

# Integrierter Kurs IIa

## Thermodynamik und Festkörperphysik

*Vorlesung von*

PROF. DR. CHRISTIAN BACK

*im Wintersemester 2012*

*Überarbeitung und Textsatz in LyX von*

ANDREAS VÖLKLEIN



Stand: 19. April 2013

## ACHTUNG

Diese Mitschrift ersetzt *nicht* die Vorlesung.

Es wird daher *dringend* empfohlen, die Vorlesung zu besuchen.

## Copyright Notice

Copyright © 2012-2013 ANDREAS VÖLKLEIN

Permission is granted to copy, distribute and/or modify this document under the terms of the GNU Free Documentation License, Version 1.3 or any later version published by the Free Software Foundation;

with no Invariant Sections, no Front-Cover Texts, and no Back-Cover Texts.

A copy of the license is included in the document entitled “GFDL”.

## Disclaimer of Warranty

UNLESS OTHERWISE MUTUALLY AGREED TO BY THE PARTIES IN WRITING AND TO THE EXTENT NOT PROHIBITED BY APPLICABLE LAW, **THE COPYRIGHT HOLDERS AND ANY OTHER PARTY, WHO MAY DISTRIBUTE THE DOCUMENT AS PERMITTED ABOVE, PROVIDE THE DOCUMENT “AS IS”, WITHOUT WARRANTY OF ANY KIND**, EXPRESSED, IMPLIED, STATUTORY OR OTHERWISE, INCLUDING, BUT NOT LIMITED TO, THE IMPLIED WARRANTIES OF MERCHANTABILITY, FITNESS FOR A PARTICULAR PURPOSE, NON-INFRINGEMENT, THE ABSENCE OF LATENT OR OTHER DEFECTS, ACCURACY, OR THE ABSENCE OF ERRORS, WHETHER OR NOT DISCOVERABLE.

## Limitation of Liability

**IN NO EVENT** UNLESS REQUIRED BY APPLICABLE LAW OR AGREED TO IN WRITING **WILL THE COPYRIGHT HOLDERS, OR ANY OTHER PARTY, WHO MAY DISTRIBUTE THE DOCUMENT AS PERMITTED ABOVE, BE LIABLE TO YOU FOR ANY DAMAGES**, INCLUDING, BUT NOT LIMITED TO, ANY GENERAL, SPECIAL, INCIDENTAL, CONSEQUENTIAL, PUNITIVE OR EXEMPLARY DAMAGES, HOWEVER CAUSED, REGARDLESS OF THE THEORY OF LIABILITY, ARISING OUT OF OR RELATED TO THIS LICENSE OR ANY USE OF OR INABILITY TO USE THE DOCUMENT, EVEN IF THEY HAVE BEEN ADVISED OF THE POSSIBILITY OF SUCH DAMAGES.

**IN NO EVENT WILL THE COPYRIGHT HOLDERS’/DISTRIBUTOR’S LIABILITY TO YOU, WHETHER IN CONTRACT, TORT (INCLUDING NEGLIGENCE), OR OTHERWISE, EXCEED THE AMOUNT YOU PAID THE COPYRIGHT HOLDERS/DISTRIBUTOR FOR THE DOCUMENT UNDER THIS AGREEMENT.**

## Links

Der Text der „GNU Free Documentation License“ kann auch auf der Seite

<https://www.gnu.org/licenses/fdl-1.3.de.html>

nachgelesen werden.

Eine transparente Kopie der aktuellen Version dieses Dokuments kann von

<https://github.com/andiv/IK2a>

heruntergeladen werden.

## Literatur

### Thermodynamik:

- TORSTEN FLIESSBACH: *Lehrbuch zur theoretischen Physik IV: Statistische Physik*; Spektrum Akademischer Verlag, 2010  
ISBN: 978-3-8274-2527-0

### Festkörperphysik:

- WOLFGANG DEMTRÖDER: *Experimentalphysik III*; Springer, 2010  
ISBN: 978-3-642-03910-2  
(elementar)
- NEIL W. ASHCROFT, DAVID N. MERMIN: *Festkörperphysik*; Oldenbourg Verlag, 2013  
ISBN: 978-3-486-71301-5  
(sehr ausführlich, sehr empfehlenswert)
- CHARLES KITTEL: *Einführung in die Festkörperphysik*; Oldenbourg Verlag, 2006  
ISBN: 978-3-486-57723-5  
(Klassiker!)
- SIEGFRIED HUNKLINGER: *Festkörperphysik*; Oldenbourg Verlag, 2011  
ISBN: 978-3-486-70547-8  
(auch ein sehr schönes Buch)

# Inhaltsverzeichnis

<b>I</b>	<b>Thermodynamik</b>	<b>1</b>
<b>1</b>	<b>Einführung in die Thermodynamik</b>	<b>2</b>
1.1	Grundbegriffe der Thermodynamik . . . . .	2
1.2	Die Gibbssche Fundamentalform . . . . .	3
1.3	Was ist Wärme? . . . . .	4
1.4	Die Hauptsätze der Thermodynamik . . . . .	5
1.5	Messung von Zustandsgrößen . . . . .	6
<b>2</b>	<b>Das ideale Gas</b>	<b>8</b>
2.1	Zustandsgleichung . . . . .	8
2.2	Wärmekapazitäten . . . . .	11
2.3	Entropie . . . . .	13
2.4	Adiabatengleichung . . . . .	13
<b>3</b>	<b>Thermodynamische Potentiale</b>	<b>15</b>
3.1	Definitionen . . . . .	15
3.2	Thermodynamische Kräfte . . . . .	16
3.3	Maxwellrelationen . . . . .	16
3.4	Extremalbedingungen . . . . .	18
<b>4</b>	<b>Zustandsänderungen</b>	<b>19</b>
4.1	Wärmezufuhr . . . . .	19
4.2	Expansion (Kompression) . . . . .	21
<b>5</b>	<b>Wärmekraftmaschinen</b>	<b>24</b>
5.1	Die Unmöglichkeit eines Perpetuum Mobile zweiter Art . . . . .	24
5.2	Wirkungsgrad einer Wärmekraftmaschine . . . . .	25
5.3	Der Carnotprozess . . . . .	26
<b>6</b>	<b>Chemisches Potential</b>	<b>28</b>
6.1	Definition (Großkanonisches Potential) . . . . .	28
6.2	Duhem-Gibbs-Relation . . . . .	28
6.3	Gleichgewichtsbedingungen . . . . .	29
6.4	Phasendiagramm . . . . .	30
6.5	Clausius-Clapeyron-Gleichung . . . . .	30
6.6	Osmotischer Druck . . . . .	31
6.7	Siedepunkterhöhung und Gefrierpunktniedrigung . . . . .	32
6.8	Das Massenwirkungsgesetz . . . . .	33
<b>7</b>	<b>Phasenübergänge</b>	<b>36</b>
7.1	Klassifizierung . . . . .	36

7.2	Das van der Waals-Gas (gasförmig-flüssig) . . . . .	37
<b>II</b>	<b>Festkörperphysik</b>	<b>40</b>
<b>8</b>	<b>Die Struktur fester Körper</b>	<b>41</b>
8.1	Einkristalle . . . . .	41
8.2	Die primitive Einheitszelle . . . . .	41
8.3	Symmetrioperationen . . . . .	42
8.4	Fundamentale Gitter in drei Dimensionen . . . . .	42
8.5	Die Bedeutung der Symmetrie . . . . .	43
8.6	Bezeichnung von Ebenen und Richtungen . . . . .	43
8.7	Einfache Kristallstrukturen . . . . .	43
<b>9</b>	<b>Die chemische Bindung in Festkörpern</b>	<b>45</b>
9.1	Kovalente Bindung . . . . .	45
9.2	Ionenbindung . . . . .	46
9.3	Metallische Bindung . . . . .	47
9.4	Wasserstoffbrücken-Bindung . . . . .	47
9.5	Van der Waals-Bindung . . . . .	47
<b>10</b>	<b>Beugung am Kristall</b>	<b>49</b>
10.1	Beugung am Kristallgitter . . . . .	49
10.2	Experimentelle Bestimmung von Kristallstrukturen . . . . .	50
10.3	Allgemeine Beugungstheorie . . . . .	50
10.4	Periodische Strukturen und das reziproke Gitter . . . . .	51
10.5	Konstruktion des reziproken Gitters . . . . .	51
10.6	Netzebenen und reziprokes Gitter . . . . .	52
10.7	Die Streubedingung bei periodischen Strukturen . . . . .	52
10.8	Die Braggsche Deutung der Beugungsbedingung . . . . .	53
10.9	Die Brillouinzone . . . . .	53
10.10	Fourier-Analyse der Basis, Strukturfaktor und Atomformfaktor (Röntgenstrahlung) . . . . .	53
<b>11</b>	<b>Dynamik der Kristallgitter</b>	<b>55</b>
11.1	Schwingungen in Gitter mit einatomiger Basis . . . . .	55
11.2	Die Bedeutung der 1. Brillouin-Zone . . . . .	56
11.3	Gitter mit zwei Atomen in der primitiven Einheitszelle . . . . .	57
11.4	Quantisierung der Gitterschwingungen . . . . .	58
11.5	Experimentelle Bestimmung von Gitterschwingungen . . . . .	59
<b>12</b>	<b>Thermische Eigenschaften</b>	<b>61</b>
12.1	Einstein-Modell . . . . .	61
12.2	Debye-Modell . . . . .	62
12.3	Spezifische Wärme im Debye-Modell . . . . .	64
12.4	Anharmonische Wechselwirkungen in Kristallen . . . . .	66
<b>13</b>	<b>Elektronen im Festkörper</b>	<b>68</b>
13.1	Das freie Elektronengas . . . . .	68
13.2	Spezifische Wärme der Elektronen . . . . .	70

13.3	Elektrische Leitfähigkeit und Ohmsches Gesetz . . . . .	71
13.4	Bewegungen in Magnetfeldern, Hall-Effekt . . . . .	72
13.5	Wärmeleitfähigkeit von Metallen . . . . .	73
13.6	Elektronen im periodischen Potential . . . . .	73
13.6.1	Modell des fast freien Elektrons . . . . .	73
13.6.2	Ausgedehntes und reduziertes Zonenschema . . . . .	74
13.6.3	Bloch-Funktionen, Bloch-Theorem . . . . .	75
13.6.4	Wellengleichung eines Elektrons in einem periodischen Potential . .	75
13.6.5	Modell des leeren Gitters . . . . .	76
<b>14</b>	<b>Halbleiter</b>	<b>78</b>
14.1	Die Bandlücke . . . . .	78
14.2	Elektronen und Löcher . . . . .	79
14.3	Die effektive Masse . . . . .	80
14.4	Eigenleitung . . . . .	81
14.5	Störstellenleitung . . . . .	83
14.6	Exzitonen . . . . .	84
<b>15</b>	<b>Dielektrik und Optik</b>	<b>86</b>
15.1	Die dielektrische Funktion . . . . .	86
15.2	Dielektrische Funktion eines freien Elektronengases . . . . .	87
15.3	Dielektrische Funktion eines Ionenkristalls . . . . .	88
<b>16</b>	<b>Supraleitung</b>	<b>89</b>
16.1	Meissner-Ochsenfeld-Effekt und London-Gleichungen . . . . .	89
16.2	Die kritische Feldstärke $H_c$ . . . . .	91
16.3	Supraleitung als thermodynamischer Zustand . . . . .	91
16.4	Spezifische Wärme des supraleitenden Zustands . . . . .	92
16.5	Energielücke und Elektronenpaarung . . . . .	93
16.6	Die BCS-Theorie . . . . .	94
<b>17</b>	<b>Magnetismus</b>	<b>95</b>
17.1	Klassifizierung magnetischer Eigenschaften . . . . .	95
17.2	Die Langevin-Gleichung für Diamagnetismus . . . . .	96
17.3	Diamagnetismus freier Elektronen . . . . .	96
17.4	Paramagnetismus gebundener Elektronen . . . . .	98
17.5	Paramagnetische Suszeptibilität der Leitungselektronen . . . . .	99
17.6	Ferromagnetismus . . . . .	100
17.7	Energiebeiträge im ferromagnetischen Systemen . . . . .	101
17.8	Heisenberg-Operator . . . . .	102
<b>Anhang</b>		<b>106</b>
	Danksagungen . . . . .	106

Teil I.

# Thermodynamik

# 1 Einführung in die Thermodynamik

Thermodynamik	statistische Physik
makroskopische Eigenschaften	mikroskopische Modelle
„Axiome“: Hauptsätze und Zustandsgleichungen	$H(x) \rightarrow E_r(x) \rightarrow \Omega(E, x)$ $\Rightarrow S, T, X$

## 1.1. Grundbegriffe der Thermodynamik

Viele Phänomene werden durch wenige physikalische Größen beschrieben.

- Mechanik: Ort, Impuls, Kraft und Geschwindigkeit ( $3N$  Koordinaten)
- Elektrodynamik: elektrischer Ladung, magnetischer Fluss, Spannung elektrischer Strom, elektromagnetische Felder
- Wärmelehre: Entropie, Druck, Temperatur, ...

### Definitionen

- a) *thermodynamisches System*: Gegenstand der physikalischen Betrachtung (Gas, Flüssigkeit, Festkörper, Quantenvakuum)  $\rightarrow$  Reduktion auf physikalische Größen!
- b) *(thermodynamische) Zustandsgrößen*: messbare makroskopische Größen eines Systems  
z.B.: Volumen  $V$ , Druck  $P$ , Temperatur  $T$ , Energie  $E$ , Teilchenzahl  $N$ , Entropie  $S$ , ...
- c) *thermodynamischer Zustand*: Momentaufnahme des Systems
- d) *Gleichgewichtszustand* (Abkürzung: GGW): Die Zustandsgrößen ändern sich nicht mehr. Dieser Zustand stellt sich nach hinreichend langer Zeit von selbst ein. Daher lassen sich Zustandsgrößen nur im Gleichgewichtszustand eindeutig definieren und messen. (Wichtig!) Wir gehen immer davon aus, dass wir Gleichgewichtszustände betrachten.
- e) *Zustandsänderung („Prozesse“)*: Änderung äußerer Parameter ( $V, P$ , externe Felder etc.)

$$\text{GGW}_1 \rightarrow \text{GGW}_2$$

Eine *quasistatische* Zustandsänderung ist so langsam, dass das System immer im Gleichgewichtszustand ist.

Für nicht quasistatische Prozesse keine Aussage über die Zwischenzustände (Nichtgleichgewichtszustände)!

- f) *Zustandsvariablen*: Minimaler Satz von Zustandsgrößen, die einen Gleichgewichtszustand festlegen.

$$y \in \{(E, V, N), (T, V, N), (T, p, N)\}$$



Alle Zustandsgrößen sind Funktionen dieser Variablen. Eine *Zustandsgleichung* ist ein Ausdruck der Form:

$$0 = f(y)$$

- g) *Extensive und intensive Größen*: Größen die proportional zur Systemgröße sind, sich also verdoppeln, wenn man zwei gleiche Systeme zusammen betrachtet, heißen *extensiv*. Von der Systemgröße unabhängige Größen heißen *intensiv*.

intensive Größe	extensive Größe
Geschwindigkeit $\vec{v}$	Gesamtimpuls $\vec{p}$
Winkelgeschwindigkeit $\vec{\omega}$	Gesamtdrehimpuls $\vec{L}$
Kraft $\vec{F}$	Verschiebung $\vec{r}$
Druck $P$	Volumen $V$
Spannung $U$	elektrische Ladung $Q$
Stromstärke $I$	magnetischer Fluss $\phi$

Dies sind konjugierte Paare.

