

$$\mathbf{j}_Q = -\kappa \nabla T$$

mit der **Wärmeleitfähigkeit** κ

$$\kappa = \frac{n c_V \langle v \rangle^2 \tau}{3}.$$

Da man die Elektronen im Drude Modell als ideales klassisches Gas beschreibt gilt für c_V und $\langle v \rangle$:

$$c_V = \frac{f}{2} k_B = \frac{3}{2} k_B, \quad \langle v \rangle = \frac{8k_B T}{\pi m}.$$

Dadurch erhält man:

$\kappa = \frac{4n k_B^2 T}{\pi m} \tau$

Damit erhält man, unter der Annahme, dass thermische und elektrische Relaxationszeit gleich sind, das sog. **Wiedemann-Franz-Gesetz**:

$$\frac{\kappa}{\sigma} = \frac{4}{\pi} \left(\frac{k_B}{e} \right)^2 T$$

was etwa dem experimentellen Befund entspricht. Der Quotient der thermischen und der Wärmeleitfähigkeit ist also materialunabhängig. Man definiert in diesem Kontext auch die sog. **Lorenz-Zahl**:

$$L := \kappa / \sigma T.$$

3. Elektronen in Metallen

Die hier erhaltenen Lorenz-Zahlen sind prinzipiell zu klein. Tatsächlich ergibt sich die Lorenz-Zahl überhaupt nur durch **Zufall** in der korrekten Größenordnungen! Eigentlich führen die Annahmen des Drude Modelles auf zwei sehr große Fehler:

- 1.) Die **Wärmekapazität ist stark überschätzt**.
- 2.) Die mittlere **Geschwindigkeit ist stark unterschätzt**.

Es handelt sich hierbei um Fehler mehrerer Größenordnungen. Außerdem sieht man bereits, dass das Drude Modell die gefundene $\propto T$ Abhängigkeit der Wärmekapazität nicht beschreiben kann.

Peltier-Effekt:

Um die Fehler des Drude Modells zu überprüfen kann man den sog. **Peltier-Effekt** verwenden. Dieser beschreibt das Entstehen eines **Wärmestroms aufgrund eines anliegenden elektrischen Feldes**. Der umgekehrte Effekt heißt **Seebeck-Effekt**. In dem hierbei erhaltenen Quotient aus elektrischem und thermischen Strom (Peltier-Koeffizient)

$$\pi = \frac{j_Q}{j_e} = \frac{\kappa \Delta T}{-nev} = -\frac{k_B \Delta T}{2e}$$

kompensieren sich die beiden Fehleranteile nämlich nicht, sodass man ein um zwei Größenordnungen falsches Ergebnis erhält. Analog zur Lorentzzahl betrachtet man hier auch den Seebeck-Koeffizient $S = \pi/\Delta T$, um die Temperaturabhängigkeit los zu werden.

3.2. Quantenmechanisch: Das Sommerfeld Modell

In der quantenmechanischen Beschreibung werden folgende Näherungen vorgenommen:

Annahmen im Sommerfeld Modell

- Die Leitungselektronen im Metall erfahren durch die Atomrümpfe im Mittel nur ein effektives Kastenpotential. Sie liegen delokalisiert im Metall vor.
- Die Wechselwirkung der Valenzelektronen untereinander wird vernachlässigt.
- Die Elektronen verhalten sich wie ein Fermi-Gas und folgen somit der Fermi-Dirac-Verteilung (siehe später).

Man spricht aufgrund der Analogie dieser Annahmen zu Gasen auch von einem **freien Elektronengas**. Die Lösung der Schrödingergleichung für den unendlichen Potentialtopf der Länge L ist aus den letzten Semestern bereits bekannt:

$$\psi_n(x) = \begin{cases} 0 & x \leq 0, x \geq L \\ A \cdot \sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right) & \text{sonst} \end{cases}, \quad E_n = \frac{h^2}{8mL^2}n^2.$$

Unter Berücksichtigung des **Pauli-Prinzips** kann jeder dieser Energiezustände nur mit 2 Elektronen besetzt werden. Damit erhält man auch die **Fermi-Energie**, also die höchste besetzte Energie des Systemes im Grundzustand mit $n = N/2$. Für **Fermionen** gilt anstatt der Bose-Einstein-Statistik von zuvor die sog. **Fermi-Dirac-Statistik** (Theo. IV), die das Pauli-Prinzip berücksichtigt²

$$n_{FD}(x) = \frac{1}{e^x + 1} \leq 1, \quad x = \frac{E - \mu}{k_B T}.$$

μ ist hierbei das sog. **chemische Potential**, das aus der theoretischen Beschreibung des großkanonischen Ensembles kommt und mit der Teilchenzahl im Bezug steht. Bei tiefen Temperaturen gilt in unserem Fall: $\mu = E_F$ und die Fermi-Dirac-Statistik geht in eine **Stufenfunktion** über, sodass alle Zustände unterhalb E_F genau einfach besetzt sind und all oberhalb unbesetzt sind. Für reale Temperaturen schmiert diese sog. **Fermikante** aus. Für sehr hohe Energien und Temperaturen geht diese Verteilung gegen die Bose-Einstein Verteilung und das chemische Potential ist im Vergleich mit der kinetischen Energie annähernd 0.

Fermi-Wellenvektor

In 3 Dimensionen führen periodische Randbedingungen auf:

$$E_k = \frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)$$

Anstatt eines einzelnen möglichen k -Wertes erhält man eine sog. **Fermi-Kugel**, die alle \mathbf{k} Punkte im 3D- k -Raum erhält, die zur Energie im Grundzustand, also $T = 0$ passen. Die Teilchenzahl kann entsprechend durch die Summe (bzw. in Näherung quasi kontinuierlicher k -Werte das Integral):

$$N = 2 \sum_{\mathbf{k}} n_{FD}(x) \approx 2 \frac{V}{(2\pi)^3} \int d^3k n_{FD}$$

Damit erhält man dann die **Fermi-Wellenzahl** für dem Fall für $T = 0$, wo n_{FD} eine Stufenfunktion $\Theta(E_F - E(\mathbf{k}))$ darstellt:

$$k_F = (3\pi^2 n)^{1/3}.$$

n ist hier die Teilchenanzahldichte. Hieraus kann man wieder Formal aus den üblichen Beziehungen andere Vergleichsgrößen bestimmen:

$$\hbar k_F = m v_F, \quad E_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m}, \quad E_F = k_B T_F$$

Dies sind die Fermi-Geschwindigkeit, Fermi-Energie und Fermi-Temperatur. Man erhält (zum Glück) auch relativ kleine Geschwindigkeiten $0.01 c$, sodass die Behandlung durch die Schrödingergleichung berechtigt ist und nicht die Diracgleichung hätte verwendet werden müssen.

Eine weitere, oft abgefragte Größe ist die sog. **Plasmafrequenz**:

$$\omega_P = \sqrt{\frac{ne^2}{\epsilon_0 m_e}} = \sqrt{\frac{e^2 k_F^3}{\epsilon_0 m_e 3\pi^2}}.$$

² $n \leq 1$, also ist jeder Zustand nur 1-fach besetzt.

Zustandsdichte freier Elektronen in 3D

Im Limes $T = 0$ erhält man aus den obigen Rechnungen auch:

$$N = \frac{V}{3\pi^2} \left(\frac{2mE}{\hbar^2} \right)^{3/2}$$

Dadurch erhalten wir die Zustandsdichte:

$$D_{T=0}(E) := g(E) = \frac{dN}{dE} = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} E^{1/2}.$$

Für reale Temperaturen gilt:

$$D(E, T) = g(E) \cdot n_{FD}(E, T).$$

Beitrag zur Wärmekapazität

Für niedrige Temperaturen ungleich 0 entwickelt man die Fermi-Dirac Verteilung durch eine harmonische Reihe und betrachtet dann den Erwartungswert:

$$\langle E \rangle = V \int_0^\infty D(E) E dE.$$

Diese Entwicklung wird auch die **Sommerfeldentwicklung** genannt (Theo. IV). Die auftretenden Integrale lassen sich lösen und man erhält:

$$C = \frac{\pi^2}{2} Nk \frac{T}{T_F} + \mathcal{O} \left(\frac{T}{T_F} \right)^3.$$

Dies liefert das korrekte $\propto T$ -Verhalten, welches man in der Drude-Theorie noch nicht erhalten hat. Man kann die **Drude Gleichung** als die Bewegung des **Schwerpunktes der Fermikugel** interpretieren.

4. Periodensystem der Elemente

Die bereits aus Experimentalphysik IV bekannten Aspekte werde ich hier nicht noch einmal wiederholen. In der Betrachtung von Viel-Elektron Atomen versucht man möglichst viel der Lösung für das Wasserstoffatom weiter zu verwenden. Das Orbitalmodell ist mit Modifikationen weiter anwendbar:

- **Pauli Prinzip:** Jedes Orbital ist mit (maximal) 2 Elektronen gefüllt.
- Die Form der Orbitale (Kugelflächenfunktionen) bleibt näherungsweise unverändert, allerdings werden die Energieniveaus verschoben.
- Die Phase der Wellenfunktionen wird bei der Überlagerung von Wellenfunktionen wichtig.

Die Besetzung der Orbitale verläuft dann gemäß der Regel von Madelung (Schachbrettmuster, siehe Ex. IV).

Faustregeln für die Berechnung und chemisches Verhalten

Man kann natürlich numerisch an das Periodensystem herangehen, das ist jedoch sehr aufwändig und führt erst seit kurzem überhaupt zu praktikablen Ergebnissen. Einige Eigenschaften und Energien lassen sich aber auch leicht abschätzen und qualitativ plausibel machen.

- Die Wirkung der Kernprotonen auf d und f Elektronen wird von s und p Elektronen abgeschirmt.
- In der gleichen Gruppe gibt es ähnliches chemisches Verhalten (homolog).
- Das metallische Verhalten und der Atomdurchmesser sinkt nach rechts und steigt nach unten.
- Die Ionisierungsenergie steigt nach rechts und sinkt nach unten.

Natürlich gelten diese Regeln nicht uneingeschränkt. Z.B. ist die Ionisierungsenergie eines vollständig gefüllten Drehimpulsorbitals höher als die eines Orbitals mit nur einem Elektron.

4.1. Chemische Bindungen

Chemische Bindungen sind Überlagerungen von anziehenden und abstoßenden Kräften. Abstoßend wirkt hier immer das Pauli Prinzip, sowie die Coulomb-Abstoßung der Elektronen, anziehende Effekte sind vielseitig. Das Wechselwirkungspotential hat im allgemeinen eine Drehimpulsbarriere und ein Minimum bei r_0 , sodass r_0 der mittlere Abstand der Bindung im Gleichgewicht der anziehenden und abstoßenden Kräfte ist. Um diesen Gleichgewichtspunkt kann das System auch **schwingen**. Diese, in erster Näherung, harmonischen Schwingungen kann man durch thermische Anregung erzeugen.