Welche Variablen verwendet man?  $\rightarrow$  Je nachdem, welche zweckmäßig sind!

Verwende die „physikalische Kurzschrift“

$$E(y_1) = E(y_2) = \dots$$

anstelle von:

$$E(y_1) = \tilde{E}(y_2)$$

Zum Beispiel:

$$E(\vec{p}) = \frac{\vec{p}^2}{2m} = E(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m}$$

## 1.2. Die Gibbssche Fundamentalform

Die zentrale Annahme der Thermodynamik ist, dass die Energie als Funktion, genannt „Gibbs-Funktion“, aller *unabhängigen extensiven* Variablen dargestellt werden kann.

$$E = E(x_1, \dots, x_n) \quad (1.1)$$

Das totale Differential der Gibbs-Funktion liefert die Gibbssche Fundamentalform:

$$\boxed{dE = - \sum_{i=1}^n X_i dx_i} \quad (1.2)$$

Dabei sind

$$X_i(x_1, \dots, x_n) := \frac{\partial E(x_1, \dots, x_n)}{\partial x_n} \quad (1.3)$$

die verallgemeinerten Kräfte. Falls  $E(x_1, \dots, x_n)$  bekannt ist, beschreiben (1.3) die Zustandsgleichungen.

## Beispiele

- Kondensator:  
TODO: Abb1

$$dE = U dQ$$

- Kondensator mit variablem Plattenabstand:

$$dE = U(Q, x) dQ - F(Q, x) dx$$

Jeder Term in der Gibbsschen Fundamentalform ist ein Kanal, über den Energie zu oder abgeführt werden kann.

$$\begin{aligned} \vec{v} d\vec{p} & \text{ „Beschleunigungsarbeit“} \\ \vec{\omega} d\vec{L} & \text{ „Rotationssarbeit“} \\ -\vec{F} d\vec{x} & \text{ „Verschiebungsarbeit“} \\ -PdV & \text{ „Kompressionsarbeit“} \\ U dQ & \text{ „Aufladungsarbeit (Kondensator)“} \\ Id\phi & \text{ „Aufladungsarbeit (Spule)“} \end{aligned}$$

## 1.3. Was ist Wärme?

Historische Entwicklung:

- Wärme ist Materialfluss, aber durch Reibung erzeugbar?
- Vermutung: „Wärme = Energie“, aber die Energieformen sind nicht äquivalent.
- Idee (Clausius, 1850): Zufuhr von Wärme ist die gleichzeitige Zufuhr von Energie  $dQ$  und Entropie  $dS$ .
- Zur Beschreibung von thermischen Phänomenen wird ein neues Paar konjugierter Größen benötigt:

$$\begin{aligned} \text{Temperatur } T & \text{ „Wärmespannung“} \\ \text{Entropie } S & \text{ „Wärmeladung“} \end{aligned}$$

Dies liefert für die Gibbssche Fundamentalform:

$$dE = T dS \quad (1.4)$$

Temperatur ist die verallgemeinerte Kraft zur Entropie.

- Beide Größen sind experimentell messbar.
- Beachte: Die Wärmeenergie ist keine Zustandsgröße, weshalb  $dQ$  statt  $dQ$  geschrieben wird. Hingegen sind die Größen  $S$  und  $T$  Zustandsgrößen.
- Mikroskopisch: Wärme ist die Energie der ungeordneten Bewegung der Atome.

$$S = k_B \ln(\Omega) \quad (1.5)$$

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S(E, x)}{\partial E} \quad (1.6)$$

$\Omega$  ist die Zustandssumme, also die Zahl der Mikrozustände.

Entropie ist ein Maß für die Unordnung des Systems. Temperatur gibt die Energie pro Freiheitsgrad an.

## 1.4. Die Hauptsätze der Thermodynamik

Im Rahmen der Thermodynamik sind die Hauptsätze experimentelle Befunde. Sie lassen sich aber mittels statistischer Physik herleiten.

Vorbemerkung: Zwei Systeme im thermischen Gleichgewicht haben die gleiche Temperatur.

- 0. *Hauptsatz*: Alle Systeme, die sich mit einem gegebenen System im Gleichgewicht befinden, sind auch untereinander im Gleichgewicht.
- 1. *Hauptsatz*: Die Energie eines Systems kann sich nur durch Zufuhr von Wärme oder Arbeit ändern.

$$dE = dQ + dW \quad (\text{Energieerhaltung}) \quad (1.7)$$

Arbeit ist eine Energieänderung im thermisch isolierten System (mechanisch, elektrisch, magnetisch, ...). Sie ist positiv,  $dW > 0$ , wenn Arbeit am System geleistet wird.

Wärmeenergie ist der Energieübertrag bei konstanten externen Parametern und  $dQ > 0$  steht für Wärmezufuhr.

- 2. *Hauptsatz*:
  - a) Für abgeschlossene Systeme sind nur Prozesse möglich, für die die Entropie nicht abnimmt, also  $\Delta S \geq 0$  gilt.
  - b) Für nicht abgeschlossene Systeme gilt:

$$dS \geq \frac{dQ}{T} \quad (1.8)$$

Bei quasistatischem Wärmeübertrag  $dQ_{\text{qs}}$  gilt:

$$dS = \frac{dQ_{\text{qs}}}{T} \quad (1.9)$$

Beachte:  $\Delta S = 0$  bedeutet, dass der Prozess reversibel und in einem abgeschlossenen System abläuft. Reversible Prozesse lassen sich durch extrem langsame Zustandsänderungen, man sagt durch *quasistatische Prozesse*, approximieren.

- Die Entropiedifferenz zwischen Gleichgewicht  $a$  und Gleichgewicht  $b$

$$\Delta S = \int_a^b \frac{dQ_{\text{qs}}}{T}$$

ist experimentell messbar!

- Es gibt zahlreiche äquivalente Formulierungen des 2. Hauptsatzes:  
 „Ein perpetuum mobile 2. Art ist unmöglich.“  
 „Entropie kann erzeugt, aber nicht vernichtet werden.“
- Für quasistatische Prozesse gilt

$$dW_{\text{qs}} = - \sum_i X_i dx_i$$

mit den verallgemeinerten Kräften:

$$X_i := - \frac{\partial E(x_i, \dots)}{\partial x_i}$$

Beispiel:

TODO: Abb1

$$\mathrm{d}W_{\text{qs}} = \dots - P \mathrm{d}V$$

Hier ist der Druck  $P$  die verallgemeinerte Kraft die konjugierte Größe zum Volumen.

– 3. Hauptsatz: Es gilt das Nernst-Theorem:

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = 0 \quad (1.10)$$

- Thermodynamische Bedeutung: Festlegung der absoluten Größe der Entropie  $S$ .
- Mikroskopische Bedeutung:

$$S(T, x \dots) = k_B \ln(\Omega(T, x, \dots))$$

Hier ist  $\Omega$  die Zahl der möglichen Mikrozustände für den Makrozustand. Es gibt also nur *einen* (oder allgemeiner sehr wenige) Mikrozustände am absoluten Temperatur-Nullpunkt.

## 1.5. Messung von Zustandsgrößen

a) *Energie*:

TODO: Abb2

Die Messung von Energiedifferenzen zwischen Gleichgewichtszuständen erfolgt mit Hilfe des 1. Hauptsatzes:

$$\Delta E = E_b - E_a = A_{\text{mech}} + \underbrace{\Delta Q}_{=A_{\text{elektrisch}}}$$

b) *Wärmemenge*: Nach dem 1. Hauptsatz gilt:

$$\Delta Q = \Delta E - \Delta W \quad [Q] = \text{J} = \text{N} \cdot \text{m} = \text{V} \cdot \text{A} \cdot \text{s}$$

c) *Temperatur*: Gehe wie folgt vor: Bringe ein „kleines“ Messsystem  $M$  in thermisches Gleichgewicht mit dem Testsystem  $A$ , sodass sich die Temperaturen angleichen,  $T_A = T_M$ , und miss  $T_M$ .

Nutze zum Beispiel die Zustandsgleichung des idealen Gases:

$$P_M = \frac{N}{V} k_B T_M \quad P'_M = \frac{N}{V} k_B T'_M$$

$$\Rightarrow \frac{T'_M}{T_M} = \frac{p'_M}{p_M}$$

Dies liefert eine lineare Temperatur-Skala. Definiere neben  $T = 0$  einen weiteren Referenzpunkt:

TODO: Abb3

T: Tripelpunkt, K: kritischer Punkt

Definiton: Der *Tripelpunkt* von Wasser liege bei  $T_t = 273,16\text{K}$ . Es folgt:

$$1\text{K} = \frac{1}{273,16} T_{\text{T}} \quad (1.11)$$

*Anmerkung:* Die Celsius Skala ist keine SI-Einheit!

$$\theta = \left( \frac{T}{\text{K}} - 273,16 \right) ^\circ\text{C} \quad (1.12)$$

$$\theta_{\text{Gefrierpunkt}} := 0^\circ\text{C}$$

$$\theta_{\text{Siedepunkt}} := 100^\circ\text{C}$$

Dies gilt nur bei Normaldruck  $P = 1013 \text{ hPa}$ .

Praktische Thermometer:

- Benutze die Wärmeausdehnung, das heißt bekannte Koeffizienten.

$$\beta := \frac{1}{V} \frac{\text{d}V(T)}{\text{d}T} \qquad \beta' := \frac{1}{L} \frac{\text{d}L(T)}{\text{d}T}$$

Häufig in Verwendung sind Quecksilber oder Metalle.

- Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstands
- Gas bei konstantem Druck

d) *Entropie:*

$$\Delta S = \int_a^b \frac{\text{d}Q_{\text{qs}}}{T} \qquad \text{nach 2. Hauptsatz} \quad (1.13)$$

$$\lim_{T \rightarrow 0} S(T) = 0 \qquad \text{nach 3. Hauptsatz} \quad (1.14)$$

## 2 Das ideale Gas

### 2.1. Zustandsgleichung

Ausgangspunkt ist die empirisch gefundene thermische Zustandsgleichung:

$$P = \frac{\nu RT}{V} = \frac{RT}{v} \quad (\text{ideales Gas}) \quad (2.1)$$

$$P = -\frac{a}{v^2} + \frac{RT}{v-b} \quad (\text{van der Waals-Gas}) \quad (2.2)$$

$\nu$ : Stoffmenge,  $v = \frac{V}{\nu}$ : molares Volumen,  $R$ : allgemeine Gaskonstante,  $a$ : Binnendruck,  $b$ : Binnenvolumen

*Energie*: (konstantes  $\nu$ )

Nach dem 1. Hauptsatz gilt:

$$dE = dQ_{\text{qs}} + dW_{\text{qs}}$$

Mit dem 2. Hauptsatz folgt:

$$\begin{aligned} dQ_{\text{qs}} &= T dS \\ dW_{\text{qs}} &= -P dV \end{aligned}$$

Es folgt:

$$dS = \frac{1}{T} dE + \frac{P}{T} dV \quad (2.3)$$

Setze (2.1) und das vollständige Differential

$$dE = \frac{\partial E(T, V)}{\partial T} dT + \frac{\partial E(T, V)}{\partial V} dV$$

von  $E(T, V)$  ein. Es folgt:

$$dS = \underbrace{\frac{1}{T} \frac{\partial E(T, V)}{\partial T}}_{=\frac{\partial S(T, V)}{\partial T}} dT + \underbrace{\left( \frac{1}{T} \frac{\partial E(T, V)}{\partial V} + \frac{\nu R}{V} \right)}_{=\frac{\partial S(T, V)}{\partial V}} dV$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 S(T, V)}{\partial T \partial V} &= \frac{\partial}{\partial V} \left( \frac{\partial S(T, V)}{\partial T} \right) = \frac{1}{T} \frac{\partial^2 E(T, V)}{\partial T \partial V} = \\ &\stackrel{!}{=} \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\partial S(T, V)}{\partial V} \right) = \frac{1}{T} \frac{\partial^2 E(T, V)}{\partial T \partial V} - \frac{1}{T^2} \frac{\partial E(T, V)}{\partial V} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Rightarrow \quad \frac{\partial E(T, V)}{\partial V} &= 0 \\ \Rightarrow \quad E(T, V) &= E(T)\end{aligned}\tag{2.4}$$

Die Energie des idealen Gases hängt also nicht vom Volumen ab. Die experimentelle Überprüfung erfolgt mittels freier Expansion.

TODO: Abb4

Für ideales Gas gilt:  $T_a = T_b$

### Zustandssumme des idealen Gases

Die Berechnung der Zustandssumme geht vom Hamiltonoperator  $H = \hat{H}(\hat{q}, \hat{p}, x)$  aus. Hier ist nur die Abhängigkeit von  $V$  und  $N$  interessant.

$$H = H(V, N)$$

Das Vorgehen ist wie folgt:

- Berechne die Energieeigenwerte  $E_\nu(V, N)$  der Mikrozustände.
- Berechne die Zustandssumme:

$$\Omega(E, V, N)$$

- Berechne zunächst die Entropie:

$$S = S(E, V, N) = k_B \ln(\Omega)$$

- Berechne alle anderen makroskopischen Größen und Beziehungen, insbesondere die kalorische Zustandsgleichung  $E = E(T, V, N)$  und die thermische Zustandsgleichung  $P = P(T, V, N)$ .

Beispiel: ideales Gas

$$H(V, N) = \sum_{\nu=1}^N \frac{-\hbar^2}{2m} \Delta_\nu + U(\vec{r}_\nu) = \sum_{\nu=1}^N \underbrace{h(\vec{r}_\nu, \vec{p}_{\text{op}, \nu}, V)}_{\text{1-Teilchen-Hamiltonop.}}$$

Das Potential  $U(\vec{r}_\nu)$  verschwindet im Inneren des Volumens und ist sonst  $\infty$ .

Ideales Gas:

- keine inneren Freiheitsgrade der Kerne
- keine Vibrationen, Rotationen (z.B. 1-atomig)
- keine Wechselwirkung der Atome untereinander

Es handelt sich also um Teilchen im unendlich hohen Potentialtopf. Zur Einfachheit sei  $V = L^3$  ein Würfel. Wir erhalten quantisierte Impulse:

$$p_k = p_{3\nu+j-3} = \frac{\pi \hbar}{L} n_k \quad \text{mit} \quad \begin{cases} \nu \in \{1, \dots, N\} \\ j \in \{1, 2, 3\} \\ k \in \{1, 2, \dots, 3N\} \end{cases}$$

Ein Mikrozustand wird beschrieben durch

$$r = (\dots, n_k, \dots) = (n_1, n_2, \dots, n_{3N})$$

mit  $n_k \in \{1, 2, \dots\}$ . Der Energieeigenwert des Mikrozustands ist:

$$E_r(V, N) = \sum_{\nu=1}^N \frac{\vec{p}_{\nu}^2}{2m} = \sum_{n=1}^{3N} \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} n_k^2$$

Das Randpotential führt zur Quantisierung.