Mit zunehmender Temperatur steigt die mittlere Energie der Teilchen und der mittlere Radius steigt aufgrund der **Asymmetrie des Potentials**. Um diesen Anstieg zu betrachten reicht eine harmonische Näherung also nicht aus.

Im sog. **Hartkugelmodell** beschreibt man ein Atom als harte Kugel, sodass das Potential beim Atomradius gegen ∞ geht. Es gibt verschiedene Typen von Bindungen, die bereits in Ex. IV angesprochen wurden.

Ionische Bindung:

Typische ionische Bindungen sind Salze. Hier geht ein Elektron komplett von einem Bindungspartner auf einen anderen über, wodurch die Atome über die Coulomb-Kraft aneinander gebunden werden. Salze sind häufig transparent, hart und spröde. Die Energiebilanz des Elektrontransfers für eine ionische Bindung ist:

$$\Delta E_{A+B \rightarrow AB} = |\text{Ionisierungsenergie A}| - |\text{Elektronenaffinität B}| + |\text{Kohäsionsenergie}|$$

Die Elektronenaffinität ist die frei werdende Energie bei der Anlagerung eines Elektrons und die Kohäsionsenergie ist die zusätzliche Abstoßung durch weitere Elektronen im Material. Weitere Eigenschaften der ionischen Bindung sind:

- Ionische Bindungen sind **ungerichtet**.

4. Periodensystem der Elemente

- Die Bindungsenergien liegen in einem Bereich von $\Delta E \in [5, 10]$ eV.

Die ionische Bindung lässt sich durch ein sog. **Born-Mayer-Potential** quantitativ recht gut beschreiben:

$$U(r) = 2Be^{-r/\rho} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \alpha.$$

Dabei sind α und B materialspezifisch.

Kovalente Bindung:

Bei der Kovalenten Bindung bildet ein (oder auch mehrere) Elektron ein sog. bindendes Orbital, welches sich über beide Bindungspartner erstreckt. Dadurch wird die Delokalisierung der Elektronen größer und es ergibt sich ein energetisch günstigerer Zustand. Man kann dies durch 2 Potentialtöpfe annähern, sodass der entstehende, **bindende** Potentialtopf die doppelte Breite und somit ein geringeres Energieniveau besitzt. Das nächsthöhere Niveau kann dann als das **antibindende** Niveau verstanden werden. Dabei wird allerdings die Coulomb Abstoßung vernachlässigt. Durch diese werden in der Realität bindende und antibindende Energieniveaus höher, s.d. das antibindende Niveau energetisch tendenziell höher liegt als der Ausgangszustand. Damit lässt sich erklären, weshalb Wasserstoff eine kovalente H_2 Bindung eingeht, Helium aber keine He_2 Bindung: Beim Wasserstoff können beide Elektronen das bindende Orbital besetzen, sodass es zu einem Energievorteil gegenüber dem Ausgangszustand kommt. Bei Helium müssen aufgrund des Pauli Prinzips zwangsläufig 2 der Elektronen das antibindende Orbital besetzen, sodass es insgesamt keinen Energievorteil gibt.

Besonders häufig sind bindende p und d Orbitale, da diese stark gerichtet sind (siehe Kugelflächenfunktionen). Eine in der Natur beliebte Struktur ist die $sp^3(sp^2)$ -Bindung, die auf eine tetraedrische (hexagonale) Molekülstruktur mit Bindungswinkeln von 109° (120°) führt.

Weitere Eigenschaften der kovalenten Bindung sind:

- Kovalente Bindungen sind **gerichtet**.
- Die Bindungsenergien liegen in einem Bereich von $\Delta E \in [5, 10]$ eV.

Metallische Bindung

Die Bindung zwischen Metallatomen entsteht durch die hohe Delokalisierung der Elektronen im gemeinsamen Elektronengas. Dadurch entsteht ähnlich zur kovalenten Bindung ein Energievorteil, der die Bindung begünstigt. Eigenschaften der metallischen Bindung sind:

- Metallische Bindungen sind **ungerichtet**.
- Die Bindungsenergien liegen in einem Bereich von $\Delta E \sim 1$ eV.

Hybridisierung

In der Realität überlagern sich letzten Endes alle möglichen Bindungstypen. In Molekülen werden hierbei möglichst energieeffizient Orbitale aus den ursprünglichen Atomorbitalen kombiniert. Man nennt dies auch **LCAO**-Methode (linear combination of atomic orbitals).

Den Übergang von stark ionischen Bindungsanteil zu eher kovalentem Schwerpunkt kann man durch die sog. **Grimm-Sommerfeld-Regel** mittels der Elektronegativitäten abschätzen.

Van-Der-Waals-Bindung

Die Van-Der-Waals-Bindung ist ein schwacher Bindungstyp zwischen Edelgasen und inerten Molekülen (N_2 u.Ä.). Sie beruht auf dem durch fluktuierende **Polarisierung induzierten Dipolmoment** der Elektronenhülle. Das zugehörige Potential ist das **Lennard-Jones-Potential**:

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

wobei der R^{-6} Term die Anziehung beschreibt und R^{-12} die Abstoßung durch das Pauli-Prinzip und die Coulomb-Barriere zusammenfasse. σ erhält man aus dem Gleichgewichtsabstand bei $\partial U / \partial R = 0$ und ϵ aus der Bindungsenergie. Weitere Eigenschaften der Van-der-Waals-Bindung sind:

- VdW-Bindungen sind **ungerichtet**.
- Die Bindungsenergien liegen in einem Bereich von $\Delta E \in [0.05, 0.1]$ eV.

Wasserstoffbrückenbindung

Ein positiv geladenes Wasserstoff-Ion (also ein Proton) kann aufgrund seiner geringen Größe leicht zwischen größere negative Atome treten und die Bindungseigenschaften beeinflussen. Dies kann auch bei Molekülen mit starkem elektrischem Dipol auftreten, wie bei Wasser. Dort richten sich die einzelnen Moleküle entsprechend aus. Eigenschaften der Wasserstoffbrückenbindung sind:

- Wasserstoffbrückenbindungen sind **gerichtet**.
- Die Bindungsenergien liegen in einem Bereich von $\Delta E \sim 0.3$ eV.

4.2. Materialklassen

Kristalle, Flüssigkeiten, Gase

Unter **Kristallen** versteht man einen **periodisch** angeordneten Verbund von Atomen mit **deterministischer Fernordnung**. Aufgrund der periodischen Struktur sind Kristalle prädestiniert für Wellenausbreitung. Eine sich wiederholende Struktur von Anordnungen im Kristall nennt man auch **Einheitszelle**.

Im Vergleich dazu haben **Flüssigkeiten** zwar ebenfalls eine hohe Dichte, sind aber deutlich mobiler. Flüssigkeiten und Gase nennt man auch **Fluide**. Ähnlich verhalten sich sog. **amorphe Festkörper**, die aber eine deutlich geringere Mobilität als Flüssigkeiten aufweisen. Zudem sind sie isotrop. Amorphe Festkörper unterscheiden sich von Flüssigkeiten in der **Häufigkeit der atomaren Platzwechsel**.

Einen Sonderfall bilden die sog. **Flüssigkristalle**, in dem kristalline Ordnungen sich nur in einer Raumrichtung ausbilden. Durch Anlegen eines Feldes kann man diese Ordnungen und somit die optischen Eigenschaften ändern (z.B. LCD-Display).

Quasikristalle

Quasikristalle unterscheiden sich von Kristallen dadurch, dass sie zwar eine deterministische Fernordnung, aber keine periodische Struktur besitzen. In einer Dimension kann man ein Analogon eines Kristalles durch **periodische Multilayer** realisieren. Hier wiederholen sich also die Schichten in einer Richtung. Ein Analogon zum Quasikristall erhält man durch **aperiodische Multilayer**. Z.B. kann man durch die **Fibonacci-Folge** $a_{n+1} = a_n + a_{n-1}$ die Schichtdicke anhand der vorhergehenden festlegen.

Polymere

Ein Polymer ist prinzipiell eine sehr lange Kette von Atomen, also ein sehr langes Makromolekül. Polymere können künstlich erzeugt werden (PE, PET usw.), kommen aber auch in der Natur vor (z.B. DNA). Die Elastizität von Polymeren hängt wesentlich von der Temperatur ab (Glasartig, Gummiartig, Linear für steigende Temperatur).

Die Paarkorrelationsfunktion

Ein quantitatives Mittel um Materialklassen voneinander abzugrenzen ist die sog. Paarkorrelationsfunktion. Diese beschreibt im Wesentlichen die Wahrscheinlichkeit bei einem gegebenen Abstand r eines Atoms (Moleküls) wieder ein Atom (Molekül) zu finden. Es lässt sich folgendes feststellen:

- Für **Kristalle** ist die Paarkorrelationsfunktion aufgrund der streng periodischen und deterministischen Struktur bei fixen Abständen (typischerweise in der Größenordnung der Gitterkonstanten) **stark gepeakt**.
- Für **Flüssigkeiten** **schmieren diese Peaks aus** es lässt sich aber für kleine Abstände in der Größenordnung weniger Teilchen-„Reihen“, immer noch eine deutliche Struktur erkennen, die für größere Abstände allmählich verschwindet.
- Für **Gase** ist die Paarkorrelationsfunktion sehr ähnlich einer **Gleichverteilung**, da die Teilchen überhaupt keinen festen Platz besitzen.

Allgemein haben verschiedene Bindungspotentiale charakteristische Paarkorrelationen.

5. Festkörpermodelle in 1D

5.1. Kompressibilität, Schall und thermische Ausdehnung in 1D

Kompressibilität

Die Taylorentwicklung eines Wechselwirkungspotentiales um einen Gleichgewichtspunkt (Minimum) lautet:

$$U(x) = U(x_{\text{eq}}) + \frac{D_2}{2}(x - x_{\text{eq}})^2 + \frac{D_3}{3!}(x - x_{\text{eq}})^3 + \mathcal{O}((x - x_{\text{eq}})^4),$$

wobei alle Terme über der quadratischen Ordnung auch anharmonische Terme genannt werden. Wir Definieren die Kompressibilität durch:

$$\beta = -\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial p} \sim -\frac{\Delta V/V}{\Delta p}$$

also die relative Volumenänderung pro Druckänderung. Thermodynamisch exakter benötigt man eine Ableitung. In unserer Vereinfachung ist die Temperatur $T = 0$, die Entropie $S = 0$ und das betrachtete System hat nur eine Dimension. Dadurch wird der Druck zu einer Kraft und das Volumen zu einer Länge:

$$\beta_{1D} = -\frac{1}{L} \frac{\partial L}{\partial F} \Big|_{L=L_{eq}}$$

In der harmonischen Näherung gilt nach dem Hookschen Gesetz:

$$\boxed{\beta = -\frac{1}{Da}}$$

mit dem Gleichgewichtsabstand zwischen zwei Nachbarn a .