*Jetzt:* Finde die mikrokanonische Zustandssumme.

Für ein abgeschlossenes System ist  $E$  eine Erhaltungsgröße. Daher sind nur Energien  $E_{\nu}$  in der Nähe von  $E$  zugänglich!

Dies ist eine Aufgabe der statistischen Physik: Betrachte den Phasenraum und summiere *zugängliche* Zustände.

$$\Phi(E, V, N) = \sum_{\nu: E_{\nu}(V, N) \leq E} 1$$

$$\Omega(E) = \Phi(E) - \Phi(E - \delta E)$$

Bis auf einen Vorfaktor erhält man zum Beispiel:

$$\Omega(E, V) \approx c \cdot V^N E^{\frac{3N}{2}}$$

Unter Berücksichtigung von  $N \gg 1$  folgt:

$$\ln(\Omega(E, V, N)) = \frac{3N}{2} \ln\left(\frac{E}{N}\right) + N \ln\left(\frac{V}{N}\right) + N \ln(c')$$

*Aussage:* Die Anzahl der Zustände pro Atom ist proportional zu  $\frac{V}{N}$  und zu  $\left(\frac{E}{N}\right)^{\frac{3}{2}}$ .

*Und was gilt für ein reales Gas?*

Beim idealen Gas gilt:

$$Pv = k_B T$$

Dabei ist  $v = \frac{V}{N}$  das *reduzierte Volumen*.

Van der Waals machte einen klassischen thermodynamischen Ansatz:

$$(P + P_B)(v - b) = k_B T$$

Dabei ist  $P_B$  der Binnendruck und  $b$  das Ausschlussvolumen. Für ein Modell harter Kugeln ist das Ausschlussvolumen  $b = v_0 = \text{konst.}$ , aber realistischer ist  $b = b(T, p)$ .

Für  $v \rightarrow 0$  (hohe Verdünnung) muss  $P_B v \rightarrow 0$  gehen, damit sich im Grenzfall das ideale Gas ergibt. Entwickle also  $P_B(v)$  als Potenzreihe in  $\frac{1}{v}$ .

$$P_B = \frac{c}{v} + \frac{a}{v^2} + \frac{d}{v^3} + \dots$$

Einsetzen und bilden des Limes  $v \gg b$  ergibt:

$$Pv + c + \frac{a}{v} + \frac{d}{v^2} = k_B T$$

$c$  muss Null sein, damit man für  $v \rightarrow \infty$  das ideale Gas erhält. Berücksichtige nur den führenden Term in der Volumenabhängigkeit und erhalte:

$$\left(P + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = k_B T$$



## 2.2. Wärmekapazitäten

- Betrachte ein System, dem die Wärmemenge  $dQ$  quasistatisch zugeführt wird, um die Temperatur  $T$  auf  $T + dT$  zu erhöhen.

$$dS = \frac{dQ_{\text{qs}}}{T}$$

- Allgemeine Definition: Die Wärmekapazität bei konstantem Volumen  $V$  ist:

$$C_V = \left. \frac{dQ_{\text{qs}}(T, V)}{dT} \right|_{V=\text{konst.}} \stackrel{2. \text{ HS}}{=} \left. \frac{T dS}{dT} \right|_{V=\text{konst.}} =: T \frac{\partial S(T, V)}{\partial T} \quad (2.5)$$

- Analog definiert man die Wärmekapazität bei konstantem Druck  $P$ :

$$C_P = T \frac{\partial S(T, P)}{\partial T} \quad (2.6)$$

Oft verwendet man die Wärmekapazität pro Molmasse  $c := \frac{C}{M}$  auch *spezifische Wärme* genannt.

- Betrachte zum Beispiel ein Gas mit den Zustandsvariablen Temperatur  $T$  und Volumen  $V$  oder Druck  $P$ , so gilt:

$$dS = \frac{1}{T} dE + \frac{P}{T} dV = \frac{1}{T} \frac{\partial E(T, V)}{\partial T} dT + \frac{1}{T} \frac{\partial E(T, V)}{\partial V} dV + \frac{P}{T} dV \quad (2.7)$$

Es folgt:

$$\boxed{C_V = T \frac{\partial S(T, V)}{\partial T} = \frac{\partial E(T, V)}{\partial T}} \quad (2.8)$$

(Dies gilt allgemein, auch im realen Gas.)

- Im idealen Gas gilt nach (2.4):

$$\frac{\partial E(T, V)}{\partial V} = 0$$

Damit folgt:

$$dS = \frac{C_V}{T} dT + \frac{\nu R}{V} dV \quad (2.9)$$

- Bestimmung von  $C_P = T \frac{\partial S(T, P)}{\partial T}$ :

Benötige  $S(T, P)$ . Der Ausgangspunkt ist die thermische Zustandsgleichung:

$$V = \frac{\nu R T}{P}$$

$$dV = \frac{\nu R}{P} dT - \frac{\nu R T}{P^2} dP$$

Einsetzen in (2.9) ergibt:

$$dS = \left( \frac{C_V}{T} + \frac{\nu^2 R^2}{V P} \right) dT - \frac{\nu^2 R^2 T}{V P^2} dP$$

Mit

$$\frac{\nu R}{V} = \frac{P}{T}$$

folgt:

$$dS = \frac{C_V + \nu R}{T} dT - \frac{\nu R}{P} dP$$

Also gilt:

$$\boxed{C_P = C_V + \nu R} \qquad \boxed{c_P - c_V = R} \qquad (2.10)$$

Dies gilt nur für das ideale Gas, *nicht* für das reale.

– Einige Konstanten:

*Allgemeine Gaskonstante:*

$$R = N_A k_B = 8,314 \dots \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

*Boltzmannkonstante:*

$$k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

*Avogadrokonstante:*

$$N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \frac{1}{\text{mol}}$$

– Aus der mikroskopischen Betrachtung folgt für das (eiatomige) ideale Gas die kalorische Zustandsgleichung

$$E(T) = \frac{3}{2} \nu R T = C_V \cdot T \qquad (2.11)$$

sowie:

$$C_V = \frac{3}{2} \nu R \qquad c_V = \frac{3}{2} R \qquad (2.12)$$

$$C_P = \frac{5}{2} \nu R \qquad c_P = \frac{5}{2} R \qquad (2.13)$$

– Oft betrachtet man auch den *Adiabaten-/Isentropenkoeffizient*:

$$\gamma = \frac{c_P}{c_V} = \frac{C_P}{C_V} = \frac{1}{1 - \frac{R}{c_P}} \qquad (2.14)$$

– Beispiele:

Gas	$\frac{c_P}{R}$	$\gamma_{\text{exp}}$	$\gamma_{\text{theo}}$	System	$\frac{c_P}{R}$	
He	2,5	1,667	1,667	ideales Gas	$\frac{5}{2}$	
O <sub>2</sub>	3,5	1,387	1,397	Edelgas	2,5	
CO <sub>2</sub>	4,3	1,301	1,302	H <sub>2</sub>	3,5	Vibrationen „ausgefroren“
				Cu	2,9	} siehe Festkörperphysik
				Diamant	0,7	

## 2.3. Entropie

- Aus dem Differential

$$dS = \frac{\nu c_V(T)}{T} dT + \frac{\nu R}{V} dV$$

folgt:

$$S(T, V) = \nu \int dT \frac{c_V(T)}{T} + \nu R \ln(V) + \text{konst.} \quad (2.15)$$

- Für ein ideales einatomiges Gas gilt  $c_V = \frac{3}{2}R$  und es folgt:

$$S(T, V) = \frac{3}{2} \nu R \ln(T) + \nu R \ln(V) + \text{konst.} \quad (2.16)$$

- Zusatzüberlegung: Wie hängt die Entropie von Teilchenzahl  $N$  ab? Mache folgenden Ansatz:

$$S(T, V, N) = \frac{3}{2} N k_B \ln(T) + N k_B \ln(V) + \underbrace{N g(N)}_{=?} \quad (2.17)$$

Da  $S$  eine extensive Größe ist, muss gelten:

$$S(T, V, N) = N \cdot s\left(T, \frac{V}{N}\right)$$

Also muss  $g(N)$  dergestalt sein, dass gilt:

$$S(T, V, N) = N \left( \frac{3}{2} k_B \ln(T) + k_B \ln\left(\frac{V}{N}\right) + \text{konst.} \right) \quad (2.18)$$

## 2.4. Adiabatangleichung

Aus der thermischen Zustandsgleichung  $PV = \nu RT$  folgt für konstante Temperatur (*Isotherme*) das Gesetz von Boyle-Mariotte:

$$PV = \text{konst.}$$

TODO: Plot  $pV = \text{konst.}$  bei  $T_1$  und  $T_2 > T_1$ , Beschriftung *Isotherme*

TODO: Plot *Adiabaten=Isentropen* bei  $S_1$  und  $S_2 > S_1$ , Beschriftung *Adiabaten=Isentropen*

Analog lassen sich Adiabaten als Kurven für quasistatische, adiabatische Zustandsänderungen angeben.

$$dS = \frac{C_V}{T} dT + (C_P - C_V) \frac{dV}{V} \stackrel{!}{=} 0$$

Es sei  $C_V$  unabhängig von der Temperatur, also  $\gamma = \frac{C_P}{C_V}$  ebenfalls konstant. Dann gilt

$$\ln T + (\gamma - 1) \ln V = \text{konst.}$$

und es folgt:

$$\boxed{TV^{(\gamma-1)} = \text{konst.}} \quad (2.19)$$

Weiter gilt:

$$dS = \frac{C_P}{T}dT - (C_P - C_V) \frac{dP}{P} \stackrel{!}{=} 0$$

Damit ergibt sich für die *Adiabaten*:

$$\boxed{TP^{\left(\frac{1}{\gamma}-1\right)} = \text{konst.}} \quad (2.20)$$

$$\boxed{PV^\gamma = \text{konst.}} \quad (2.21)$$

## 3 Thermodynamische Potentiale

### 3.1. Definitionen

- Bislang haben wir die Energie  $E$  als Funktion (extensiver) Zustandsvariablen, zum Beispiel  $V$  oder  $S$  betrachtet. Nun gehen wir zu verallgemeinerten (thermodynamischen) Kräften über:

$$X_i = \frac{\partial E}{\partial x_i} \quad (3.1)$$

Ziel des Kapitels ist die Verallgemeinerung auf neue Potentiale.

- Betrachte einen Gleichgewichtszustand eines thermodynamischen Systems, der durch zwei Zustandsvariablen definiert ist, zum Beispiel:

$$(S, V); (T, V); (S, P); (T, P) \quad (3.2)$$

- Definiere thermodynamische Potentiale als Zustandsgrößen, deren partielle Ableitungen thermodynamische Kräfte sind.

*Beispiel:* Die Energie  $E$  in Fundamentalform ist:

$$dE = TdS - PdV$$

*Analogie zur Mechanik:* Der Ort ist durch  $(x, y)$  festgelegt und das Potential ist  $U(x, y)$ . Die (verallgemeinerte) Kräfte sind hier:

$$K_x = -\frac{\partial U(x, y)}{\partial x} \quad K_y = -\frac{\partial U(x, y)}{\partial y}$$

In der *Thermodynamik* haben wir hier die thermodynamische Kräfte:

$$T = \frac{\partial E(S, V)}{\partial S} \quad P = -\frac{\partial E(S, V)}{\partial V} \quad (3.3)$$

Interpretation:

- Die Temperatur ist die treibende Kraft für den Wärme- oder Entropieaustausch.
- Der Druck ist die treibende Kraft für den Volumenaustausch.

Thermodynamisches Potential	Differential	natürliche Variable
Energie $E$	$dE = TdS - PdV$	$S, V$
Freie Energie $F = E - TS$	$dF = -SdT - PdV$	$T, V$
Enthalpie $H = E + PV$	$dH = TdS + VdP$	$S, P$
Freie Enthalpie $G = E - TS + PV$	$dG = -SdT + VdP$	$T, P$

Die Übergänge zwischen den Potentialen nennt man *Legendre-Transformationen*.  
Nebenbemerkung:

$$\begin{aligned}d(TS) &= TdS + SdT \\d(pV) &= pdV + Vdp\end{aligned}$$

### 3.2. Thermodynamische Kräfte

Die thermodynamischen Kräfte ergeben sich aus den vollständigen Differentialen zu:

$$\begin{aligned}\frac{\partial E(S, V)}{\partial S} &= T & \frac{\partial E(S, V)}{\partial V} &= -P \\ \frac{\partial F(T, V)}{\partial T} &= -S & \frac{\partial F(T, V)}{\partial V} &= -P \\ \frac{\partial H(S, P)}{\partial S} &= T & \frac{\partial H(S, P)}{\partial P} &= V \\ \frac{\partial G(T, P)}{\partial T} &= -S & \frac{\partial G(T, P)}{\partial P} &= V\end{aligned}\tag{3.4}$$

In allen Fällen sind die partiellen Ableitungen *einfache* Zustandsgrößen. Es bestehen Beziehung zwischen partiellen Ableitungen, denn für zweifach stetig differenzierbare Funktionen  $f$  gilt:

$$\begin{aligned}df &= \frac{\partial f(x, y)}{\partial x} dx + \frac{\partial f(x, y)}{\partial y} dy = A(x, y) dx + B(x, y) dy \\ & \Rightarrow \boxed{\frac{\partial A(x, y)}{\partial y} = \frac{\partial B(x, y)}{\partial x}}\end{aligned}\tag{3.5}$$

### 3.3. Maxwellrelationen

Somit ergeben sich die *Maxwellrelationen*:

$$\begin{aligned}\frac{\partial T(S, V)}{\partial V} &= -\frac{\partial P(S, V)}{\partial S} && \text{(aus dE)} \\ \frac{\partial S(T, V)}{\partial V} &= \frac{\partial P(T, V)}{\partial T} && \text{(aus dF)} \\ \frac{\partial T(S, P)}{\partial P} &= \frac{\partial V(S, P)}{\partial S} && \text{(aus dH)} \\ -\frac{\partial S(T, P)}{\partial P} &= \frac{\partial V(T, P)}{\partial T} && \text{(aus dG)}\end{aligned}\tag{3.6}$$

- Verallgemeinerung auf weitere äußere Parameter ( $x = (x_1, \dots, x_n)$ ):  
Für einen quasi-statischen Prozess gilt:

$$dE = TdS - \sum_{i=1}^n X_i dx_i$$

Beispiel:

$$dE = TdS - PdV - VMdB + \mu dN \quad (3.7)$$

$M$  ist die Magnetisierung,  $B$  das Magnetfeld,  $\mu$  das chemische Potential und  $N$  die Teilchenzahl.

Dies liefert die thermodynamischen Kräfte:

$$\frac{\partial E(S, V, B, N)}{\partial S} = T \quad \frac{\partial E(S, V, B, N)}{\partial V} = -P \quad (3.8)$$

$$\frac{\partial E(S, V, B, N)}{\partial B} = -VM \quad \frac{\partial E(S, V, B, N)}{\partial N} = \mu \quad (3.9)$$

Dies ergibt sechs Maxwellrelationen und neue thermodynamische Potentiale.

- Beachte: Ein thermodynamisches Potential enthält die vollständige thermodynamische Information, denn daraus lassen sich alle anderen Potentiale und die Zustandsgleichungen berechnen.

*Beispiel:* Gegeben sei  $E(S, V)$ , so erhält man aus

$$T = \frac{\partial E(S, V)}{\partial S} = T(S, V)$$

durch Auflösen  $S(T, V)$ . Einsetzen in  $E(S, V)$  führt auf die kalorische Zustandsgleichung  $E(T, V)$ . Aus

$$P = -\frac{\partial E(S, V)}{\partial V} = P(S, V)$$

erhält man durch Einsetzen von  $S(T, V)$  die thermische Zustandsgleichung  $P(T, V)$ . Ebenso erhält man alle weiteren thermodynamischen Potentiale.

- Experimentell wird typischerweise eher der umgekehrter Weg beschritten, zum Beispiel die Zustandsgleichung  $P(T, V)$  empirisch bestimmt und Wärmekapazität  $C_V(T, V_0)$  gemessen. Durch eine geeignete Integration folgen alle thermodynamischen Potentiale.

*Beispiel:* Wende die partielle Ableitung  $\frac{\partial}{\partial T}$  auf eine Maxwellrelation an:

$$\begin{aligned} \frac{\partial C_V(T, V)}{\partial V} &= T \frac{\partial^2 P(T, V)}{\partial T^2} \\ \Rightarrow C_V(T, V) &= C_V(T, V_0) + T \int_{V_0}^V dV' \frac{\partial^2 P(T, V')}{\partial T^2} \end{aligned}$$

Außerdem erhält man aus einer Maxwellrelation:

$$dS = \frac{\partial S(T, V)}{\partial T} dT + \frac{\partial S(T, V)}{\partial V} dV = \frac{C_V}{T} dT + \frac{\partial P(T, V)}{\partial T} dV$$

Damit folgt:

$$dE = TdS - PdV = C_V dT + \left[ T \frac{\partial P(T, V)}{\partial T} - P \right] dV$$

Zusammenfassung: Alle Größen

$$E(S, V); F(T, N); H(S, P); G(T, P); S(E, V); \Omega(E, V); (P(T, V), C_V(T, V_0))$$

enthalten die vollständige thermodynamische Information.

### 3.4. Extremalbedingungen

Es gilt:

$$S = \text{maximal} \quad \text{bei festen } E, V \quad (3.10)$$

$$F = \text{minimal} \quad \text{bei festen } T, V \quad (3.11)$$

$$G = \text{minimal} \quad \text{bei festen } T, P \quad (3.12)$$

Die Begründung für Gleichung (3.10) folgt aus der statistischen Physik („wahrscheinlichster Makrozustand“).

Um die Gleichung (3.11) zu erhalten, betrachte ein makroskopisches, aber kleines System  $A$  im thermischen Kontakt mit einem Wärmebad  $B$  (System  $A \ll$  System  $B$ ). Wärme- und Volumenaustausch sind möglich.

$$E_A \ll E = E_A + E_B$$

$$V_A \ll V = V_A + V_B$$

$$T_A = T_B =: T$$

$$P_A = P_B$$

$$S(E_A) = S_A(E_A, V_A) + S_B(E - E_A, V_B) \stackrel{!}{=} \text{maximal}$$

$$\stackrel{\text{Taylor}}{\approx} S_A + S_B(E, V_B) - \frac{\partial S_B(E, V_B)}{\partial E} E_A =$$

$$= \text{konst.} + S_A - \frac{E_A}{T} = \text{konst.} - \frac{1}{T} (E_A - TS_A)$$

Aus  $F_A = E_A - TS_A$  folgt, dass  $F_A$  für das Untersystem  $A$  minimal sein muss, wenn  $T$  und  $V$  gegeben sind. Analog folgt Gleichung (3.12).



## 4 Zustandsänderungen

Betrachte homogene Systeme mit zwei Zustandsvariablen, zum Beispiel  $(S, V)$ ,  $(T, V)$ , etc..

### 4.1. Wärmezufuhr

- Betrachte eine Wärmezufuhr  $\mathrm{d}Q_{\text{qs}}$  bei konstantem Druck  $P$  oder konstantem Volumen  $V$ . Es erfolgt eine Temperaturerhöhung nach Maßgabe der Wärmekapazitäten:

$$C_V = \left. \frac{\mathrm{d}Q_{\text{qs}}}{\mathrm{d}T} \right|_{V=\text{konst.}} = T \frac{\partial S(T, V)}{\partial T} \quad (4.1)$$

$$C_P = \left. \frac{\mathrm{d}Q_{\text{qs}}}{\mathrm{d}T} \right|_{P=\text{konst.}} = T \frac{\partial S(T, P)}{\partial T} \quad (4.2)$$

Für das ideale Gas gilt:

$$C_P - C_V = \nu R$$

- Welche Beziehung gilt zwischen  $C_V$  und  $C_P$  allgemein? Aus  $S(T, V)$  erhält man:

$$\mathrm{d}S = \frac{\partial S(T, V)}{\partial T} \mathrm{d}T + \frac{\partial S(T, V)}{\partial V} \mathrm{d}V \stackrel{\text{Maxwell}}{=} \frac{C_V}{T} \mathrm{d}T + \frac{\partial P(T, V)}{\partial T} \underbrace{\mathrm{d}V}_{\text{totales Differential}} \quad (4.3a)$$

Aus  $S(T, P)$  erhält man:

$$\mathrm{d}S = \frac{\partial S(T, P)}{\partial T} \mathrm{d}T + \frac{\partial S(T, P)}{\partial P} \mathrm{d}P \stackrel{\text{Maxwell}}{=} \frac{C_P}{T} \mathrm{d}T - \frac{\partial V(T, P)}{\partial T} \mathrm{d}P \quad (4.3b)$$

$$\begin{aligned} \mathrm{d}S &= \frac{C_V}{T} \mathrm{d}T + \frac{\partial P(T, V)}{\partial T} \left( \frac{\partial V(T, P)}{\partial T} \mathrm{d}T + \frac{\partial V(T, P)}{\partial P} \mathrm{d}P \right) \\ \mathrm{d}S &= \underbrace{\left( \frac{C_V}{T} + \frac{\partial P(T, V)}{\partial T} \frac{\partial V(T, P)}{\partial T} \right)}_{=\frac{\partial S(P, T)}{\partial T} = \frac{C_P}{T}} \mathrm{d}T + \underbrace{\frac{\partial P(T, V)}{\partial T} \frac{\partial V(T, P)}{\partial P}}_{=\frac{\partial S(P, T)}{\partial P}} \mathrm{d}P \end{aligned} \quad (4.4)$$

Also gilt:

$$C_P = C_V + T \frac{\partial P(T, V)}{\partial T} \frac{\partial V(T, P)}{\partial T} \quad (4.5)$$

- Definiere den Wärmeausdehnungskoeffizient:

$$\alpha := \frac{1}{V} \frac{\partial V(T, p)}{\partial T} \quad (4.6)$$

Das Vorzeichen von  $\alpha$  ist nicht festgelegt!

Zum Beispiel bei Wasser ist  $\alpha < 0$  für  $0^\circ\text{C} < \theta < 4^\circ\text{C}$ .

- Definiere die isotherme Kompressibilität:

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \frac{\partial V(P, T)}{\partial P} \stackrel{!}{>} 0 \quad (4.7)$$

Dies ist ein *Stabilitätskriterium*, da sonst eine Implosion erfolgte.

- Außerdem gilt:

$$\begin{aligned} df &= \frac{\partial f(x, y)}{\partial x} dx + \frac{\partial f(x, y)}{\partial y} dy \stackrel{!}{=} 0 \\ \Rightarrow \quad \frac{\partial x(y, f)}{\partial y} &= -\frac{\frac{\partial f(x, y)}{\partial y}}{\frac{\partial f(x, y)}{\partial x}} \end{aligned}$$

Hier speziell:

$$\frac{\partial P(T, V)}{\partial T} = -\frac{\frac{\partial V(T, P)}{\partial T}}{\frac{\partial V(T, P)}{\partial P}} = \frac{\alpha}{\kappa_T} \quad (4.8)$$

- Einsetzen in (4.5) liefert:

$$\boxed{C_P - C_V = \frac{V \cdot T \alpha^2}{\kappa_T}} \quad (4.9)$$

Dies sind alles Messgrößen! Es folgt allgemein (für Gase, Flüssigkeiten und Festkörper):

$$C_P \geq C_V$$

- *Beispiel*: ideales Gas

$$\begin{aligned} PV &= \nu RT \\ \alpha &= \frac{1}{V} \frac{\partial V(T, P)}{\partial T} = \frac{1}{T} \\ \kappa_T &= -\frac{1}{V} \frac{\partial V(T, P)}{\partial P} = \frac{1}{P} \\ \Rightarrow \quad C_P - C_V &= \nu R \end{aligned} \quad (4.10)$$

Die Ausdehnungsarbeit ist:

$$(C_P - C_V) dT = \nu R dT = P dV$$

Diese Ausdehnungsarbeit ist bei Temperaturerhöhung unter konstantem Druck zu leisten.

- *Ausdehnungskoeffizienten* (bei Normaldruck und  $T = 300 \text{ K}$ ):

	ideales Gas (Edelgas)	Kupfer
$\alpha$	$3,4 \cdot 10^{-3} \frac{1}{\text{K}}$	$5 \cdot 10^{-5} \frac{1}{\text{K}}$
$\kappa_T$	$1,0 \frac{1}{\text{bar}}$	$7,4 \cdot 10^{-7} \frac{1}{\text{bar}}$
$c_P$	$21 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}}$	$24 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}}$
$c_P - c_V$	$8,3 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}}$	$0,73 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}}$
$\gamma = \frac{c_P}{c_V}$	$\frac{5}{3} = 1,6$	1,03

## 4.2. Expansion (Kompression)

Betrachte drei Fälle:

- a) Drosselversuch nach Guy-Lussac: *Freie Expansion*

TODO: Abb5

- b) *Quasistatische Expansion*:

TODO: Abb6

- c) *Joule-Thomson-Expansion*:

TODO: Abb7

Zu Berechnen beziehungsweise zu messen ist die Temperaturänderung. Folgende Größen sind zu berechnen:

$$\frac{\partial T(V, E)}{\partial V}, \quad \frac{\partial T(V, S)}{\partial V}, \quad \frac{\partial T(V, H)}{\partial V}$$

- a) *freie Expansion*:

- Das System ist thermisch isoliert, das heißt es gilt  $dQ = 0$ .  
Das Öffnen der Drosselklappe ist ohne Arbeitsleistung und das Gas verrichtet keine Arbeit. Es folgt:

$$dE = dQ + dW = 0 \quad (4.11)$$

*Beachte:* Die Zustandsänderung geht über Nichtgleichgewichtszustände, ist also irreversibel.

*Aber:* Die Endzustände sind im Gleichgewicht.

$$E(T_a, V_a) = E(T_b, V_b) \quad (4.12)$$

Diese Bedingung legt die Temperaturänderung  $\Delta T$  bei vorgegebener Volumenänderung  $\Delta V$  fest.

$$\begin{aligned} dE &= TdS - PdV = T \frac{\partial S(T, V)}{\partial T} dT + T \frac{\partial S(T, V)}{\partial V} dV - PdV = \\ &= C_V dT + \left( T \frac{\partial P(T, V)}{\partial T} - P \right) dV \stackrel{!}{=} 0 \end{aligned}$$

Unter Verwendung von (4.8) folgt:

$$\boxed{\frac{\partial T(V, E)}{\partial V} = \frac{1}{C_V} \left( P - T \frac{\partial P(T, V)}{\partial T} \right)} \quad (4.13)$$

- In konkreten Beispielen:

$$\frac{\partial T(E, v)}{\partial v} = \nu \frac{\partial T(E, V)}{\partial V} = \begin{cases} 0 & \text{(ideales Gas)} \\ -\frac{a}{C_V v^2} & \text{(van der Waals)} \end{cases}$$

Im idealen Gas gilt:

$$E = \sum_{i=1}^N \varepsilon_{\text{kin},i}$$

Dies ist unabhängig von  $V$ !

Im van-der-Waals-Gas ergibt sich eine *Abkühlung*.

Qualitativ ist der Grund, dass die Vergrößerung von  $V$  eine Verringerung der attraktiven Kräfte auf Kosten der kinetischen Energie bewirkt.

b) *Quasistatische, adiabatische Expansion:*

- Das System sei thermisch isoliert, also  $\mathrm{d}Q = 0$ . Das Gas verrichtet Arbeit bei quasistatischem Herausziehen des Stempels.

$$\mathrm{d}W_{\text{qs}} = -P\mathrm{d}V \neq 0$$

- Nach dem 2. Hauptsatz gilt:

$$\mathrm{d}S = \frac{\mathrm{d}Q_{\text{qs}}}{T} = 0 \quad (4.14)$$

$$\Rightarrow S(T_a, V_a) = S(V_b, T_b)$$

$$\mathrm{d}S = \frac{\partial S(T, V)}{\partial T} \mathrm{d}T + \frac{\partial S(T, V)}{\partial V} \mathrm{d}V = \frac{C_V}{T} \mathrm{d}T + \frac{\partial P(T, V)}{\partial T} \mathrm{d}V \stackrel{!}{=} 0$$

$$\boxed{\frac{\partial T(V, S)}{\partial V} = -\frac{T}{C_V} \frac{\partial P(T, V)}{\partial T} = -\frac{T\alpha}{C_V \kappa_T}} \quad (4.15)$$

Für Gase gilt immer  $\alpha > 0$ . Also kühlen sich Gase bei quasistatischer adiabatischer Expansion ab. Dies ermöglicht das Prinzip (den Kreisprozess) einer *Kältemaschine*:

1. Gas bei Temperatur  $T_1$  (Umgebungstemperatur)
  - quasistatische, adiabatische Kompression
  - Erwärmung auf  $T_2$
2. thermischer Kontakt mit Umgebung
  - Abkühlung auf  $T_1$
3. Quasistatische, adiabatische Expansion
  - Temperatur  $T_3 < T_1$

c) *Joule-Thomson-Expansion:*

- Gas mit Druck  $P_a$  wird durch einen porösen Stopfen gepresst.  
Das System sei thermisch isoliert, das heißt  $\mathrm{d}Q = 0$ .  
Hinter dem Stopfen herrscht ein niedrigerer Druck  $P_b$ .
- Beachte: Das System ist insgesamt nicht im Gleichgewicht.  
Annahme: Separat links und rechts vom System bestehen ungefähre Gleichgewichtszustände.
- Betrachte zum Beispiel 1 mol Gas mit Volumen  $V_a$  bei Druck  $P_a$ .  
Die Arbeit zum Weiterschieben des Gases vor dem Stopfen ist  $P_a V_a$ .  
Die Arbeit zum Weiterschieben des Gases nach dem Stopfen ist  $P_b V_b$ .  
Insgesamt wird die Arbeit

$$\Delta W = P_a V_a - P_b V_b \quad (4.16)$$

dem Gas zugeführt.

Aus dem 1. Hauptsatz folgt:

$$\Delta E = E_b - E_a = \underbrace{\Delta Q}_{=0} + \Delta W$$

$$E_b + P_b V_b = E_a + P_a V_a$$

$$H(T_a, P_a) = H(T_b, P_b) \quad (4.17)$$

Die Enthalpie ist konstant!