Schall

In einem Material kann sich eine mechanische Welle ausbreiten, wobei sich die Schallgeschwindigkeit aus einer Trägheitseigenschaft und einer elastischen Eigenschaft zusammensetzt. Die Schallgeschwindigkeit auf einer Saite lautet

$$v_{1D} = \sqrt{\frac{F}{\rho_m}}$$

wobei F die Spannkraft und ρ_m der Massebelag ist. Für Gase lautet die Verallgemeinerung mit dem Kompressionsmodul K :

$$v_{\text{Gas}} = \sqrt{\frac{K}{\rho}}, \quad K = \frac{1}{\beta}.$$

Für einen 1D-Festkörper erhält man dadurch:

$$\boxed{v_{1D} = \sqrt{\frac{Da^2}{m}}}$$

Dies ist nur ein erster Ansatz, es wird sich zeigen ob ein sich ähnliches Ergebnis in einer mikroskopischen Beschreibung ergibt.

Thermische Ausdehnung

Der Effekt der Thermischen Ausdehnung ergibt sich aus der Anharmonizität des Potentials. Dadurch wird das Potential asymmetrisch und die Umkehrpunkte und somit auch die Mittelwerte des Abstandes verschieben sich bei einer Erwärmung. Im klassischen Fall wird dies durch die Mittelung:

$$\langle x \rangle_T = \frac{\int dx x e^{-U(x)/k_B T}}{\int dx e^{-U(x)/k_B T}} \quad (5.1)$$

im kanonischen Ensemble berechnet. Dabei setzt man meistens einfach $V_{eq} = 0$, da dies beim mitteln als konstanter Faktor ohnehin keinen Einfluss hat. Der kinetische Anteil der Hamiltonfunktion kürzt sich hierbei zusammen mit dem Impulsintegral aus. Da sich die kubische Exponentialfunktion nicht mehr integrieren lässt wird sie weiter genähert zu:

$$e^{-\frac{D_3}{6k_B T}(x-x_{eq})^3} \approx 1 - \frac{D_3}{6}(x - x_{eq})^3$$

5. Festkörpermodelle in 1D

Dann gilt mit dem Ausdehnungskoeffizient $\alpha \sim 10^{-5} \text{ K}^{-1}$:

$$l = l_0(1 + \alpha \Delta T)$$

Quantenmechanisch muss man den Ortsoperator bezüglich aller Zustände mitteln. Allgemein ist α zusätzlich von der Temperatur abhängig, was zu erwarten war, da wir hier ja nur eine Näherung betrachtet haben. Für $T \rightarrow 0$ geht auch $\alpha \rightarrow 0$, weil das Potential beim Minimum immer harmonischer, also symmetrischer wird und somit das Integral in der Mittelung (5.1) verschwindet (gerade und ungerade Funktion).

5.2. Monoatomare lineare Kette

Wir betrachten (zunächst klassisch) eine eindimensionale lineare Kette von Atomen, die in harmonischer Näherung mit der Federkonstanten D an ihren Nachbarn koppeln. Mit der Gitterkonstanten a (**Periodizitätslänge**) bezeichnen wir die Gleichgewichtsposition des n -ten Atomes als $x_n^{\text{eq}} = na$. Die momentane Auslenkung ist dann $\delta x_n(t) = x_n(t) - x_n^{\text{eq}}$. Das Potential lautet also:

$$V_{\text{ges}} = \sum_{i=1}^N \frac{D}{2} (x_{i+1} - x_i - a)^2 = \sum_{i=1}^N \frac{D}{2} (\delta x_{i+1} - \delta x_i)^2$$

Die Kraft auf den n -ten Oszillator ist dementsprechend:

$$F_n = m \ddot{x}_n = D(\delta x_{n+1} - x_n) - D(\delta x_n - \delta x_{n-1}).$$

Dispersionsrelation

Als Ansatz zur Lösung der Kraftgleichung verwendet man eine ebene Welle mit diskretem Träger:

$$\delta x_n = A \exp(i(\omega t - kna))$$

Durch einsetzen erhält man dann die Dispersionsrelation:

$$\boxed{\omega = 2\sqrt{\frac{D}{m}} \cdot \left| \sin\left(\frac{ka}{2}\right) \right|}$$

Für relativ kleine k , also große Wellenlängen gegenüber der Gitterkonstanten, kann man die Kurve über einen größeren Bereich als linear annähern. Dies beschreibt Schallwellen, wie sie im Debye Modell verwendet wurden. Damit ist die Schallgeschwindigkeit durch:

$$v_s = \frac{\partial \omega}{\partial k} = \sqrt{\frac{Da^2}{m}}$$

gegeben. Dies haben wir im letzten Kapitel bereits vermutet.

Für Werte von $k \rightarrow \pm\pi/a$ läuft die Dispersionsrelation in eine Horizontale bei:

$$\omega = 2\sqrt{\frac{D}{m}}.$$

Bei diesen Wellenlängen kommt es dann zu **stehenden Wellen** ($\partial\omega/\partial k = 0$), die durch Bragg-Reflexion entstehen. An diesem Punkt gilt für konstruktive Interferenz: $\lambda = 2a$.

Alias-Effekt

Wie man sieht ist die Dispersionsrelation der linearen Kette periodisch. Dies ist ein allgemeines Ergebnis für Kristallgitter, wie noch genauer besprochen wird. Daher können aber zwei ganz unterschiedliche k -Werten bzw. Wellenlängen, das **selbe Auslenkungsmuster** hervorrufen, eigentlich aber ganz unterschiedliche Wellen beschreiben. Dies nennt man den Alias-Effekt, auch Aliasing. Er tritt auch in der Signalverarbeitung auf, wobei hier nicht der diskrete Träger, sondern die endliche Abtastrate die Ursache ist.

Das Reziproke Gitter

Man erkennt bereits einen wichtigen allgemeinen Zusammenhang: Ist die Struktur im Ortsraum periodisch mit Periode a so ist die Dispersionsrelation im k -Raum periodisch mit Periode $2\pi/a$. Auch im k -Raum erhält man also ein „Gitter“. Dadurch liegt auch eine Einheitszelle im k -Raum vor, die man die 1. **Brillouinzone** nennt. Man nennt die Atome selbst auch **direktes Gitter** und das k -Gitter auch **reziprokes Gitter**, dabei setzt man aus Konvention die Punkte als k -Gitter, die zu $k = 0$ äquivalent sind (im obigen Beispiel also $k = 0, 2\pi/1, \dots$)

Anzahl an k -Werten - Periodische Randbedingungen

Für periodische Randbedingungen haben wir die Bedingung $\delta x_n = \delta x_{n+N}$. Dies führt auf die Bedingung:

$$e^{-ikNa} = 1 \quad \Leftrightarrow \quad k = \frac{2\pi}{Na}m, \quad m \in \mathbb{N}$$

Es sind also **äquidistante, diskrete** k -Werte mit $\Delta k = 2\pi/L$ ($L = Na$) erlaubt. Die Anzahl der Moden ist damit

$$\text{Anzahl der Moden} = \frac{\text{Ausdehnung des } k\text{-Bereiches}}{\text{Platz pro Mode}} = \frac{2\pi/a}{2\pi/Na} = N.$$

5.3. Phononen: quantisierte Gitterschwingungen

Nach dem Korrespondenzprinzip entspricht einem klassischen Oszillator mit Frequenz ω ein quantenmechanischer Oszillator mit den Energiezuständen $E_n = \hbar\omega(n + 1/2)$. Dies gilt nicht nur für die Federschwingung eines einzelnen Atoms, sondern ebenso für die kollektiven Normalmoden des Gesamtsystems. Eine solche Mode hat dann die Energie:

$$E_n = \hbar\omega(k) \left(n + \frac{1}{2} \right).$$

Der Wechsel eines Energiezustandes ist mit einer diskreten Energiedifferenz von $\Delta E_n = \hbar\omega(k)$ verbunden. Ein solches Energiepaket nennt man auch ein **Phonon**.

Eigenschaft von Phononen

Wie bei Photonen muss man Phononen sowohl im Wellenbild, also auch im Teilchenbild betrachten. Phononen sind Träger von Energie, Impuls und Drehimpuls. Der Drehimpuls wird hier durch die Polarisierung der Gitterschwingung ausgedrückt. Es gibt keinen Grund Zustände nicht mehrfach besetzt zu können, daher sind Phononen **Bosonen**. Man kann berechnen, dass in der ersten Brillouinzone bei periodischen Randbedingungen N Phononen liegen (s.o.). Phononen gibt es allgemein in **allen Materialien**.

Innere Energie und Wärmekapazität

Durch die Ensemblemittelung erhalten wir:

$$U = \frac{Na}{2\pi} \int_{-\pi/a}^{\pi/a} dk \hbar\omega(k) \left(n + \frac{1}{2} \right)$$

Zustandsdichte

Für die Zustandsdichte ergibt sich aus der Gesamtzahl der Zustände unter Berücksichtigung der Betragsbildung in der Dispersionsrelation (Faktor 2) :

Zustandsdichte von Gitterschwingungen (1D): $g(\omega) = 2 \frac{Na}{2\pi} \frac{1}{\frac{d\omega}{dk}}$

Für die lineare Kette harmonischer Oszillatoren erhalten wir also:

$$g(\omega) = \frac{2N}{\pi} \frac{1}{\sqrt{\omega_{\max}^2 - \omega^2}}$$

Die auftretende Singularität verschwindet in 3 Dimensionen.

Kristallimpuls

In unserer Analogie zwischen Photonen und Phononen stellt sich die Frage: Photonen tragen den Impuls $p = \hbar k$, welchen Impuls trägt ein Phonon? $\hbar k$ kann es ohne Weiteres nicht sein, da wir gleiche Energien für periodische k erhalten. Damit man nicht in Konflikte zur elementaren Impulserhaltung kommt definiert man den Kristallimpuls folgendermaßen:

$$\text{Kristallimpuls} := p \bmod (\hbar G_n), \quad \text{mit} \quad G_n = n \frac{2\pi}{a}.$$

Es wird also immer nur das k aus der ersten Brillouinzone verwendet. Dies widerspricht nicht den Erhaltungssätzen, da die Impulserhaltung auf einer kontinuierlichen Translationssymmetrie beruht (Satz von Noether), die hier nicht vorliegt.³

5.4. Zweiatomige lineare Kette in einer Dimension

In einem **zweiatomigen** System sind die Gitterplätze nicht mehr äquivalent. Eine **Einheitszelle** muss somit größer gewählt werden und zwar so groß, bis sie eben ein identisches sich wiederholendes Gebiet des Systems ist. Dies kann auch durch die periodische **Änderung der Kopplung** nötig werden. Die Einheitszelle ist nicht eindeutig festgelegt. In einer Einheitszelle muss dann ein Referenzpunkt gewählt werden, bezüglich dessen man die Position der Atome misst. Der Abstand dieser Punkte ist nun die

Gitterkonstante: a Abstand der Referenzpunkte der Einheitszellen.

Damit werden die Positionen der Atome zu:

$$x_n^{\text{eq}} = na + \Delta x_n^{\text{eq}}$$

³Es kann nicht um einen kontinuierlichen Parameter λ variiert werden, sondern nur um mindestens eine Gitterkonstante.

Man benötigt nun 2 Kraftgleichungen, für jeden Teilchentyp x/y eine:

$$m \delta \ddot{x}_n = D_2(\delta y_n - \delta x_n) + D_1(\delta y_{n+1} - \delta x_n)$$

und analog für y . Dabei ist $y_n(/x_n)$ das Teilchen des Typs $y(/x)$ in der n -ten Einheitszelle. Diesmal lauten die Ansätze zur Lösung:

$$\delta x_n = A_x e^{i(\omega t - k n a)}, \quad \delta y_n = A_y e^{i(\omega t - k n a)}$$

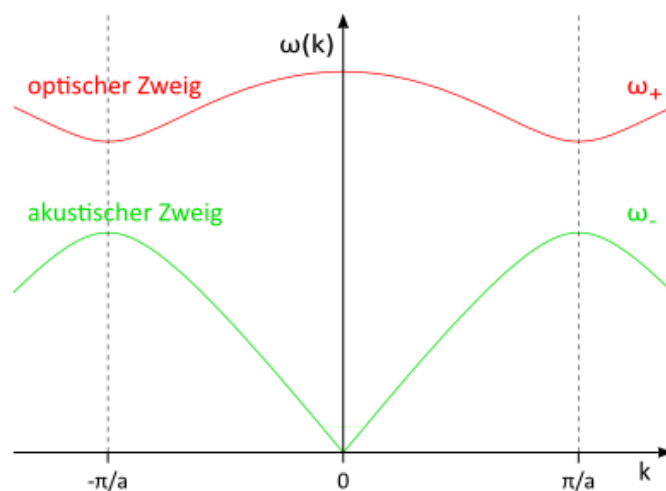
Dadurch erhält man:

$$m\omega^2 \begin{pmatrix} A_x \\ A_y \end{pmatrix} = \underbrace{\begin{pmatrix} D_1 + D_2 & -D_2 - D_1 e^{ika} \\ -D_2 - D_1 e^{-ika} & D_1 + D_2 \end{pmatrix}}_{:=D} \begin{pmatrix} A_y \\ A_x \end{pmatrix}$$

Dies ist ein Eigenwertproblem der Matrix D . Da D selbstadjungiert ist existieren 2 linear Unabhängige Eigenvektoren und reelle Eigenwerte. Die Eigenwerte ergeben die **Dispersionsrelation**:

$$\omega_{\pm}^2 = \frac{D_1 + D_2}{m} \pm \frac{1}{m} \sqrt{D_1 + D_2 + 2D_1 D_2 \cos(ka)}$$

Da nur positive Lösungen für ω in Frage kommen bleibt beim Wurzeln nur die positive Lösung. Tatsächlich existieren dennoch **2 Frequenzen**, wobei man ω_- den **akustischen** und ω_+ den **optischen Zweig** nennt. Propagierende Wellen laufen auf einer der beiden Kurven!



Verallgemeinerung: M -atomigs Gitter

Aus unseren Ergebnissen der ein und zwei atomigen Kette können wir einige allgemeine Aussagen für die M -atomige Kette ableiten:

- Bei N **primitiven** Einheitszellen gibt es MN Atome also auch MN Moden.
- Es gibt allgemein $3M$ (3 Raumdimensionen) Zweige der Dispersionsrelation. Davon sind 3 Akustisch und $3(M - 1)$ optische.

- Insbesondere folgt aus den Betrachtungen: Bei Gittern mit nur **einer Atomsorte** (also nur einer Masse und einer Bindungsart) gibt es **keine optischen Zweige**! Beispielsweise ein Cu-Kristall hat somit keine optischen Zweige. Ein Diamant hat aber wiederum doch optische Zweige, da die Gitterpunkte nicht äquivalent sind. Hier lässt sich auch keine primitive Einheitszelle ohne Basis definieren, da es sich ja um zwei ineinander verschachtelte fcc-Gitter handelt (siehe später).

Bedeutung der Zweige: Auslenkungsmuster

Wir betrachten den Fall für $k \rightarrow 0$ und erhalten:

$$\omega_{\pm}^2 = \frac{D_1 + D_2}{m}(1 \pm 1)$$

Mit den Eigenvektoren

$$a_{\pm} \propto (1, \pm 1)^T$$

Auf dem **akustischen** Zweig, bei vergleichsweise Niedrigen Frequenzen (also auch niedrigen Energien) schwingen die Atome also **in Phase**. Auf dem **optischen** Zweig schwingen die Atome **gegenphasig**, sodass die Energie höher ist. Dies erklärt auch, dass **optische Zweige Dipole hervorbringen, die von Elektromagnetischer Strahlung angeregt werden können**.

Weitere Anmerkungen

Wenn man mehr als nur die Wechselwirkung zwischen den nächsten Nachbarn berücksichtigt erhält man numerisch immer noch ähnliche Dispersionskurven, die aber z.B. z.T. Maxima und Minima jenseits der Ränder aufweisen. **Fremdatome** ermöglichen lokale Schwingungen in der Frequenzlücke! Gitterschwingungen kann man durch **Streuung mit Neutronen** vermessen. An Oberflächen kann man auch Helium Kerne verwenden, diese dringen aufgrund ihrer hohen Masse nicht tief in das Material ein. Mit Lasern lässt sich ebenso der optische Zweig vermessen.

6. Kristallgitter

6.1. Atomare Anordnungen in kondensierter Materie

Wir definieren das Gitter zunächst als mathematisches Konstrukt:

Gitter: Ein Gitter ist ein unendlich ausgedehnter Satz von (mathematischen) Punkten, basierend auf einer ganzzahligen Linearkombination linear unabhängiger Basisvektoren.

$$R_{1D} = na, \quad n \in \mathbb{Z}$$

$$R_{2D} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2, \quad n_1, n_2 \in \mathbb{Z}$$

$$R_{3D} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3, \quad n_1, n_2, n_3 \in \mathbb{Z}$$

Handlicher ist die Formulierung: Ein Gitter ist ein unendlich ausgedehnter Satz von **Punkten mit äquivalenten Umgebungen**. Dafür verwendet man ggf. eine eigene Basis.

6.2. Begrifflichkeiten:

- **Einheitszelle:** Räumlicher Bereich, der in alle Raumrichtungen identisch (periodisch) wiederholt wird und dabei den gesamten Raum ausfüllt.
- **Primitive Einheitszelle:** Eine Einheitszelle, mit nur einem enthaltenen Gitterpunkt.
- **Wigner-Seitz-Zelle:** Volumen, das alle Punkte enthält, die näher am Gitterpunkt liegen als an benachbarten Punkten (Mittelsenktrechtenkonstruktion).
- **Basis:** Positionsangabe der Atome in einer Einheitszelle relativ zum Gitterpunkt (Referenzpunkt).
- **Konventionelle Einheitszelle:** Einheitszelle, die mehr als einen Gitterpunkt enthalten.

6.3. Mögliche Kristallstrukturen

Achsensysteme

Die Frage, wie viele mögliche Kristallstrukturen (in 1, 2 oder 3 Dimensionen) überhaupt realisierbar sind, ist komplex. Man kann sie mittels mathematischer Gruppentheorie lösen. Tatsächlich gibt es 230 sog. Raumgruppen, die in 32 Kristallklassen (Punktgruppen) unterteilt werden können. Beschreibt man ein Kristall-Einheitszelle mittels **3 Basisvektoren** der Längen a, b und c , sowie **3 Winkeln** α, β und γ so erhält man, unter Ausschluss von Doppelzählungen, **7 mögliche Achsensysteme**.

Bravaisgitter

Diese Achsensysteme ermöglichen z.T. noch weitere Aufgliederung in sog. **Bravaisgitter**. Diese stellen verschiedene mögliche zusätzliche Gitterpunkte in der Einheitszelle dar, die die periodische Struktur, sowie die deterministische Fernordnung nicht stören. Es existierten 4 unterschiedliche Typen von solchen zusätzlichen Punkten: Auf allen Flächen der EZ (flächenzentriert), auf zwei Basisflächen (basiszentriert), im Zentrum (raumzentriert), oder eben ohne zusätzliche Punkte (primitiv). Insgesamt nennt man ein Bravaisgitter eine Kombination aus dem Achsensystem und der jeweiligen Zentrierung. Zum Beispiel ist die flächenzentrierte, kubische Einheitszelle ein Bravaisgitter. Die möglichen **14 Bravaisgitter** sind:

6. Kristallgitter

Basisvektoren	Winkel	Kristallsystem	mögl. Zentrierungen
$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	triklin	-
$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ, \beta \neq 90^\circ$	monoklin	primitiv, basiszentriert
$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	orthorhombisch	primitiv, basiszentriert flächenzentriert raumzentriert
$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	tetragonal	primitiv, raumzentriert
$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	hexagonal	-
$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	rhomboedrisch	-
$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	kubisch	primitiv, raumzentriert flächenzentriert

Rechtwinklige Kristallstrukturen

Es gibt hier besondere Bezeichnungen für die häufigsten kubischen Bravaisgitter:

- **Kubisch Flächenzentriert:** *fcc face centered cubic*
- **Kubisch Raumzentriert:** *bcc body centered cubic*
- **Primitiv:** *sc simple cubic*
- **sc-Gitter mit Basis:** Ein bcc-Gitter mit einem Fremdatom im Zentrum ist ein sc-Gitter mit Basis, da jede Atomsorte allein ein sc-Gitter bildet. Solche Strukturen nennt man **CsCl-Struktur**.
- Eine Kombination zweier um $a(1/4, 1/4, 1/4)$ verschobener fcc-Gitter bilden ein **Diamant Gitter** (bei zwei verschiedenen Atomsorten auch Zinkblende-Struktur).