– Nun gilt:

$$\begin{aligned} dH &= TdS + VdP = T \left( \frac{\partial S(T, P)}{\partial T} dT + \frac{\partial S(T, P)}{\partial P} dP \right) + VdP = \\ &= C_P dT + \left( V - T \frac{\partial V(T, P)}{\partial T} \right) dP = \\ &= C_P dT + (V - VT\alpha) dP \stackrel{!}{=} 0 \end{aligned}$$

– Definiere den Joule-Thomson-Koeffizienten:

$$\mu_{JT} := \frac{\partial T(P, H)}{\partial P} = \frac{V}{C_P} (T\alpha - 1) \quad (4.18)$$

– Beachte: Für ideales Gas gilt  $\alpha = \frac{1}{T}$ , also  $\mu_{JT} = 0$ .  
 Für ein reales Gas gilt im Allgemeinen  $\mu_{JT} \neq 0$ .  
 Zum Beispiel für Stickstoff gilt bei Raumtemperatur:

$$\mu_{JT} > 0$$

Also erfolgt eine Abkühlung bei einer Entspannung. (Joule-Thomson-Kühlmaschine!)

## 5 Wärmekraftmaschinen

*Wärmekraftmaschinen* dienen zur Umwandlung von Wärme in Arbeit. Bei einem *Kreisprozess* kehrt das System zyklisch in den Ausgangszustand zurück.

### 5.1. Die Unmöglichkeit eines Perpetuum Mobile zweiter Art

TODO: Abb8

*Perpetuum Mobile zweiter Art*: Die Maschine nimmt nur die Wärme  $q$  auf und verwandelt diese in Arbeit  $w$ .

- Nach dem 1. Hauptsatz gilt:

$$\Delta E_M = q - w \quad \Rightarrow \quad w = q$$

- Unmöglich nach 2. Hauptsatz!

Schließe das System mit Hilfe eines Energiespeichers  $A$  für mechanisch verrichtete Arbeit, zum Beispiel einer Feder.

Aus dem 2. Hauptsatz folgt  $\Delta S \geq 0$  für abgeschlossene Systeme.

$$\Delta S = \Delta S_R + \Delta S_M + \Delta S_A \stackrel{!}{\geq} 0$$

Nach statistischer Physik gilt:

$$S = k_B \ln \Omega$$

$$S_R \approx 10^{24} k_B$$

$$S_A \approx k_B$$

Also ist  $S_A$  vernachlässigbar, da die Feder nur einen Freiheitsgrad hat.

$$\Delta S = \Delta S_R + \Delta S_M + \Delta S_A = -\frac{q}{T}$$

Nach einem Zyklus gilt:

$$\left. \begin{array}{l} \Delta S_M = 0 \\ \Delta S_R = -\frac{q}{T} \end{array} \right\} \Rightarrow \quad \Delta S = -\frac{q}{T} < 0$$

*Die Entropie nimmt ab!*

Gedankenexperiment:

- Betrachte einen Kasten mit idealem Gas in Kontakt mit einem Reservoir.
- Der Kasten wird thermisch isoliert. *Warte bis Teilchen zufällig alle in einer Hälfte des Kastens sind.*

- Seitenwand einschieben:  $V_2 < V_1$
- Führe adiabatische, quasistatische Expansion durch, die die Arbeit  $W$  abgibt und das Gas abkühlt.
- Erwärmung des Gases durch Kontakt mit dem Reservoir:

$$\Delta E_M = 0$$

Betrachte  $10^{24}$  Teilchen mit 1% mehr links. Das sind  $10^{10}$  Standardabweichungen! Tatsächliche statistische Fluktuationen:

$$\frac{\Delta N}{N} \approx 10^{-12}$$

Maxwellscher Dämon:

TODO: Abb9

Voraussetzung: Die Arbeit zur Bedienung der Klappe ist  $w \ll k_B T$ .

- Beachte:
  1.  $w \rightarrow q$  ist unbeschränkt möglich.  
 $q \rightarrow w$  ist nur nach 2. Hauptsatz möglich.  
 $\rightarrow$  Wärme (ungeordnete Bewegung) ist minderwertig gegen Arbeit.
  2.  $\Delta S \geq 0 \Leftrightarrow \frac{dS}{dt} > 0 \rightarrow$  Zeitrichtung !?!

## 5.2. Wirkungsgrad einer Wärmekraftmaschine

Carnot-Prozess:

TODO: Abb10

Hier ist  $T_1 > T_2$ . Betrachte wieder eine zyklische Maschine (z. B. Wärmepumpe).

Was ist die ideale Maschine?

Die Maschine nutzt den Wärmefluss vom warmen zum kalten Reservoir und leistet dabei Arbeit.

$$\Delta E_M = 0$$

- 1. Hauptsatz:

$$\Delta E_M = 0 = q_1 - q_2 - w = 0$$

$$w = q_1 - q_2$$

- 2. Hauptsatz für das Gesamtsystem aus Reservoir 1, Reservoir 2, Maschine und Speicher:

$$\Delta S = \underbrace{\Delta S_{R_1}}_{=-\frac{q_1}{T_1}} + \underbrace{\Delta S_{R_2}}_{=\frac{q_2}{T_2}} + \underbrace{\Delta S_M}_{=0} + \underbrace{\Delta S_A}_{\approx 0} \geq 0$$

$$\Delta S = \frac{q_2}{T_2} - \frac{q_1}{T_1} \geq 0$$

Die untere Grenze ist:

$$q_2 \geq \frac{T_2}{T_1} q_1$$

– Wirkungsgrad:

$$\eta = \frac{\text{erzeugte Arbeit}}{\text{aufgewendete Wärme}} = \frac{w}{q_1} = 1 - \frac{q_2}{q_1}$$

$$\eta \leq 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad (5.1)$$

– Wirkungsgrad einer idealen Wärmekraftmaschine:

$$\boxed{\eta_{\text{ideal}} = 1 - \frac{T_2}{T_1}} \quad (5.2)$$

### 5.3. Der Carnotprozess

Dies ist ein Beispiel für einen Kreisprozess mit idealem Wirkungsgrad. Voraussetzung sind quasistatische Zustandsänderungen.

TODO: Abb11

- i) Isotherme Expansion:  $(T_a, S_a) \rightarrow (T_a, S_b)$
- ii) Adiabatische Expansion:  $(T_a, S_b) \rightarrow (T_b, S_b)$
- iii) Isotherme Kompression:  $(T_b, S_b) \rightarrow (T_b, S_a)$
- iv) Adiabatische Kompression:  $(T_b, S_a) \rightarrow (T_a, S_a)$

$$\Delta S_{\text{Gas}} = \frac{q_a}{T_a} - \frac{q_b}{T_b} \stackrel{!}{=} 0 \quad (5.3)$$

$$\Delta E_{\text{Gas}} = w + q_b - q_a \stackrel{!}{=} 0 \quad \Rightarrow \quad w = q_a - q_b \quad (5.4)$$

$$w = \oint P dV = \text{„eingeschlossene Fläche“, da q.s.} \quad (5.5)$$

$$\eta_{\text{Carnot}} = \frac{w}{q_a} = 1 - \frac{T_b}{T_a} = \eta_{\text{ideal}} \quad (5.6)$$

Gesamte Entropieänderung:

$$\begin{aligned} \Delta S &= \Delta S_{R_1} + \Delta S_{R_2} + \Delta S_{\text{Gas}} + \Delta S_S = \\ &= -\frac{q_a}{T_a} + \frac{q_b}{T_b} + \frac{q_a}{T_a} - \frac{q_b}{T_b} + 0 = 0 \end{aligned} \quad (5.7)$$

Der Vorgang ist umkehrbar und man erhält Wärmepumpe oder Kühlschrank.

TODO: Abb12

1. Hauptsatz:

$$q_2 + w = q_1$$

2. Hauptsatz:

$$\Delta S = \Delta S_{R_1} + \Delta S_{R_2} + \Delta S_M + \Delta S_A = \frac{q_1}{T_1} - \frac{q_2}{T_2} \geq 0$$



Wirkungsgrad:

$$\eta \leq \eta_{\text{ideal}} = \begin{cases} \frac{q_1}{w} = \frac{T_1}{T_1 - T_2} & \text{Wärmepumpe} \\ \frac{q_2}{w} = \frac{T_2}{T_1 - T_2} & \text{Kühlschrank} \end{cases} \quad (5.8)$$

Dies ist wichtig für Heizungskonzepte, zum Beispiel:

$$T_1 = 813 \text{ K}$$

$$T_2 = 313 \text{ K}$$

$$\eta_{\text{ideal}} \approx 62\%$$

$$\eta_{\text{typisch}} \approx 45\%$$

Wärmepumpe:

$$T_2 = 273 \text{ K}$$

$$T_1 = 293 \text{ K}$$

$$\eta_{\text{ideal}} \approx 15$$

Mit Brauchwasser  $T_1 = 323 \text{ K}$ :

$$\eta_{\text{ideal}} \approx 6$$

$$\eta_{\text{typisch}} \approx 3$$

## 6 Austausch von Teilchen und chemisches Potential

### 6.1. Definition (Großkanonisches Potential)

- Bisher war  $N$  fix, als  $dN = 0$ .  
Betrachte jetzt Systeme mit Teilchenaustausch.
- Das chemische Potential  $\mu$  ist die verallgemeinerte Kraft zur Teilchenzahl  $N$ .

$$dW_{\text{qs}} = -PdV \qquad dQ_{\text{qs}} = TdS$$

$$\boxed{dE = TdS - PdV + \mu dN} \qquad (6.1)$$

$$E = E(S, V, N)$$

$$\mu = -T \frac{\partial S(N, E, V)}{\partial N} = \frac{\partial E(N, S, V)}{\partial N} \qquad (6.2)$$

- Das heißt  $\mu$  ist die Energie, die aufgewendet werden muss, um dem System ein weiteres Teilchen hinzuzufügen.
- Beachte: Der Nullpunkt von  $\mu$  ist willkürlich.

Analog gilt für alle weiteren thermodynamischen Potentiale:

$$\left. \begin{aligned} dE &= TdS - PdV + \mu dN \\ dH &= TdS + VdP + \mu dN \\ dF &= -SdT - PdV + \mu dN \\ dG &= -SdT + VdP + \mu dN \end{aligned} \right\} \text{Nicht zusätzliche natürliche Variable.} \qquad (6.3)$$

Eine Legendre Transformation liefert das *großkanonische Potential*:

$$J = J(T, V, \mu) \qquad (6.4)$$

$$J = E - TS - \mu N = F - \mu N \qquad (6.5)$$

$$dJ = -SdT - PdV - Nd\mu \qquad (6.6)$$

### 6.2. Duhem-Gibbs-Relation

- Die freie Enthalpie  $G$  ist eine extensive Größe, womit folgt:

$$G(T, P, N) = Ng(T, P) \qquad (6.7)$$

Wegen

$$\mu = \frac{\partial G(N, T, P)}{\partial N} = g(T, P) = \frac{G(T, P, N)}{N}$$

gilt:

$$G(T, P, N) = E - TS + PV = N\mu(T, P) \quad (6.8)$$

$$dG = Nd\mu + \mu dN = -SdT + VdP + \mu dN \quad (6.9)$$

Es folgt die *Duhem-Gibbs-Relation*:

$$\boxed{d\mu = -\frac{S}{N}dT + \frac{V}{N}dP} \quad (6.10)$$

- Die bevorzugten natürlichen Variablen von  $\mu$  sind  $T$  und  $P$ .

$$s = \frac{S}{N} \qquad v = \frac{V}{N}$$

### 6.3. Gleichgewichtsbedingungen

- Bei Temperatur  $T$  und Druck  $P$  gilt für das Gleichgewicht:

$$G(T, P, N) = N \cdot \mu(T, P) = \text{minimal} \quad (6.11)$$

- Für fixes  $N$  folgt:

$$\boxed{\mu(T, P) \stackrel{!}{=} \text{minimal im Gleichgewicht}} \quad (6.12)$$

- Wichtige Anwendung: Gleichgewicht zwischen verschiedenen Phasen!

Beispiel:

TODO: Abb13

Gleichgewicht zwischen Eis und Wasser

2 homogene Systeme:  $A$ : Eis,  $B$ : Wasser

Austausch von Wärme und Teilchen (Volumen). Für ein abgeschlossenes Gesamtsystem gilt:

$$S(E_A, N_A) = S_A(E_A, V_A, N_A) + S_B(E - E_A, V_B, N - N_A) \stackrel{!}{=} \text{maximal}$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow \quad \frac{\partial S}{\partial E_A} &= 0 & \Leftrightarrow \quad \frac{1}{T_A} &= \frac{1}{T_B} \\ \frac{\partial S}{\partial N_A} &= 0 & \Leftrightarrow \quad \frac{\mu_A}{T_A} &= \frac{\mu_B}{T_B} \end{aligned}$$

Es folgt:

$$T_A = T_B \qquad \mu_A = \mu_B$$

Mit Volumenaustausch folgt zusätzlich  $P_A = P_B$ . Dies sind die Gleichgewichtsbedingungen.

## 6.4. Phasendiagramm

TODO: Abb14

Phasen- oder Zustandsdiagramm von Wasser.

Ohne Beschränkung der Allgemeinheit verwende  $T, P, N$  als Zustandsvariablen.

$$\mu(T, P) = \frac{G(T, P, N)}{N}$$

Also bestimmen  $T$  und  $P$  das Gleichgewicht (legen  $G$  pro Teilchenzahl fest).

- Betrachte das Gleichgewicht zwischen zwei Phasen unter Wärme- und Teilchenaustausch.

$$\mu_A(T, P) \stackrel{!}{=} \mu_B(T, P) \quad (6.13)$$

Dies definiert Phasenkoexistenzkurven:

$$\begin{array}{ll} P = P_d(T) & \text{Dampfdruckkurve} \\ T = T_s(P) & \text{Siedetemperaturkurve} \end{array}$$

Diese Kurven im  $P$ - $T$ -Diagramm trennen verschiedene Phasen.

Beachte:

- $\mu_A \rightarrow \mu_B$  ändert sich *stetig* bei Phasenübergang  $A \rightarrow B$ .
- Für alle Stoffe endet die Übergangskurve zwischen flüssig/gasförmig in einem kritischen Punkt.
- Allgemein: Sind drei Phasen im Gleichgewicht, so ist dies ein *Tripelpunkt*.

$$\mu_A(T_t, P_t) = \mu_B(T_t, P_t) = \mu_C(T_t, P_t) \quad (6.14)$$

## 6.5. Clausius-Clapeyron-Gleichung

- Gleichgewicht zwischen 2 Phasen  $A$  und  $B$ . ( $P = P_d(T)$ )

$$\mu_A(T, P_d(T)) = \mu_B(T, P_d(T)) \quad / \frac{d}{dT}$$

„Dampfdruckkurve“:

$$\frac{\partial \mu_A(T, P)}{\partial T} + \frac{\partial \mu_A(T, P)}{\partial P} \cdot \frac{dP_d(T)}{dT} = \frac{\partial \mu_B(T, P)}{\partial T} + \frac{\partial \mu_B(T, P)}{\partial P} \cdot \frac{dP_d(T)}{dT} \quad (6.15)$$

Mit

$$Nd\mu = -SdT + VdP$$

folgt daraus:

$$(v_A - v_B) \frac{dP_d}{dT} = s_A - s_B \quad (6.16)$$

- Mit  $dH = TdS + VdP$  gilt für quasistatische Zustandsänderungen bei festem Druck  $P$ :

$$\Delta s = \frac{\Delta h}{T} = \frac{q}{T} \quad (6.17)$$

Dabei ist  $q = \Delta h$  die latente Wärme oder (molare) *Verdampfungsenthalpie*.