Eine wichtige Größe ist der die sog. **Packungsdichte**. Diese besteht aus dem Volumen der Teilchenanteile in der Einheitszelle geteilt durch die Größe der Einheitszelle:

$$\text{Packungsdichte} = \frac{\text{Teilchenanteile} / \text{EZ}}{\text{Volumen} / \text{EZ}}.$$

Netzebenen

Man kann eine willkürliche Zerlegung der Gitter in Netzebenen vornehmen, sodass jede Netzebenenschar die Kristallperiodizität in verschiedenen Richtungen angibt. Kubische Strukturen können z.B. an einer Quaderseite oder auch durch drei Seitenhalbierenden mit Netzebenen beschrieben werden. Allgemein konstruiert man die Netzebeneninizes oder **Miller Indizes** wie folgt:

- Finde die Schnittpunkte der Ebenen mit den Kristallachsen in Einheiten der Achsenlängen a, b, c .
- Bilde die Kehrwerte und bring alle drei auf einen Nenner.

Die resultierenden 3 Werte fasst man mittels (h, k, l) zusammen. Am leichtesten kann man sich die drei Schnittpunkte vergegenwärtigen wenn man die Achsen in die „hintere linke“ Ecke der Einheitszelle legt.

Hexagonale Kugelpackung

Die Dichteste Methode der Kugelpackung ist die hexagonale Anordnung. Dabei gibt es verschiedene mögliche Arten die Schichten zu stapeln: entweder setzt man die dritte Schicht so, dass senkrecht unter deren Kugeln wieder die Kugeln der ersten Schicht liegen (Platz *A*), oder in die Lücken (Platz *C*). Die Schichtung **ABCABC...** lässt sich in eine **kubische** Kristallstruktur „drehen“. Das reziproke Gitter (siehe nächster Abschnitt) eine *hcp*-Struktur ist **wieder hexagonal**.

6.4. Reziprokes Gitter, Bernoulli-Zone und Wellen in Kristallen

In einem dreidimensionalen Gitter definieren wir analog zum Vorgehen in 1-dim das **reziproke Gitter** als die Menge aller Punkte \mathbf{G} , für die gilt:

$$e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{R}} = 1$$

Ein primitives Gitter im reziproken Raum bezeichnen wir als $\{\mathbf{b}_i\}$. Aus den primitiven Gittervektoren im Ortsraum erhalten wir durch orthonormale Wahl:

$$\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = 2\pi\delta_{ij}$$

Tatsächlich bildet \mathbf{G} auch ein **Bravaisgitter** nur eben im reziproken Raum. Man kann das reziproke Gitter auch als Fouriertransformation des Ortsgitters auffassen. Dabei gilt:

$$\mathbf{b}_i = \frac{2\pi}{V_{\text{PEZ}}} \mathbf{a}_j \times \mathbf{a}_k \quad (i, j, k) \in \{(1, 2, 3), \text{ und zyklisch}\}$$

mit $V_{\text{PEZ}} = \mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)$. Dabei kann man das Reziproke Gitter auch als die **Fouriertransformierte** des Direkten Gitters ansehen:

$$\rho(\mathbf{x}) = \sum_{\mathbf{R}} \delta(\mathbf{x} - \mathbf{R}) \quad \Rightarrow \quad \mathcal{F}(\rho(\mathbf{x}))(\mathbf{k}) = \frac{(2\pi)^3}{V_{\text{PEZ}}} \sum_{\mathbf{G}} \delta(\mathbf{G} - \mathbf{k}).$$

Reziprokes Gitter und Netzebenen

Eine Netzebene / Gitterebene enthält mindestens 3 nicht-kollineare Gitterpunkte. Eine **Familie von Netzebenen** ist ein abzählbar-unendlich großer Satz äquivalenter, paralleler Netzebenen, der alle Gitterpunkte enthält. Die Netzebenenscharen korrespondieren 1 : 1 mit den Vektoren des reziproken Gitters, da diese Normalenvektoren zu Netzebenenschar sind und der Abstand der Netzebenen die Länge des Vektors vorgibt. Der Abstand zweier Netzebenen lässt sich dann mittels $\exp(i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}) = 1$ aus dem minimalen Gittervektor des Reziproken Gitters berechnen:

$$d_{\text{Netzebene}} = \frac{2\pi}{|\mathbf{G}_{\min}|}.$$

Dabei interpretiert man $\exp(i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}) = 1 \Leftrightarrow \mathbf{G} \cdot \mathbf{r} = 2\pi m, m \in \mathbb{Z}$ als Ebenengleichung für erlaubte \mathbf{r} . Daher korrespondiert der Reziproke Gittervektor mit den Miller-Indizes über:

$$\mathbf{G}_{hkl} = h\mathbf{b}_1 + k\mathbf{b}_2 + l\mathbf{b}_3.$$

7. Streuung und Beugung

Dies entspricht der Netzebenennotation (Siehe Skript mit Abbildungen) (h, k, l) . \mathbf{G}_{\min} erhält man also durch teilerfremde h, k, l . Für ein kubisches Gitter gilt:

$$\text{kubisch:} \quad \mathbf{G}_{hkl} = \frac{2\pi}{a}(h\mathbf{e}_1 + k\mathbf{e}_2 + l\mathbf{e}_3)$$

und der Netzebenenabstand folgt mit:

$$\text{kubisch:} \quad d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}.$$

Problematisch ist, dass bei zu groß gewählten Einheitszellen im Realraum, die Netzebenenfamilien zu große Abstände haben können, also nicht alle Gitterpunkte enthalten. Tatsächlich ist die **Wigner-Seitz Zelle** des Reziproken Raumes die **1. Brillouinzone**. Bei den Darstellungen der Dispersionsrelationen wählt man meist gewisse **Hochsymmetrierichtungen** um diese übersichtlich darzustellen. Eine solche Richtung gibt man in Analogie zu den Miller-Indizes mittels $[h, k, l]$ an.

Das reziproke Gitter der *fcc* Konfiguration ist die *bcc* Konfiguration.

Das Reziproke Gitter der Diamant Struktur ist ebenfalls die *bcc* Konfiguration, da Diamant zwei ineinander verschachtelte *fcc* Gitter bildet.

Das Reziproke Gitter der hexagonalen Konfiguration ist wieder eine hexagonale Konfiguration.

7. Streuung und Beugung

7.1. Röntgenbeugung

Bei der Entdeckung der Röntgenstrahlung war noch gar nicht klar, ob es sich bei dieser Strahlung um Wellen oder Teilchen handelt. Die ersten Untersuchungen auch zu dieser Fragestellung war die Untersuchung von Beugungseffekten an Kristallen. Heutzutage verwendet man diese Beugung umgekehrt eher zur Untersuchung der Materialien, weniger der Strahlung selbst.

Röntgenbeugung kann man entweder an Einkristallen, billiger aber an Pulverproben durchführen. Im Pulver sind die Beugungseffekte Rotationssymmetrisch aufgrund der zufälligen Anordnung der Kristallite im Pulver. Die Streuung an **zwei Netzebenen** des Abstandes d wird durch die

$$\text{Bragg-Gleichung:} \quad n\lambda = 2d \sin \theta \quad n \in \mathbb{N},$$

wobei θ der **Glanzwinkel** (nicht der Lotwinkel) ist. Mit dem Netzebenenabstand aus dem vorherigen Kapitel ergibt sich:

$$\lambda = \frac{2a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \sin \theta,$$

Hier wird n weggekürzt, da nh , nk und nl hier den gemeinsamen Teiler n besitzen.

Röntgenstrahlungsquellen

Als Quellen von Röntgenstrahlung ($\lambda \sim 10^{-10}$ m) dienen:

- Röntgenröhren: Elektronen werden auf ein Anodenmaterial hin beschleunigt, wo hochenergetische Photonen aufgrund von Brems- oder charakteristischer Strahlung ausgesandt werden.
- Synchrotronstrahlung: Die beschleunigten Ladungen in Synchrotrons oder Zyklotrons (Kreisbahn bedeutet dauerhafte Beschleunigung) strahlen ebenfalls Röntgenphotonen durch Bremsstrahlung ab. Diese Strahlung lässt sich sehr gut kontrollieren und bündeln.

7.2. Aufbau eines Streuexperimentes

Wir bezeichnen die Vektoren des einfallenden Strahles mit \mathbf{k} und des ausfallenden Strahles mit \mathbf{k}' . Dabei ist

$$\mathbf{Q} = \mathbf{k}' - \mathbf{k}$$

der **Streuvektor**. Bei **elastischer** Streuung ist $|\mathbf{k}| = |\mathbf{k}'|$. Die Ebene die von \mathbf{k} und \mathbf{k}' aufgespannt wird ist die **Streuebene**. Der Winkel zwischen \mathbf{k}' und \mathbf{k} wird häufig mit 2θ bezeichnet. Wir verwenden Fermis Goldener Regel in der Form⁴

$$\Gamma(\mathbf{k}', \mathbf{k}) = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \mathbf{k}' | V | \mathbf{k} \rangle|^2 \delta(E_k - E_{k'})$$

für die **Übergangsrate** Γ . Dabei ist V das Wechselwirkungspotential der Probe. Damit ist das Matrixelement die Fouriertransformierte des Wechselwirkungspotentials in \mathbf{Q} da man die freien Wellen als $\langle \mathbf{x} | \mathbf{k} \rangle = \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x})$ annimmt. Wählt man eine neue Koordinate $\mathbf{R} + \mathbf{r}$, passend zur Periodizität des Kristalles $V(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = V(\mathbf{r})$, so gilt:

$$\langle \mathbf{k}' | V | \mathbf{k} \rangle = \frac{1}{L^3} \left(\sum_{\mathbf{R}} e^{-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}} \right) \cdot \int_{\text{EZ}} d^3r e^{-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}} V(\mathbf{r}). \quad (7.1)$$

Dabei gilt nach der Poissonschen Summenformel:

$$\sum_{\mathbf{R}} e^{-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}} = \sum_{\mathbf{G}} \delta(\mathbf{Q} - \mathbf{G}).$$

Dies kann man sich auch dadurch veranschaulichen, dass für $\mathbf{Q} = \mathbf{G}$ die Exponentialfunktion stets 1 ist und für alle anderen Fälle sich die Terme durch Oszillation im Mittel aufheben. Insgesamt führt die Überlegung dazu, dass die Impulsüberträge für einen Bragg-Reflex die folgende Gleichung erfüllen müssen:

Laue-Formel: $\mathbf{Q} = \mathbf{k} - \mathbf{k}' = \mathbf{G}$

Die Repräsentation dieser Gleichung ist die **Ewald-Konstruktion**: Der \mathbf{k} -Vektor muss im System des Reziproken Gitters mit \mathbf{k}' einen Kreis in der Form aufspannen, dass \mathbf{G} zwei Gitterpunkte trifft. Für den elastischen Fall lässt sich mittels quadrieren der Gleichung zeigen, dass diese Bedingung zur Bragg-Gleichung äquivalent ist.