Aus (6.16) und (6.17) folgt die *Clausius-Clapeyron-Beziehung*:

$$\boxed{\frac{dP_d}{dT} = \frac{\Delta h(T)}{T(v_A - v_B)} = \frac{q(T)}{T(v_A - v_B)}} \quad (6.18)$$

- Beispiel: Dampfdruck über Festkörpern und Flüssigkeiten.

- Vernachlässige  $v_{fl}, v_{fest} \ll v_{Gas}$ .
- Vernachlässige Temperaturabhängigkeit der molaren Verdampfungsenthalpie  $q(T) = q$ .
- Behandle das Gas wie ein ideales Gas mit  $Pv_{Gas} = k_B T$ .  $v_B = v_{flüssig} \ll v_{Gas} = v_A$

$$\begin{aligned} \frac{dP}{dT} &\approx \frac{q}{T} \cdot \frac{1}{v_{Gas}} = \frac{q}{T} \frac{P}{k_B T} = \frac{q}{k_B} \frac{P}{T^2} \\ \Rightarrow \quad \frac{dP}{P} &= \frac{q}{k_B} \frac{dT}{T^2} \\ \Rightarrow \quad \ln\left(\frac{P}{P_0}\right) &= -\frac{q}{k_B T} \\ \Rightarrow \quad \boxed{P_d(T) = P_0 e^{-\frac{q}{k_B T}}} &\quad (6.19) \end{aligned}$$

Dies schränkt die Materialauswahl bei der Erzeugung von Ultrahochvakuum ein, zum Beispiel sollte man kein Blei oder Zinn verwenden.

## 6.6. Osmotischer Druck

Im Lösungsmittel seien  $N_C$  Teilchen gelöst,  $n_C = \frac{N_C}{V}$ . Für das Lösungsmittel gelte  $n = \frac{N}{V}$ .

TODO: abb15; rot: semipermeable Membran (undurchlässig z.B. für Salz); grün: Salz

TODO: Abb16;  $P_r, P_l$  so, dass die Kolben ruhen

- Betrachte eine semipermeable Membran.
  - durchlässig für Lösungsmittelmoleküle
  - undurchlässig für Moleküle des gelösten Stoffs
    - Der Druckunterschied ist der *osmotische* Druck  $P_{osm}$ .
- Konzentration:  $c = \frac{N_C}{N} = \frac{n_C}{n}$
- $\Omega_{LM}$ : Zustandssumme des Lösungsmittels
- $\Omega_C$ : Zustandssumme der gelösten Moleküle

Annahme: Die gelösten Teilchen bewegen sich im Volumen unabhängig von einander (keine Wechselwirkung), so wie im idealen Gas. Analog zum idealen Gas gilt  $\Omega_C(V) \sim V^{N_C}$ .

Entropie:

$$S_L = k_B \ln(\Omega_{LM} \Omega_C) = S_{LM} + N_C k_B \ln V$$

Druck der Lösung:

$$P_L = T \frac{\partial S_L(V, E)}{\partial V} = T \frac{\partial S_{LM}(V, E)}{\partial V} + \frac{N_C k_B T}{V} = P_{LM} + P_{\text{osm}}$$

Dies liefert das *van't Hoff'sche Gesetz*:

$$\boxed{P_{\text{osm}} = n_C k_B T} \quad (6.20)$$

Auf beiden Seiten der semipermeablen Membran muss im Gleichgewicht derselbe Druck  $P_{LM}$  für das Lösungsmittel herrschen.

- Unmittelbar über der Membran:  $P_1 = P_{LM} + P_{\text{osm}}$
- Unmittelbar unter der Membran:  $P_2 = P_{LM}$
- In der Säule:

Im Schwerfeld ist  $P_{\text{osm}} \sim h$ . Dabei ist  $h$  die Höhe der Flüssigkeitssäule.

Annahme: Massendichte  $\rho$  der Lösung und des Lösungsmittels sind ungefähr gleich:

$$P_{\text{osm}} = P_1 - P_2 = \rho g h$$

Dies ist in der Biologie wichtig.

## 6.7. Siedepunkterhöhung und Gefrierpunktniedrigung

- Die Lösung eines Stoffs (effektive Druckänderung) führt zur Verschiebung der Übergangstemperaturen. Der Gesamtdruck ist der Druck der Lösung:

$$P_L = P$$

Der osmotische Druck ist:

$$P_{\text{osm}} = \Delta P = n_C k_B T$$

Der Druck des Lösungsmittels ist:

$$P_{LM} = P - \Delta P$$

Das Lösungsmittel hat die Konzentration  $c$ .

Das Chemische Potential des Lösungsmittels für  $\Delta P \ll P$  und  $c \ll 1$  ist:

$$\mu_C(T, P_{LM}) = \mu(T, P - \Delta P) \approx \mu(T, P) - \frac{\partial \mu(P, T)}{\partial P} \Delta P = \mu(T, P) - c k_B T \quad (6.21)$$

- Betrachte den Übergang zwischen Phase  $A$  (gasförmig oder fest) und Phase  $B$  (flüssig). Für  $c = 0$  gilt:

$$\mu_A(T_s, P) = \mu_B(T_s, P) \quad (6.22)$$

Für  $c > 0$  ist das Gleichgewicht bei einer anderen Temperatur  $T_s + \Delta T_s$  für festen Druck  $P$ .

$$\mu_A(T_s + \Delta T_s, P) = \mu_{c,B}(T_s + \Delta T_s, P) \quad (6.23)$$

Entwickle beide Seiten, wobei

$$d\mu = -s dT + v dP$$

gilt:

$$\mu_A(T_s + \Delta T_s, P) \approx \mu_A(T_s, P) - s_A \Delta T_s \quad (6.24)$$

$$\begin{aligned} \mu_{c,B}(T_s + \Delta T_s, P) &\approx \mu_{c,B}(T_s, P) - s_B \Delta T_s - ck_B(T_s + \Delta T_s) \approx \\ &\stackrel{ck_B \Delta T_s \approx 0}{\approx} \mu_B(T_s, P) - s_B \Delta T_s - ck_B T_s \end{aligned} \quad (6.25)$$

Hier wurde  $ck_B \Delta T_s$  vernachlässigt, weil es quadratisch in kleinen Größen ist. Es folgt:

$$\Delta T_s = c \cdot \frac{k_B T_s}{s_A - s_B} \quad (6.26)$$

Der Entropieunterschied ist durch die Umwandlungsenthalpie gegeben:

$$q = h_A - h_B \quad (\text{für Übergang } A \rightarrow B)$$

Mit  $s_A - s_B = \frac{q}{T_s}$  folgt damit die Änderung der Übergangstemperatur:

$$\Delta T_s = c \frac{k_B T_s^2}{q} \quad (6.27)$$

Anmerkungen:

- $s_{\text{fest}} < s_{\text{flüssig}}$  und somit  $\Delta T < 0$ , also Gefrierpunktniedrigung.
- $s_{\text{Gas}} > s_{\text{flüssig}}$  und somit  $\Delta T > 0$ , also Siedepunktserhöhung.
- Aus Messung von  $\frac{\Delta T_s}{c}$  erhält man die latente Wärme. („Kryoskopie“ → physikalische Chemie)
- Ein Beispiel ist das Enteisen von Gehwegen durch Salz.
  - molare Übergangsenthalpie  $q_{\text{Wasser} \rightarrow \text{Eis}} = -6 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$
  - bei  $T_s = 273 \text{ K}$
  - Es sei  $c = 10\%$ , womit folgt:

$$\Delta T_s = c \frac{RT_s^2}{q} \approx -0,1 \cdot \frac{8,3 \cdot 273^2}{6000} \text{ K} = -10 \text{ K}$$

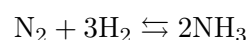
## 6.8. Das Massenwirkungsgesetz

Betrachte das Reaktionsgleichgewicht von  $m$  verschiedenen Stoffen  $X_i$ .

$N_i$  ist die Anzahl der Moleküle der Stoffsorte  $X_i$  und  $\nu_i \in \mathbb{Z}$  der *stöchiometrischer Koeffizient*.

$$\sum_{i=1}^m \nu_i N_i = 0 \quad (6.28)$$

Beispiel:



Das heißt  $\nu_1 = 1$ ,  $\nu_2 = 3$ ,  $\nu_3 = -2$ .

Annahme: Mischung idealer Gase/idealer Lösungen.

- Sei  $dk$  die Zahl der molekularen Reaktionsschritte, so ändert sich die Anzahl der  $X_i$ -Moleküle um  $dN_i$  mit:

$$dN_i = \nu_i dk \quad (i \in \{1, 2, \dots, m\}) \quad (6.29)$$

- Das Gesamtsystem aus  $m$  Stoffen sei abgeschlossen und  $T, P$  konstant, also ist das Gleichgewicht durch ein Minimum von  $G$  gegeben.

$$G(T, P, N_1, \dots, N_m) = \sum_{i=1}^m N_i \mu_i(T, P) \quad (6.30)$$

Reaktionen laufen solange ab, bis gilt:

$$\frac{dG}{dk} = \sum_{i=1}^m \frac{\partial G(T, P, N_1, \dots, N_m)}{\partial N_i} \nu_i \stackrel{!}{=} 0 \quad (6.31)$$

Aus Gleichungen (6.30) und (6.31) folgt:

$$\boxed{\sum_{i=1}^m \mu_i \nu_i = 0} \quad (6.32)$$

- Mikroskopisches Bild: Behandlung wie ideales Gas  $\mu\left(T, \frac{V}{N_i}\right)$  mit  $\frac{N_i}{V} = c_i \frac{N}{V} = c_i \frac{P}{k_B T}$ .

**Einschub** (chemisches Potential des idealen Gases)

- Gasgleichung (2.1):

$$PV = Nk_B T$$

- Volumenabhängigkeit der Energie (2.4):

$$E = E(T, N) = N \cdot c(T)$$

$$\frac{\partial E(V, T)}{\partial V} = 0$$

- Entropie (2.15):

$$S(T, V, N) = N \left( \int \frac{c_V(T')}{T'} dT' + k_B \ln \left( \frac{V}{N} \right) + \text{konst.} \right)$$

Aus

$$G(T, P, N) = E - TS + PV = N\mu(T, P)$$

folgt:

$$\mu = \frac{E}{N} - \frac{TS}{N} + \frac{PV}{N} = \underbrace{c_V(T)}_{=\frac{3}{2}k_B T} - T \left( \int \frac{c_V(T')}{T'} dT' + k_B \ln \left( \frac{V}{N} \right) + \text{konst.} \right) + k_B T$$



Mit  $c_V = \frac{3}{2}k_B$  ergibt sich:

$$\frac{\mu}{k_B T} = -f(T) - \ln\left(\frac{V}{N}\right) + \text{konst.} = -f(T) + \ln\left(\frac{P}{k_B T}\right) + \text{konst.}$$

$f(T)$  enthält die  $T$ -Abhängigkeiten beschrieben durch das Integral. Jetzt folgt:

$$\frac{\mu_i}{k_B T} = -f_i(T) + \ln(C_i) + \ln\left(\frac{P}{k_B T}\right) + \text{konst.}$$

In Gleichung (6.32):

$$\begin{aligned} 0 &\stackrel{!}{=} \sum_{i=1}^m \frac{\mu_i}{k_B T} \nu_i = - \sum_{i=1}^m f_i \nu_i + \sum_{i=1}^m \nu_i \ln(C_i) + \sum_{i=1}^m \nu_i \ln\left(\frac{P}{k_B T}\right) + \text{konst.} = \\ &= \ln\left(\prod_{i=1}^m C_i^{\nu_i}\right) + \ln\left(P^{\sum_{i=1}^m \nu_i}\right) - \ln(k(T)) \end{aligned}$$

Dies ergibt das *Massenwirkungsgesetz*:

$$\boxed{\prod_{i=1}^m C_i^{\nu_i} = \frac{k(T)}{P^{\sum_{i=1}^m \nu_i}}} \quad (6.33)$$

Beispiel:

1.  $\text{NH}_3$ -Synthese:

$$\frac{C_{\text{N}_2} \cdot (C_{\text{H}_2})^3}{C_{\text{NH}_3}} = \frac{k(T)}{P^2}$$

Zum Beispiel begünstigt eine Druckerhöhung die  $\text{NH}_3$ -Synthese

2. Wasser:



$$\nu_1 = 1, \nu_2 = 1, \nu_3 = -2$$

$$\frac{C_{\text{H}_3\text{O}^+} C_{\text{OH}^-}}{(C_{\text{H}_2\text{O}})^2} = k(T)$$

$$k(300 \text{ K}) \approx 10^{-14}$$

$$\Rightarrow C_{\text{H}_2\text{O}} \approx C_{\text{H}_3\text{O}^+} = C_{\text{OH}^-} \approx 10^{-7}$$

pH-Wert:

$$-\log C_{\text{H}_3\text{O}^+} \approx 7$$

## 7 Phasenübergänge

### 7.1. Klassifizierung

TODO: Abb17

- Falls  $P$  und  $T$  vorgegeben sind, liegt im Gleichgewicht die Phase mit minimalem  $\mu(T, P)$  vor!
- Die Einstellung des Gleichgewichts kann beliebig lange dauern. Metastabile Phasen sind möglich (Quasigleichgewicht, zum Beispiel Diamant).

TODO: Abb18

- Typisches Phasendiagramm:

TODO: Abb19

Der Übergang zwischen zwei Phasen kann *diskret* (blau) oder *kontinuierlich* (grün) erfolgen.

Betrachte 2 mögliche Phasen  $A$  und  $B$ . In den Phasen  $A$  und  $B$  herrscht Gleichgewicht gegenüber Volumen- und Wärmeaustausch. Dies führt zu  $\mu_A$  und  $\mu_B$ . Nur an der Phasengrenze gilt  $\mu_A = \mu_B$ . (Das muss nicht für die partiellen Ableitungen gelten.)

- Überquere die Phasengrenze bei konstantem Druck:

$$\frac{\partial \mu_A(T, P)}{\partial T} \neq \frac{\partial \mu_B(T, P)}{\partial T}$$

Dies führt zu einem Sprung  $\Delta s$  der Entropie.

- Überquere die Phasengrenze bei konstanter Temperatur:

$$\frac{\partial \mu_A(T, P)}{\partial P} \neq \frac{\partial \mu_B(T, P)}{\partial P}$$

Dies führt zu einem Sprung  $\Delta v$  im Volumen.

TODO: Abb20,21,22,23

Wenn die Übergänge in Richtung kritischer Punkt verschoben werden, gehen die Sprünge in der Entropie beziehungsweise Volumen gegen Null. Hinter dem kritischen Punkt ist der Übergang kontinuierlich.