⁴Für schwach wechselwirkende Teilchen (Neutronen, Photonen) ist die erste Ordnung der Störungstheorie beinahe exakt.

Alternative Formulierung

Alternativ kann man aus $\mathbf{G} = \mathbf{k} - \mathbf{k}'$, für den Fall elastischer Streuung herleiten:

$$\mathbf{k} \cdot \left(\frac{1}{2} \mathbf{G} \right) = \left(\frac{1}{2} \mathbf{G} \right)^2 .$$

Das zeigt, dass die Bragg-Bedingung erfüllt ist, wenn \mathbf{k} auf dem Rand der Brillouin-Zone liegt, also der mittelsenkrechten Ebene eines reziproken Gitters.

7.3. Strukturfaktor und systematische Abwesenheit

Unser plausibler Ansatz für das Wechselwirkungspotential V lautet hier:

$$V(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^N f_j \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j)$$

wobei über die N Atome der Einheitszelle sind. Dabei nennt man die Koeffizienten f_j auch die **Streuamplitude**. Dadurch gilt in Gl. 7.1

$$\int_{\text{EZ}} d^3r e^{-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}} V(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^N f_j e^{-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_j} .$$

Also folgt mit der Laue-Bedingung für den Bragg-Reflex:

$$\Gamma(\mathbf{k}', \mathbf{k}) \propto \sum_{j=1}^N f_j e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}_j} := S_{hkl} .$$

Damit gilt für beliebige Gittersymmetrien mit der Darstellung der Atome relativ zu den Achsen: $\mathbf{r}_j = u_j \mathbf{a}_1 + v_j \mathbf{a}_2 + w_j \mathbf{a}_3$:

$$\text{Strukturfaktor: } S_{hkl} = \sum_{j=1}^N f_j e^{i2\pi(hu_j + kv_j + lw_j)} .$$

Damit gilt z.B. für das sc-Gitter: $\mathbf{r}_j = 0$, $j = 1$ und somit: $S_{hkl} = f$. Je nachdem können auch **typische Reflexe fehlen**, da sich die Vorzeichen der Exponentialfaktoren unterscheiden können. Dies bezeichnet man auch als strukturelle Abwesenheit. Als Beispiel noch das bcc-Gitter: $\mathbf{r}_1 = (0, 0, 0)$, $\mathbf{r}_2 = (1/2, 1/2, 1/2)$

$$\Rightarrow S_{hkl} = f \left(e^{2\pi i \cdot 0} + e^{2\pi i(h+k+l)/2} \right) = f \left(1 + (-1)^{h+k+l} \right) .$$

Auswahlregeln:

Die erlaubten Reflexe $\Gamma \neq 0$ der drei kubischen Bravaisgitter lauten:

- sc-EZ: h, k, l beliebig,
- bcc-EZ: $h + k + l$ gerade,
- fcc-EZ: h, k, l alle gerade oder alle ungerade.

Die Auswahlregeln streichen quasi die Punkte heraus, die durch die zu kleinen Einheitszellen im reziproken Raum (zu große im Realraum) entstehen.

7.4. Neutronenstreuung

Die Streuamplitude bei der Streuung der Neutronen am Atomkern ist aufgrund der annähernden Punktförmigkeit des Kernen konstant. Man nennt sie auch die

$$\text{Streulänge} \quad f_i = b_i \sim \text{fm}.$$

Man kann die Wechselwirkung eines Neutrons mit einem Target auch als die Anregung einer Phononschwingung verstehen. Man spricht dabei auch von der **Erzeugung und der Vernichtung** eines Phonons. Dabei kann man mittels elastischer Streuung die Gitterkonstanten \mathbf{G} des Reziproken Gitters vermessen. Mittels inelastischer Streuung an Phononen kann man die Dynamik der Gitterschwingung untersuchen.

Typische kinetische Energien von Neutronen, die bei Kernreaktionen erzeugt werden, sind MeV. Dabei haben die Neutronen de-Broglie Wellenlängen von $\sim 10^{-18}$ m, also viel zu klein um relevante Größen eines Atomgitters ($\sim 10^{-10}$ m) zu untersuchen. Daher müssen die Neutronen zunächst stark **abgebremst** werden. Dazu verwendet man einen sog. **Moderator**, häufig Wasser, mit dem die Neutronen Wechselwirken und somit eine Maxwell-Boltzmann-Verteilung bei deutlich geringeren Geschwindigkeiten annehmen. Wasser wird verwendet, da die Neutronen ähnliche Masse haben wie die H-Atome im H_2O Molekül und diese somit leicht zu Schwingungen anregen könne. Daher ist der Wirkungsquerschnitt mit Wasser vergleichsweise hoch.

7.5. Röntgenstreuung

Die Streuamplitude bei der Röntgenstreuung ist im Wesentlichen durch den Atomformfaktor

$$f(Q) = \int d^3r \rho(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}}$$

gegeben. Die Größe der Elektronenhülle von $\sim 1 \cdot 10^{-10}$ m stellt den wesentlichen Unterschied zu Neutronenstreuung dar. Dabei ist der Wechselwirkungsmechanismus eine Anregung von Elektronen, was zu Reemission von Photonen führt. Die elektromagnetische Röntgenstrahlung wechselwirkt mit allen geladenen Teilchen. Nach der Lamor-Formel ist die Strahlungsleistung einer beschleunigten Ladung $P \propto q^2 \ddot{d}^2$. Das Proton wird durch ein Photon kaum „beschleunigt“. Daher liegt der Beitrag der Streuung an den Protonen der Probe 6 Größenordnungen unter dem der Elektronenhüllen.

Laue-Verfahren

Das Laue-Verfahren wird verwendet um Einkristalle zu untersuchen. Dazu muss man polychromatische Strahlung verwenden, um mindestens einen erlaubten Bragg-Reflex zu treffen. In der Ewald-Konstruktion liegen dann zwei Kugeln vor (minimale und maximale Wellenlänge) zwischen denen dann alle möglichen Reflexe getroffen werden. Das entstehende Beugungsbild ist ein **Punktmuster**.

Debye-Scherrer-Verfahren

Das Debye-Scherrer-Verfahren verwendet man zur Untersuchung von Kristalliten. Das ist angenehm, da es im Normalfall leichter ist Kristallite zu züchten, als einen

homogenen Einkristall. Die Orientierung dieser Kristallite ist zufällig, sodass es immer auch einige gibt, welche die passende Ausrichtung aufweisen, um einen Reflex zu erzeugen. Daher wird hier monochromatische Strahlung verwendet. Zusätzlich führt dies dazu, dass das Beugungsbild rotationssymmetrisch ist, also aus **Ringen** besteht.

7.6. Wirkungsquerschnitte

Das Ziel der Untersuchung von Wirkungsquerschnitten ist die Verbindung von Messgrößen (**Zählrate**) mit intrinsischen Größen, die im theoretisch bestimmten Wirkungsquerschnitt auftreten. Dadurch kann man aus der Messung von Wirkungsquerschnitten auf Parameter des Systems schließen. Das Prinzip ist also analog zum Vorgehen in der Teilchenphysik, bloß dass hier weniger die gestreute Strahlung selbst als viel mehr allein das Target-Material im Fokus steht.

Begriffe

Wichtige Begriffe zur Beschreibung und Verwendung von Wirkungsquerschnitten sind:

- Streurrate \dot{N} = Gesamtzahl der Streuereignisse / Zeit
- Die Streurrate hängt mit der effektiven Streufläche bzw. dem Wirkungsquerschnitt σ zusammen:

$$\dot{N} = j \cdot \sigma.$$

- Gesamter einfallender Fluss: $I_0 = jA$

In der Quantenmechanik Definiert man dann genau analog:

$$\sigma = \frac{\text{Anzahl Streuereignisse pro Streuzentrum in bel. Richtung}}{\text{Stromdichte } j \text{ der einfallenden Teilchen} \cdot \text{Zeit}}$$

Man kann entsprechend auch auflösen nach der Winkelverteilung im Raumwinkel und erhält den **differentiellen Wirkungsquerschnitt**:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{\text{Anzahl Streuereignisse in das Raumwinkelement } d\Omega}{\text{Stromdichte } j \text{ der einfallenden Teilchen} \cdot \text{Zeit}}$$

Im Experiment vermisst man Stück für Stück endliche Elemente $\Delta\Omega$. Weitere Möglichkeiten bieten **doppelt-differentielle Wirkungsquerschnitte**, wie z.B.

$$\frac{d\sigma}{d\Omega dE} = \frac{\text{Anzahl. der in } d\Omega \text{ gestr. Teilchen mit Energie } \in [E, E + dE]}{\text{Stromdichte } j \text{ der einfallenden Teilchen} \cdot \text{Zeit}}$$

Neutronenstrahlung

Für Neutronenstrahlung erhält man den differentiellen Wirkungsquerschnitt:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left| \sum_j b_j e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_j} \right|^2$$

Röntgenstrahlung

Bei der Röntgenstrahlung gilt:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = r_0^2 \left| \sum_j f_j e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_j} \right|^2$$

mit dem klassischen Elektronenradius $r_0 = 2.81 \text{ fm}$. Im sog. **Thomson-Experiment**, bei dem **elastische Elektron-Photon-Streuung** stattfindet gilt einfach:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = r_0^2 P$$

wobei P je nach Polarisierung 1 oder $\cos \phi$ ist.

7.7. Realstruktureffekte

Es gibt weitere Effekte, die die Intensität von Reflexen beeinflussen können:

- **Multiplizität von Netzebenen:** Verschiedene Netzebenenzahlen können auf N_{hkl} verschiedene Arten realisiert werden. Dabei gilt:

$$I_{hkl} \propto N_{hkl} S_{hkl}.$$

- **Gitterschwingungen:** Durch die Anregung von Gitterschwingungen, muss ein Korrektur Faktor berücksichtigt werden, der sog. Debye-Waller-Faktor:

$$I_{hkl} \propto S_{hkl} e^{-\alpha^2 G_{hkl}^2}$$

mit dem thermischen Ausdehnungskoeffizient α .

- **Endliche Kristallausdehnung:** Alle unsere Rechnungen haben sich auf unendlich ausgedehnte Gitter bezogen. Reale Kristallite sind aber endlich in ihrer Ausdehnung. Dadurch verschmieren die vorher klaren δ -Reflexe. Dies kann man berechnen, indem man explizit über alle tatsächlich existierenden Atome und nicht bis ∞ summiert. Hierbei kann man die geometrische Summe verwenden. Die entstehenden Muster ähneln stark dem Vierspalt-Gitter aus der Optik. Die zugrunde liegende Funktion nennt man auch die **Laue-Funktion** und sie besteht entsprechend aus vielen sin-Termen. Die Intensität ist dabei annähernd Proportional zu:

$$I \propto N_{EZ}^2$$

der Anzahl der Einheitszellen.

8. Elektronen im periodischen Potential: Bandstrukturen

Die elementare Frage dieses Kapitels ist: Wann ist ein Material ein Metall, ein Halbleiter oder ein Isolator? Diese Struktur wird durch die Betrachtung eines **periodischen Rumpfpotentials** der Metallrestionen im Sommerfeld Modell klar. Für ein

8. Elektronen im periodischen Potential: Bandstrukturen

periodisches Potential liegt eine Struktur ähnlich zu der eines Kristalles vor, sodass auch im reziproken Raum **Brillouin Zonen** vorliegen. In erster Näherung kann man die Dispersionsrelation $E = \hbar^2 k^2 / 2m$ periodisch fortsetzen. Dies führt zu einer Entartung die aber für real große Rumpfpotentiale aufgehoben werden. Dadurch entstehen sog. **Energiebänder**, welche von sog. **Bandlücken** unterbrochen werden.

Die Interpretation im Kristallbild ist, dass die Elektronen als einlaufende und rückläufige Wellen im Metall beschreiben muss, die sich für bestimmte k zu **stehenden Wellen** überlagern. An diesen Stellen ist entsprechend $dE/dk = 0$, sodass in einem E - k -Diagramm die Dispersionskurven an der Grenze zu einer Lücke horizontal sind. Aufgrund der Periodizität werden alle Zweige häufig auch in die erste Brillouin Zone zusammengelegt, was man auch das reduzierte Zonenschema nennt.

In einer realen Struktur können die Dispersionsrelationen natürlich beliebig kompliziert werden.

Bloch-Theorem

Die **Gitterperiodizität eines Teiles** der Wellenfunktion der Elektronen im Metall nennt man auch das **Bloch Theorem**. Es ist nicht die ganze Wellenfunktion gitterperiodisch, sondern nur bis auf einen Phasenfaktor. Die von uns **messbare** Größe $|\psi(\mathbf{x})|^2$ ist aber dadurch komplett gitterperiodisch.

Näherung stark gebundener Elektronen

In der Näherung noch an die Kerne gebundener Elektronen erhält man die Energiebänder ganz natürlich aus den möglichen Energieniveaus der Elektronen im Coulomb Potential. Durch die Überlappung mit den weiteren Atomen des Metalls schmieren diese diskreten Niveaus in kontinuierliche Bänder aus.

8.1. Effektive Masse und Zustandsdichte

Aus der gewöhnlichen Energie für freie Elektronen erhalten wir durch die zweite Ableitung der Dispersionsrelation:

$$\frac{d^2 E}{dk^2} = \frac{\hbar^2}{m}.$$

Für andere Dispersionsrelationen definiert man dann analog eine sog. effektive Masse:

$$m_{\text{eff}} = \frac{\hbar^2}{\frac{d^2 E}{d^2 k}}, \quad g(E) \propto m_{\text{eff}}^{3/2}.$$

Im Zentrum der Dispersionsrelation lässt sich diese gut als Parabel entwickeln und es gilt $m_{\text{eff}} = m$. Am Rand der Brillouinzonen, an denen $E(k)$ gegen eine Konstante läuft, sodass $m_{\text{eff}} \rightarrow \infty$. Dies nennt man auch eine **Van-Hoove-Singularität**. Tatsächlich ist die effektive Masse ebenso in erster Näherung ein Maß für die **Zustandsdichte**, sodass **dispersionsarme Zweige hohe Zustandsdichten** hervorrufen.

Leitungsfähigkeit

Bei einem Leiter liegt die Fermi-Energie der Besetzung in einem sog. **Leitungsband**. Bei einem Isolator liegt die Fermi-Energie zwischen dem Valenz und dem Leitungsband. Im Spezialfall des Halbleiters ist die Lücke recht klein ~ 1 eV, sodass durch thermische Anregung Elektronen ins Leitungsband angehoben werden können.

Ein Leitungsband in einem Material mit N Valenzelektronen aber $2N$ Plätzen im Valenzband ist also metallisch. Man geht hier davon aus, dass zur Leitung im wesentlichen nur die Valenzelektronen (daher auch Valenzbänder) beitragen. Die Besetzung kann durchaus von der jeweiligen kristallinen Konfiguration des Materials abhängen.

Fermi-Flächen

Unter einer Fermi-Fläche versteht man die Fläche, die die Wellenvektoren bei der Fermi-Energie aufspannen. Bei einem idealen Metall (Kastenpotential) ist die Fermi-Fläche einfach eine Kugel. Bei höheren Zustandsdichten oder realen Bandstrukturen können komplexere Strukturen aufgrund von der Überlappung zu anderen Brillouin-zonen entstehen.

Leergitterrechnung

Wesentliche Ergebnisse und Messungen der Realstruktur kann man schon alleine durch die Nachrechnung mit einer gewöhnlichen quadratischen Dispersionrelation, aber dafür zentriert über verschiedene reziproke Gitter nachempfinden: $E(\mathbf{k}) = \hbar^2(\mathbf{k}^2 + \mathbf{G}^2)/2m$. Dies wurde oben bereits kurz angedeutet. In verschiedenen Richtungen des „Kristalles“ kann man sich dann bereits realen Zonenschemata annähern.

8.2. Halbleiter

Halbleiter sind ein wichtiges Forschungsgebiet, da fast die gesamte moderne Technik (insb. Computertechnik) auf Halbleitern fundiert. Schon grundlegende Bauteile, wie **Dioden** müssen mit Halbleitern realisiert werden. Ein weiteres wichtiges Beispiel ist der **Transistor**.

Allgemeine Eigenschaften

- Halbleiter können in ihrer Leitungsfähigkeit durch die äußere Temperatur, sowie **Dotierung** (Modifikation durch Fremdatome) leicht eingestellt werden.
- Man unterscheidet zwischen **intrinsischen** Halbleiter, die aufgrund von kleinen Bandlücken (\sim eV) selbst leiten können und **extrinsischen** Halbleitern, bei denen die Leitfähigkeit hauptsächlich durch Dotierung erzeugt wird.
- Damit lassen sich Ladungsträgerdichten in bestimmten Bereichen gezielt steuern.
- Die wichtigsten Halbleiter sind **Germanium** ($n \sim 10^{13}$ bei Raumtemp.), **Silicium** ($n \sim 10^{10}$) und **Gallium-Arsenid** ($n \sim 10^7$).

Diode

Eine Diode besteht aus einer Kombination von p(ositiv)- und n(egativ)-dotiertem Halbleiter. Den Bereich in dem sich die beiden unterschiedlich dotierten Materialien berühren nennt man auch **pn-Übergang**. In diesem Übergang gleichen beweglichen Ladungsträger der beiden Halbleiter aus und lassen die fixen Dotierungsstellen zurück, sodass es zu einer **Potenzialdifferenz** kommt. Liegt nun eine **Wechselspannung** an so wird diese Potenzialdifferenz entweder deutlich vergrößert, sodass die Ladungen sich noch weiter trennen oder sie können sich näher kommen um Leitung zu ermöglichen. Daher wird der Stromfluss nur in einer Richtung zugelassen und aus dem Wechselstrom wird ein gepulster Gleichstrom. Der Potentialverlauf am pn-Übergang ist **Stufenförmig**.

Transistor

In einem Transistor wird durch mehrere (häufig pnp, oder npn) pn-Übergänge ermöglicht einen Strom zwischen zwei Richtungen (Emitter und Kollektor) aus einer dritten Richtung zu steuern, der Basis. Kleine Ströme von „Löchern“, also Akzeptor-Ladungen, zwischen Emitter und Basis führen zu hohen Elektronen-Strömen zwischen Emitter und Kollektor. Da die Schaltung des Stromes hier elektrisch gesteuert wird, können hier hohe Frequenzen realisiert werden.

9. Magnetismus

9.1. Einführung

Suszeptibilität

Die magnetische Suszeptibilität beschreibt die Reaktion eines Materials auf ein äußeres Magnetfeld:

$$\mathbf{M} = \chi \mathbf{H}.$$

Es gibt drei verschiedene Typen von magnetischen Materialien:

- **Diamagnetismus:** $\chi < 0$, Solche Materialien werden aus einem Magnetfeld hinaus gedrückt. Die elementaren magnetischen Momente entstehen erst durch anlegen des Feldes, sind also **induziert**. Dies wird schon **klassisch** durch die **Lentzsche Regel** erklärt. Ein wichtiger Diamagnet ist Graphit. Diamagnetismus tritt in jedem Material auf, wird aber meistens durch Para- und/oder Ferromagnetismus überlagert, da er sehr schwach ist.
- **Paramagnetismus:** $\chi > 0$, Solche Materialien werden in das Magnetfeld gezogen. Die magnetischen Momente sind **permanent** vorhanden werden aber erst durch ein äußeres Feld geordnet ausgerichtet. Auch hier genügt eine **klassische** (halbklassische) Betrachtung der Elektronen als Kreisströme, wobei $\mathbf{E} = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B}$ ist.
- **Ferromagnetismus:** $\chi \gg 0$, Solche Materialien besitzen ein eigenes Magnetfeld. Es liegen **permanente** magnetische Momente vor, die sich durch ihre, nur **quantenmechanisch** erklärbare, Wechselwirkung gegenseitig ausrichten. Dieser Effekt lässt sich nicht allein durch die elektromagnetische Wechselwirkung

der permanenten elementaren Dipole erklären. Diese wäre viel zu schwach, so dass Ferromagnetismus bereits bei wenigen Kelvin aufgehoben werden würde.

Dabei nimmt die Stärke der Effekte nach unten hin tendenziell zu.

Para- und Ferromagnetismus

Die Kraft auf einen Ladungsträger in einem Elektromagnetischen Feld ist die Lorentzkraft:

$$\mathbf{F} = q (\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B}) .$$

Es gibt weitere Größen, die die Response der Materie auf die äußeren Felder berücksichtigen. In Materie existieren elementare Dipolmomente $\boldsymbol{\mu}$, welche sich von einem äußeren Feld durch $E = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B}$ ausrichten lassen, was netto zu einer **Magnetisierung** $\mathbf{M} \propto \mathbf{H}$ führt. Dabei ist \mathbf{H} das reine äußere Feld ist (s.o.). Die elementaren Magnetischen Momente entstehen allgemein durch Drehimpulse, wie im nächsten Abschnitt erklärt wird. Es gilt:

$$|\mathbf{M}| = \frac{1}{V} \sum_{n=1}^N \boldsymbol{\mu}_n$$

Der Zusammenhang zwischen \mathbf{B} und \mathbf{H} lautet dann:

$$\mathbf{B} = \mu_0 (\mathbf{H} + \mathbf{M}) = \underbrace{\mu_0 (1 + \chi)}_{\mu_r} \mathbf{H}$$

Anhand der Ausrichtung dieser elementaren magnetischen Momente unterscheidet man zwischen **drei Arten von Ferromagnetismus**:

- Ferromagnetismus (s.o.)
- Anti-Ferromagnetismus: Die elementaren Momente haben zwar eine konstante Ausrichtung, diese ist aber teils gegenläufig (z.B. Legierungen).
- Ferrimagnetismus: Ein Anti-Ferromagnet, bei dem die gegensätzlichen Bereiche sich nicht komplett aufheben.