Am kritischen Punkt gilt:

$$\begin{aligned} \mu_A &= \mu_B \\ \frac{\partial}{\partial T} (\mu_A - \mu_B)(T, P) &= 0 \\ \frac{\partial^2}{\partial T^2} (\mu_A - \mu_B)(T, P) &\neq 0 \end{aligned}$$

Analog für  $P$ .

- Ehrenfestsche Klassifizierung: Falls eine  $n$ -te (partielle) Ableitung von  $\mu(T, P)$  einen Sprung aufweist, dann spricht man von einem Phasenübergang  $n$ -ter Ordnung. In diesem Fall sind alle  $n$ -ten partiellen Ableitungen von  $\mu(T, P)$  unstetig.  
Der Phasenübergang fest-flüssig, flüssig-gasförmig ist 1-ter Ordnung  
Der Phasenübergang am kritischen Punkt flüssig-gasförmig ist 2-ter Ordnung.
- Andere Klassifizierung: Stetigkeit eines Ordnungsparameters, zum Beispiel der Dichte.  
Falls  $\psi$  unstetig ist: Übergang 1-ter Ordnung  
Falls  $\psi$  stetig ist: Übergang 2-ter Ordnung  
**TODO: Abb**  
Bei  $T = T_c$  kann man nach dem Ordnungsparameter entwickeln, da dieser klein ist. (Landau)

Ferromagnet (FM)-Paramagnet (PM) Übergang  $\leadsto$  Magnetismus

Flüssiges Helium  $\leadsto$  Tieftemperatur

## 7.2. Das van der Waals-Gas (gasförmig-flüssig)

- Die thermische Zustandsgleichung mit Eigenvolumen  $b > 0$  und Druckabsenkung  $\frac{a}{v^2} > 0$  durch attraktive Wechselwirkung zwischen den Molekülen ist:

$$P = P(T, v) = \frac{k_B T}{v - b} - \frac{a}{v^2} \quad (7.1)$$

**TODO: Abb25; ideales Gas blau**

Isothermen des van der Waals-Gases:

$$E = E(T, V, N) = N e(T) - N \frac{a}{v}$$

Ideales Gas:

$$P = \frac{k_B T}{V}$$

### Maxwell-Konstruktion

Experimentell sind typischerweise  $P$  und  $T$  vorgegeben. Wie erhält man  $v$ ?

- Ein System ist nur dann stabil, wenn für die Kompressibilität gilt:

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \frac{\partial V(P, T)}{\partial P} > 0 \quad \frac{\partial P(P, T)}{\partial V} < 0 \quad (7.2)$$

Bereiche positiver Steigung von  $P(V)$  sind mechanisch instabil.

**TODO: Abb26**

Überhitzte und unterkühlte Phase sind nicht im Gleichgewicht, aber realisierbar.

- Welcher Verlauf der Isothermen tritt tatsächlich ein?
- Für kleine Drücke nähert sich die Isotherme dem idealen Gas.

$$\Rightarrow \mu_A \hat{=} \text{gasförmige Phase}$$

Für große Drücke nähert sich das Volumen dem Eigenvolumen:

$$\Rightarrow \mu_B \hat{=} \text{flüssige Phase}$$

- Tatsächlich hat  $\mu_A(T, P_d) \stackrel{!}{=} \mu_B(T, P_d)$  für nicht monotone Isothermen genau eine Lösung  $P_d(T)$ . Es existiert also ein Druck  $P = P_d(T)$ , bei dem die Phasen im Gleichgewicht sind.

$$\mu = \frac{G}{N} = \frac{F}{N} + \frac{PV}{N} = f + Pv$$

$$\begin{aligned} 0 &\stackrel{!}{=} \mu_A - \mu_B = f_A - f_B + P_d(v_A - v_B) \\ \Rightarrow f_B - f_A &= P_d(v_A - v_B) \end{aligned} \quad (7.3)$$

Unabhängig davon gilt:

$$f_B - f_A = \int_{v_B}^{v_A} \frac{\partial f(T, v)}{\partial v} dv = \int_{v_B}^{v_A} dv P(T, v) \quad (7.4)$$

Aus (7.3) und (7.4) folgt:

$$P_d(v_A - v_B) = \int_{v_B}^{v_A} dv P(T, v) \quad (7.5)$$

Das heißt  $P_d$  ist so zu wählen, dass „Flächen unter und über der Horizontalen  $P_d$  gleich sind.“

$$P = P_d(T)$$

ist eindeutig festgelegt. Bei  $P = P_d$  gilt  $\mu_A = \mu_B$ .

Das Verhalten des chemischen Potentials folgt aus der Gibbs-Duhem-Gleichung (6.10).

$$d\mu = -\frac{S}{N}dT + \underbrace{\frac{V}{N}}_{=\frac{\partial \mu_{A,B}}{\partial P}=v_{A,B}} dP$$

Das chemische Potential hat unterschiedliche Steigung.

TODO: Abb V(p),  $\mu(P)$ . Siehe oben.  $\mu(T, P)$  minimal.

- Verdampfungsenthalpie:

$$dH = TdS + VdP \stackrel{dP=0}{=} TdS$$

$$Q = \int_{S_B}^{S_A} TdS = \int_{H_B}^{H_A} dH = H_A - H_B$$

$$h = \frac{H}{N} = \frac{E + PV}{N} \stackrel{\text{van der Waals}}{=} \frac{3}{2}k_B T - \frac{a}{V} + Pv \quad (7.6)$$

$$\begin{aligned} q = \frac{Q}{N} &= h_A - h_B = \frac{q}{v_B} - \frac{q}{v_A} + P(v_A - v_B) \approx \\ &\approx \underbrace{\frac{a}{v_{\text{flüssig}}}}_{\substack{\text{Mittlere Wechselwirkung} \\ \text{zwischen den Molekülen}}} + \underbrace{Pv_{\text{gas}}}_{\text{Ausdehnungsarbeit}} = \text{Übergangsenthalpie} \neq 0 \end{aligned} \quad (7.7)$$

TODO: ABB  $S(T)$  und  $\mu(T)$ , siehe oben.

– Am kritischen Punkt gilt:

$$v_{\text{Gas}} - v_{\text{flüssig}} = v_A - v_B \rightarrow 0$$

$$q = T (s_A - s_B) \xrightarrow{T \rightarrow T_{\text{krit.}}} 0 \quad (7.8)$$

$$\left. \frac{\partial \mu(T, P)}{\partial T} \right|_{T_{\text{krit.}}} = 0$$

Also ist es ein Phasenübergang 2-ter Ordnung.

Man kann für die Lage des kritischen Punktes zeigen:

$$v_{\text{krit.}} = 3b \quad k_B T_{\text{krit.}} = \frac{8}{27} \frac{a}{b} \quad P_{\text{krit.}} = \frac{a}{27b^2} \quad (7.9)$$

$$\frac{P_{\text{krit.}} \cdot v_{\text{krit.}}}{k_B T_{\text{krit.}}} = \frac{3}{8} = 0,375$$

Experimentelle Werte sind etwas kleiner, zum Beispiel für  $^4\text{He}$  ist es  $\approx 0,308$ . Viele Gase sind innerhalb von 10% des van der Waals-Gases.

Teil II.

# Festkörperphysik

## 8 Die Struktur fester Körper

Es gibt vier Klassen von Festkörpern:

1. Einkristalle: Orte der Atome werden durch ein Gitter von Raumpunkten beschrieben.
2. Polykristalline Festkörper: Aus vielen Einkristallen zusammengesetzt, deren Größe und Orientierung variiert.
3. Amorphe Festkörper: Atome oder Moleküle sind unregelmäßig angeordnet; keine strenge Periodizität, aber es gibt oft eine Nahordnung (glasartig).
4. Flüssigkristalle: Zwischenzustand zwischen kristallinem Festkörper und isotroper Flüssigkeit.

Wir betrachten im Folgenden hauptsächlich Einkristalle.

### 8.1. Einkristalle

- Ein Kristall ist eine dreidimensionale periodische Anordnung von Atomen.
- *Bravaisgitter*: unendliche Anordnung diskreter Punkte, die von jedem Gitterpunkt aus betrachtet identisch erscheint.
- Für jeden beliebigen Gitterpunkt gilt:

$$\vec{r} = n_1 \vec{a} + n_2 \vec{b} + n_3 \vec{c} \quad n_1, n_2, n_3 \in \mathbb{Z}$$

$\vec{a}$ ,  $\vec{b}$  und  $\vec{c}$  sind die primitiven Gittervektoren, die das Bravaisgitter aufspannen.

Kristall = Gitter + Basis

Beispiel: NaCl

TODO: Abb28, Abb29

Basis: Relativ zu jedem Gitterpunkt  $j$  liegt das Zentrum des Basisatoms bei:

$$\vec{R}_j = x_j \vec{a} + y_j \vec{b} + z_j \vec{c}$$

### 8.2. Die primitive Einheitszelle

- Volumenbereich, der durch Translation mit allen Gittervektoren den gesamten Kristall lückenlos ausfüllt.
- Primitive Einheitszelle enthält genau einen Gitterpunkt.  
TODO: Abb30
- Wigner-Seitz-Zelle:  
TODO: siehe Folie

### 8.3. Symmetrioperationen

a) Gittertranslation:

$$\vec{T} = m_1 \vec{a} + m_2 \vec{b} + m_3 \vec{c}$$

Punktsymmetrien:

b) Spiegelung an einer Ebene:

$$\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \mapsto \begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}$$

c) Inversion:

$$\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \mapsto \begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}$$

d) Drehachsen: 2-, 3-, 4- und 6-zählig

Bezeichnung: 2, 3, 4 und 6.

e) Drehinversionsachsen: Drehung und Inversion

Bezeichnung:  $\bar{2}$ ,  $\bar{3}$ ,  $\bar{4}$  und  $\bar{6}$

(„fünffache Symmetrie“: Damit kann man den Raum nicht füllen. Dies kommt aber zum Beispiel auf der Oberfläche einer Kugel vor, wie bei C<sub>60</sub>-Fullerenen.)

### 8.4. Fundamentale Gitter in drei Dimensionen

a) Gruppierung der Bravaisgitter nach Punktsymmetrien in 7 kristallographische Gittersysteme (Punktgruppen):

- kubisch, tetragonal, orthorombisch, monoklin, triklin
- rhomboedrisch
- hexagonal

b) Unter Hinzunahme der Translationssymmetrien ergeben sich 14 Bravaisgitter (Raumgruppen):

Beispiel: kubisches Gittersystem

- einfach kubisch, simple cubic (sc)
- kubisch flächenzentriert, face centered cubic (fcc)
- kubisch raumzentriert, body centered cubic (bcc)

c) Punktgruppen unter Hinzunahme einer Basis.

Aus der Gruppentheorie: 32 Kristallklassen (Punktgruppen)

Bezeichnung der Punktgruppen mit Schönflies-Symbolen:

Symmetriegruppe eines Würfels: O<sub>n</sub>;

*n* bedeutet Spiegelebene senkrecht zur Drehachse höchster Zähligkeit

O bedeutet 4 mal 3-zählige und 3 mal 4-zählige Drehachsen.

d) Punktsymmetrie und Translation ergeben 230 Raumgruppen.



## 8.5. Die Bedeutung der Symmetrie

- Die Symmetrie des Gitters bestimmt die Symmetrie des effektiven Hamiltonoperators.
- Lösungen, zum Beispiel der Schrödingergleichung, lassen sich nach ihrer Symmetrie klassifizieren.

Wellenfunktion:

TODO: Abb31

## 8.6. Bezeichnung von Ebenen und Richtungen

Ebenen werden mittels Millerindizes charakterisiert.

TODO: Abb32

1. Bestimme die Achsenabschnitte  $(m, n, o)$
2. Reziproke Werte  $(\frac{1}{m}, \frac{1}{n}, \frac{1}{o})$
3. Multiplikation mit ganzer Zahl  $p$ , sodass gilt:

$$\left(\frac{1}{m}, \frac{1}{n}, \frac{1}{o}\right) p = (h, k, l) \in \mathbb{Z}^3$$

Beispiel: Achsenabschnitt  $(1, 2, 2) \rightsquigarrow (1, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}) \cdot 2 = (2, 1, 1)$

- Schreibweisen:  $(-h, -k, -l) = (\bar{h}, \bar{k}, \bar{l})$
- Menge äquivalenter Ebenen (unter Drehungen, sodass die Kristallstruktur sich nicht ändert):

$$\{001\} = (001), (010), (100), (00\bar{1}), (0\bar{1}0), (\bar{1}00)$$

Weitere Beispiele:

Millerindizes	Normalenvektor
(001)	$\vec{a}_3$
(100)	$\vec{a}_1$
(111)	$\vec{a}_1 + \vec{a}_2 + \vec{a}_3$
(110)	$\vec{a}_1 + \vec{a}_2$

Richtungen werden durch Richtungsvektor charakterisiert:

- Schreibweise zum Beispiel  $[001]$ , also parallel zu  $\vec{a}_3$ .
- Gesamtheit äquivalenter Richtungen:  $\langle 001 \rangle = [001], [010], \dots, [\bar{1}00]$

## 8.7. Einfache Kristallstrukturen

- Kubisch flächenzentrierte Struktur (fcc):

TODO: Abb33

- dichteste Kugelpackung
- häufig bei Metallen

- Punktgruppe  $O_n$
- Hexagonal dichteste Kugelpackung (hcp)
  - 12 nächste Nachbarn (Koordinationszahl 12) wie fcc, aber andere Stapelfolge
- Kubisch raumzentrierte Struktur (bcc)
  - TODO: Abb34
  - Koordinationszahl 8
  - ebenfalls häufig bei Metallen
- Diamantstruktur: fcc + 2-atomige Basis
  - TODO: Abb35

$$\vec{a} = \frac{a}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad \vec{b} = \frac{a}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \vec{c} = \frac{a}{2} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix}$$

2-atomige Basis:

$$\vec{v}_1 = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \vec{v}_2 = \frac{a}{4} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix}$$

äquivalente Basis:

$$\vec{v}'_1 = -\frac{a}{8} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix} \quad \vec{v}'_2 = \frac{a}{8} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix}$$

Diamant: gleiche Atome an  $\vec{v}_1$  und  $\vec{v}_2$ , zum Beispiel C, Si, Ge,  $\alpha$ -Sn

- Zinkblendestruktur: wie Diamant, aber zwei unterschiedliche Basisatome, zum Beispiel ZnS, ZnTe, GaAs.
- NaCl: fcc + 2-atomig Basis:

$$\vec{v}_{\text{Cl}} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \vec{v}_{\text{Na}} = \begin{pmatrix} \frac{a}{2} \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

- CsCl: einfach kubisch (sc) + 2-atomige Basis:

$$\vec{v}_{\text{Cs}} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \vec{v}_{\text{Cl}} = \frac{a}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix}$$

Dies ist wie bcc mit wechselnden Atomsorten.

## 9 Die chemische Bindung in Festkörpern

Bindungen mit abnehmender Stärke:

- Kovalente Bindung
- Ionische Bindung
- Metallische Bindung
- Wasserstoffbrücken-Bindung
- van der Waals-Bindung

### 9.1. Kovalente Bindung

- Bindung zwischen nächsten Nachbarn gleicher Atomsorte.