9.2. Magnetisches Moment

Klassisch: Dipolmoment aus Kreisstrom:

Halbklassisch kann man die Dipolmomente als Kreisströme des Elektrons um den Kern interpretieren und auf den Drehimpuls zurückführen (siehe bereits Ex. IV):

$$\boldsymbol{\mu} = I \cdot \mathbf{A} = -\frac{e}{2m_e} \mathbf{J} .$$

Quantenmechanisch:

Für punktförmige Teilchen wird nun noch der Spin relevant. Mit der Drehimpulsquantelung erhalten wir so:

$$\text{Zeeman-Effekt:} \quad E = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B} = g_l \frac{e\hbar}{2m_e} m_J B ,$$

10. Supraleitung

mit $m_J \in \{-J, -J+1, \dots, J\}$ und $\mu_B := e\hbar/2m_e$. Zusätzlich muss der g -Faktor berücksichtigt werden. Für einen reinen Spin ist $g_s = 2$. Allgemein muss jeweils entweder ein Bahndrehimpuls, ein Spin oder ein Gesamtdrehimpuls betrachtet werden. Im klassischen Grenzfall ($\hbar \rightarrow 0$) würde \mathbf{J} verschwinden. Da aber auch $l \rightarrow \infty$ für den Bahndrehimpuls folgt verschwindet nur der Spin-Anteil.

9.3. Pauli-Paramagnetismus

Der Pauli-Paramagnetismus beschreibt den Paramagnetismus über die Verschiebung der Fermi Kante durch anlegen eines äußeren Feldes je nach Spin-Ausrichtung. Das Energieniveau der Elektronen verschiebt sich, je nach Spin, durch den Zeemann-Effekt um:

$$\Delta E = \pm \mu_B B.$$

Daher richten sich die Spins zu einem bestimmten Anteil überwiegend in Richtung des äußeren Feldes aus. Dieser Prozess ist durch den dadurch gebotenen Energie-Vorteil limitiert. Dadurch erhält man die sog.

Pauli-Suszeptibilität: $\chi = \frac{3N\mu\mu_B^2}{2E_F} \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{T}{T_F} \right)^2 \right].$

Dadurch kann verstehen, weshalb voll besetzte Drehimpulsschalen keinen Paramagnetismus ermöglichen, da hier der Gesamtspin verschwindet.

10. Supraleitung

Der Ausgangspunkt der Entdeckung der Supraleitung war die Betrachtung der spezifischen Widerstände im Beginnenden 19. Jhd. Für realen Temperaturen (> 200 K) gilt für quasi alle Leiter annähernd:

$$\rho = \rho_0(1 + \alpha T).$$

Wie bereits bei der Untersuchung der Wärmekapazität viel mit der Entwicklung der Kühltechnik auf, dass bei extrem tiefen Temperaturen z.B. Quecksilber ($T_C = 4$ K) seinen **Widerstand nahezu verliert**. Die nötige Temperatur nennt man auch die **Sprungtemperatur**.

10.1. Grundlegende Eigenschaften

- 1) Der elektrische Widerstand verschwindet. Dies misst man indem man einen Wirbelstrom in einer Spule induziert und das äußere Magnetfeld dann abschaltet. Dann wird die Dauer des Stromflusses in der Spule vermessen.
- 2) Das Material wird zum perfekten Diamagnet: Es entstehen Dauerwirbelströme auf dem Rand der Probe (**Meissner-Ochsenfeld-Effekt**). Hierbei unterscheidet man auch zwischen **Typ 1** (Inneres komplett feldfrei) und **Typ 2** (Inneres bis auf Störstellen feldfrei) Supraleitern.

3) Gute gewöhnliche Leitfähigkeit bedeutet nicht zwingend gute Supraleitung. Ebenso unterbindet starke magnetische Ordnung, wie in den Ferromagneten, die Supraleitung, wie weiter unten noch erklärt wird.

Typische Materialien

Typische Tieftemperatur-Supraleiter sind Hg (Quecksilber), Pb (Blei) und Nb (Niob). Hochtemperatursupraleiter ($T_C > 30$ K) sind häufig **komplizierte Oxid-Verbindungen**. Metalle haben meist sehr niedrige Sprungtemperaturen (< 10 K). Tatsächlich findet man aber Supraleitung in allen möglichen, sogar **organischen Materialien**.

Typ 1 Supraleiter

Den Effekt eines verschwindenden Magnetfeldes kann man sich zunächst aus der Elektrodynamik plausibel machen:

$$\mathbf{E} = \frac{\dot{\mathbf{j}}}{\sigma} = 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} = \nabla \times \mathbf{E} = 0.$$

Der entstehende Diamagnetismus ist so stark, dass Proben dadurch sogar schweben können. Ein Supraleiter **verdrängt jedoch immer das Magnetfeld**, auch wenn $\mathbf{B}(t=0) \neq 0$. Man interpretiert den Supraleiter **als eigene Thermodynamische Phase**. Die **supraleitende Phase** wird nur durch **kleine Temperaturen** und **kleine äußeren Magnetfelder** ermöglicht. Daher tritt Supraleitung auch in Ferromagneten nicht auf. Dies wird auch relevant, wenn es zu hohen Strömen kommt, da diese auch Magnetfelder hervorrufen.

Typ 2 Supraleiter

Typ 2 Supraleiter mit Störstellen haben weisen zusätzliche Phasen (Shubikov-Phase) oberhalb der Typ 1-Phase (Meißner-Phase) auf. In diesen Phasen kann ein Magnetfeld quantisiert durch sog. **Flussschläuche** eindringen, bzw. sogar durchdringen. Die Supraleitung in diesem Material ist dann lokalisiert. Solche Supraleiter sind besonders interessant zur Stromleitung, da **höhere Magnetfelder zulässig** sind.

10.2. London-Theorie

Um die Supraleitung in einer Art Elektrodynamik phänomenologisch beschreiben zu können postuliert man zwei zusätzliche (zu den Maxwell-Gl.) Gleichungen:

1. London Gl.: verlustfreier Stromtransport: $\frac{\partial}{\partial t}(\Lambda \mathbf{j}_S) = \mathbf{E}$ mit $\Lambda = \frac{m_S}{e_S^2 n_S}$

Dabei sind e_S, n_S usw. die Ladung, Teilchendichten usw. der supraleitenden Ladungsträger.

2. London Gl.: Meißner-Ochsenfeld-Effekt: $\nabla \times \mathbf{j}_S = -\frac{\mathbf{B}}{\Lambda}.$

Aus dieser Gleichung ergibt sich nach dem Maxwell-Gleichungen ein exponentieller Abfall des Magnetfeldes im Supraleiter, mit der typischen Eindringtiefe $\lambda = \sqrt{\Lambda/\mu_0}$. Damit lässt sich also der Meißner-Ochsenfeld-Effekt erklären.

10.3. Supraleitung als Quantenphänomene - BCS-Theorie

Die Supraleitung muss in einer quantenmechanischen Thermodynamik als ein Phasenübergang in einen geordneten Zustand verstanden werden. Dabei paaren sich zwei Elektronen zu einem System, einem sog. **Cooper-Paar**, welche sich nun wie **Bosonen** verhalten. Dies ermöglicht beispielsweise auch Bose-Einstein-Kondensation der Cooper-Paare. Die Paarung der Elektronen wird durch eine Elektron-Phonon-Wechselwirkung begünstigt. Die supraleitende Phase besitzt für $T < T_C$ einen Entropie-Vorteil gegenüber der gewöhnlichen. Durch die Notwendigkeit der Energie für eine Paarbildung entsteht eine **Bandlücke** des Energiespektrums im Supraleiter. Diese hat die Breite:

$$2\Delta_0 \sim 3.5k_B T_C$$

Die Kopplung der Cooper-Paar untereinander führt zu einem weiteren Interessanten Effekt, dem sog. **Josephson-Effekt**: Unterbricht man einen Supraleiter durch eine dünne Schicht Fremdmaterials, so tunneln die Cooper-Paare mit hoher Wahrscheinlichkeit durch die Barriere, sodass die Leitfähigkeit im Wesentlichen nicht geändert wird.

A. Motivation der London-Gleichungen

1. London Gleichung

Die erste London Gleichung kann man durch die Drude Formel motivieren: Wir ersetzen in der Drude Formel $\dot{\mathbf{v}}$ durch $\frac{\mathbf{j}_S}{-e_S n_S}$ und lassen $\tau \rightarrow \infty$, da der Transport ja ohne Verluste erfolgen soll. Damit erhalten wir sofort:

$$m_S \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\mathbf{j}_S}{-e_S n_S} \right) + 0 = -e_S \mathbf{E} \quad \Leftrightarrow \quad \frac{\partial}{\partial t} (\Lambda \mathbf{j}_S) = \mathbf{E}, \quad \Lambda = \frac{m_S}{e_S^2 n_S}.$$

2. London Gleichung

Die zweite London Gleichung folgt sofort aus der Ersten und der Maxwellgleichung:

$$\text{rot } \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \quad \Rightarrow \quad \frac{\partial}{\partial t} (\Lambda \text{rot } \mathbf{j}_S) = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}$$

Betrachtet man zusätzlich die Maxwell-Gleichung

$$\text{rot } \mathbf{H} = \mathbf{j}_{\text{frei}} + \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t}.$$

Unter der Annahme, dass $\mathbf{D} = \text{const.}$, gilt was ja für einen Strom im Gleichgewicht zutreffen sollte, erhalten wir:

$$\text{rot } \left(\frac{\mathbf{B}}{\mu_0} \right) = \mathbf{j}_S.$$

Durch erneutes bilden der Rotation folgt mit $\text{rot}(\text{rot } \mathbf{B}) = \nabla(\text{div } \mathbf{B}) - \Delta \mathbf{B}$:

$$\Delta \mathbf{B} = \frac{\mu_0}{\Lambda} \mathbf{B} =: \frac{1}{\lambda^2} \mathbf{B} \quad \Rightarrow \quad B(x) = B_0 e^{-x/\lambda}$$