Modell:  $\text{H}_2^+$ -Ion

TODO: Abb36

Schrödingergleichung:

$$H\psi = E\psi$$

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_B^2} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_A^2} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R^2} \quad (9.1)$$

- Lösungsansatz: Linearkombination der Wellenfunktionen der Atomorbitale (LCAO):

$$\psi = c_A\psi_A + c_B\psi_B \quad (9.2)$$

Hier sind  $\psi_{A,B}$  die Wellenfunktionen um den Kern  $A$  beziehungsweise  $B$ .

$$\begin{aligned} \psi_+ &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_A + \psi_B) && \text{bindender Zustand} \\ \psi_- &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_A - \psi_B) && \text{antibindender Zustand} \end{aligned}$$

TODO: Abb37

rot: erhöhte Wahrscheinlichkeit zwischen den Kernen.

blau: Nullstelle in der Aufenthaltswahrscheinlichkeit zwischen den Kernen!

TODO: Abb38

- Die kovalente Bindung ist im Allgemeinen gerichtet, da atomare Orbitale aus der Hybridisierung resultieren, zum Beispiel C in Diamant:

TODO: Abb39

$$|\psi_1\rangle = \frac{1}{2} (|s\rangle + |p_x\rangle + |p_y\rangle + |p_z\rangle)$$

$$\begin{aligned} |\psi_2\rangle &= \frac{1}{2} (|s\rangle + |p_x\rangle - |p_y\rangle - |p_z\rangle) \\ |\psi_3\rangle &= \frac{1}{2} (|s\rangle - |p_x\rangle + |p_y\rangle - |p_z\rangle) \\ |\psi_4\rangle &= \frac{1}{2} (|s\rangle - |p_x\rangle - |p_y\rangle - |p_z\rangle) \end{aligned} \quad (9.3)$$

Durch Hybridisierung werden gerichtete Orbitale erzeugt.

TODO: Abb40;  $sp^3$ -Orbital

Durch Überlapp von Hybridorbitalen benachbarter Atome entstehen kovalente Bindungen.

Die potentielle Energie als Funktion des Kernabstands wird durch Morsepotential genähert:

$$V(R) = -E_B \left( 2 \cdot e^{-\alpha(R-R_0)} - e^{-2\alpha(R-R_0)} \right) \quad (9.4)$$

TODO: Plot Morsepotential;  $E_0$  ist Bindungsenergie;  $R_0$  ist Gleichgewichtsabstand;  $\alpha$  ist Abklinglänge

Typische Bindungsenergien sind:

$$\begin{aligned} \text{Diamant: } &7,3 \frac{\text{eV}}{\text{Atom}} \\ \text{Silizium: } &4,6 \frac{\text{eV}}{\text{Atom}} \end{aligned}$$

Grundannahme ist die Born-Oppenheimer Näherung: Elektronen folgen der Kernbewegung!

## 9.2. Ionenbindung

- Elektrostatische Anziehung zwischen Ionen
- Beispiel:  $\text{NaCl} \rightarrow \text{Na}^+, \text{Cl}^-$

TODO: Abb41

Modell starrer Kugeln für Ionen (oft) gut, da Ionen abgeschlossene Schalen besitzen, zum Beispiel  $[\text{Na}^+] = 1s^2 2s^2 2p^6$ ,  $[\text{Cl}^-] = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ .

- Potentielle Energie zwischen Ion  $i$  und Ion  $j$  zusammengesetzt aus elektrostatischer Anziehung und Pauli-Abstoßung;  $n \geq 8$ ;  $i \neq j$ :

$$\varphi_{ij} = \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{1}{r_{ij}} + \left\{ c e^{-\frac{r_{ij}}{a}} \right. \quad (9.5)$$

TODO: Plot  $\varphi_{ij}$

- Gesamte potentielle Energie eines Kristalls aus  $N$  Ionenpaaren

$$\Phi = N \sum_{j \neq i} \varphi_{ij} = N \sum_{i \neq j} \left( \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} + \frac{c}{r_{ij}^n} \right) \quad (9.6)$$

- Berücksichtige nur  $z_{nn}$  nächste Nachbarn im Abstand  $R_{nn}$  für abstoßende Wechselwirkung und parametrisiere:

$$r_{ij} = R_{nn} \cdot p_{ij}$$

$$\Phi = N \cdot z_{nn} \cdot \frac{c}{R_{nn}^n} + N \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 R_{nn}} \underbrace{\sum_{i \neq j} \frac{\pm 1}{p_{ij}}}_{=: \alpha} \quad (9.7)$$

$\alpha$  heißt Madelung-Konstante. Sie ist durch die Struktur definiert.

– Beispiele:

NaCl:  $\alpha \approx 1,748$  (fcc, 2-atomige Basis)

CsCl:  $\alpha \approx 1,763$  (sc, 2-atomige Basis)

ZnS:  $\alpha \approx 1,641$  (Zinkblende)

– Man zeigt leicht, dass die gesamte Bindungsenergie im Gleichgewicht ist:

$$E_B = \frac{N\alpha q^2}{4\pi\epsilon_0 R_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right) \quad (9.8)$$

Dabei ist  $R_0$  der Gleichgewichtsabstand nächster Nachbarn.

– Beispiele:

NaCl:  $E_B = 7,95 \frac{\text{eV}}{\text{Molekül}}$ , NaJ:  $E_B = 7,10 \frac{\text{eV}}{\text{Molekül}}$

– Zwischen ionischer und kovalenter Bindung gibt es einen fließenden Übergang.

### 9.3. Metallische Bindung

TODO: Abb42

– Frei bewegliche  $s$ -Elektronen/Atom sind stark delokalisiert.

Reduktion der kinetischen Energie und Abschirmung der Kerne

– Die Wechselwirkung ist nicht gerichtet, was oft zur dichtesten Kugelpackung führt.

– Bei Übergangsmetallen gibt es zusätzliche Bindungskräfte aus der Wechselwirkung von  $d$ -Elektronen, also ein richtungsabhängiges kovalentes Gerüst.

TODO: Abb43

– Bindungsenergien:

Alkalimetalle ca.  $1 \frac{\text{eV}}{\text{Atom}}$

Eisen ca.  $4,3 \frac{\text{eV}}{\text{Atom}}$

Wolfram ca.  $8,7 \frac{\text{eV}}{\text{Atom}}$

Bei Eisen und Wolfram tragen die inneren Schalen bei.

### 9.4. Wasserstoffbrücken-Bindung

– Wasserstoffatome H zwischen zwei stark elektronegativen Atomen bildet eine „Brücke“.

TODO: Abb44

◦ Sauerstoff bindet mit H.

◦ Die positive Partialladung an H erlaubt das „Andocken“ von O.

– Wichtig für  $\text{H}_2\text{O}$  und organische Molekülkristalle mit Bindungsenergie  $\approx 0,1 \text{ eV}$ .

### 9.5. Van der Waals-Bindung

– Die van der Waals-Wechselwirkung ist „omnipräsent“, aber nur relevant, falls keine Bindung möglich ist, zum Beispiel in Edelgasen oder gesättigten Molekülen mit abgeschlossener Schale.

TODO: Abb45

Spontane Fluktuationen in Atom  $A$  erzeugen ein Dipolmoment, das in Atom  $B$  ein Dipolmoment induziert.

- Die elektrischen Felder eines Dipols sind proportional zu  $\frac{1}{r^3}$  und das induzierte Dipolmoment ist proportional zu  $E$ , also ist das Wechselwirkungspotential proportional zu  $\frac{1}{r^6}$ .

TODO: Lennard-Jones-Potential;  $\sigma = \sqrt[6]{2}\sigma'$  Minimumsabstand,  $\sigma'$  Nulldurchgang

$$V_{\text{LJ}} = -E_B \left( \left( \frac{\sigma'}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma'}{r} \right)^6 \right)$$

Dies hat sich empirisch als sinnvoll erwiesen.

Element	Bindungsenergie pro Atom (eV)	Schmelztemperatur (K)
Ne	0,02	24
Ar	0,08	84
Kr	0,116	117
Xe	0,17	161

## 10 Beugung am Kristall und reziprokes Gitter

Zur Untersuchung der Kristallstruktur verwendet man die Beugung von Wellen einer Wellenlänge von ca.  $1\text{\AA}$ , was in etwa dem interatomaren Abstand entspricht, am Kristallgitter. Verschiedene Arten von Strahlung wird verwendet:

- Röntgenstrahlung
- Atomstrahlen
- Elektronen
- Neutronen

Die Kopplungsmechanismen an die Materie sind:

- Röntgenstrahlung koppelt an Elektronen.
- Atome (z.B. He) koppeln durch die Wechselwirkung ihrer Hüllen (extrem oberflächensensitiv).
- Elektronen wechselwirken via das Coulombpotential und magnetische Dipolmoment mit den Elektronen (oberflächensensitiv).
- Neutronen wechselwirken mit den Atomkernen und mit dem magnetischen Dipolmoment.

TODO: Abb: Wellenlängenabhängigkeit der Energie von Photonen (keV), Neutronen (10 meV), Elektronen (10 eV)

- Wellenlänge für Photonen:  $\lambda = \frac{hc}{E_{\text{ph}}}$

- Wellenlänge für massive Teilchen:  $\lambda_{\text{de Broglie}} = \frac{h}{\sqrt{2mE}}$

### 10.1. Beugung am Kristallgitter

Gebeugte Strahlung werden nur in den Richtungen detektiert, in denen an parallelen Atomebenen reflektierte Wellen konstruktiv interferieren.

TODO: Abb Bragg-Bedingung, Gangunterschied  $2d \sin(\theta)$

Es ergibt sich eine konstruktive Interferenz, wenn die *Bragg-Bedingung* erfüllt ist:

$$\boxed{2d \sin(\theta) = n \cdot \lambda} \quad (10.1)$$

Beispiel: Netzebenen des sc-Gitters:

TODO: Abb Netzebenen

Reflexionen bei hohen Indizes erfordern kürzere Wellenlängen.

## 10.2. Experimentelle Bestimmung von Kristallstrukturen

- Laue-Verfahren: Verwende zum Beispiel Röntgenstrahl mit kontinuierlichem Spektrum. Der Kristall beugt nur diskrete  $\lambda$ , für welche die Bragg-Bedingung erfüllt ist. Das Beugungsbild zeigt die gleiche Symmetrie wie der Kristall. Die Orientierung von Kristallen ist so bestimmbar.
- Bragg-Verfahren (Drehkristallverfahren): Der Kristall wird im monochromatischen Röntgenstrahl gedreht. In Abhängigkeit von  $\theta$  tritt nacheinander Reflexion an verschiedenen Atomebenen auf.
- Debye-Scherrer-Verfahren (Pulvermethode): Als Probe wird feinkörniges, polykristallines Pulver verwendet. Kristallite, die so orientiert sind, dass sie die Bragg-Bedingung erfüllen, erzeugen Reflexe. Gebeugte Strahlen, die zu einer Ebenenschar gehören, liegen auf einem Kegelmantel.

## 10.3. Allgemeine Beugungstheorie

Für die Elektronendichte  $n$  in einem translationsinvarianten Kristall gilt:

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

Die meisten Eigenschaften des Kristalls können im Fourierraum ausgedrückt werden.

Betrachte die *elastische* Streuung an einer beliebig geformten Probe.

TODO: Abb Streuung

Welle am Punkt P:

$$A_P = A_0 e^{i\vec{k}_0(\vec{R} + \vec{r}) - i\omega_0 t}$$

Welle am Punkt B:

$$A_B = A_P(\vec{r}, t) \varrho(\vec{r}) \frac{e^{i\vec{k}(\vec{R}' - \vec{r})}}{\|\vec{R}' - \vec{r}\|}$$

$\varrho(\vec{r})$  ist die Elektronendichte.

- Elastische Streuung bedeutet keinen Energieübertrag, das heißt  $\omega'_0 = \omega_0$ .
- Die Probe sei klein im Verhältnis zu den Abständen  $\overline{QP}, \overline{PB}$ . Daher ist der Streuvektor  $\vec{K} = \vec{k}_0 - \vec{k}$  näherungsweise konstant bei gegebenem  $\vec{r}$  in der Probe.
- Die gesamte Streuamplitude ist:

$$A_B \sim e^{-i\omega_0 t} \int_{\text{Probenvolumen}} d^3r \varrho(\vec{r}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}$$

- Experimentell zugänglich ist die Intensität:

$$I \sim |A_B|^2 \sim \left| \int d^3r \varrho(\vec{r}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \right|^2 \quad (10.2)$$

Die Strahlungsintensität ist proportional zur Fouriertransformation der Streudichteverteilung!



## 10.4. Periodische Strukturen und das reziproke Gitter

Periodische Funktion im Ortsraum in einer Dimension:

TODO: Abb Gitterabstand  $a$

$$\varrho(x) = \varrho(x + na)$$

$$\varrho(x) = \sum_{p=-\infty}^{+\infty} \varrho_p e^{i \frac{2\pi}{a} p x}$$

Man benötigt Entwicklungskoeffizienten  $\varrho_p$  nur für diskrete Wellenvektoren  $k_p = \frac{2\pi}{a} p$ . Diese bezeichnet man als *reziprokes Gitter* (rG).

In drei Dimensionen:-

$$\varrho(\vec{r}) = \sum_{\vec{G} \in \text{rG}} \varrho_{\vec{G}} e^{i \vec{G} \cdot \vec{r}}$$

Ein Vektor  $\vec{G}$  ist genau dann ein Gittervektor, wenn  $e^{i \vec{G} \cdot \vec{r}}$  gitterperiodisch ist. Mit einem beliebigem Vektor  $\vec{R}$  des Bravaisgitters und Ortsvektor  $\vec{r}$  gilt:

$$e^{i \vec{G} \cdot \vec{r}} = e^{i \vec{G} \cdot (\vec{r} + \vec{R})}$$

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

Es folgt mit einem  $m \in \mathbb{Z}$ :

$$\boxed{\vec{G} \cdot \vec{R} = 2\pi m} \quad (10.3)$$

Das reziproke Gitter ist ein vollständiger Satz aller Wellenvektoren  $\vec{G}$  für ebene Wellen mit der Periodizität des Bravaisgitters, das heißt die Fouriertransformation des Bravaisgitters.

## 10.5. Konstruktion des reziproken Gitters

Es seien  $\vec{a}_1, \vec{a}_2$  und  $\vec{a}_3$  primitive Basisvektoren des Bravaisgitters. Dann sind

$$\vec{b}_1 = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)} \quad \vec{b}_2 = 2\pi \frac{\vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)} \quad \vec{b}_3 = 2\pi \frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)} \quad (10.4)$$

primitive Vektoren des reziproken Gitters. Dabei ist  $\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)$  das Volumen der Einheitszelle. Das gesamte reziproke Gitter ergibt sich mit  $k_i \in \mathbb{Z}$  als:

$$\vec{G} = k_1 \vec{b}_1 + k_2 \vec{b}_2 + k_3 \vec{b}_3$$

Man zeigt leicht  $\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi \delta_{ij}$ . Mit beliebigem Gittervektor  $\vec{R} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3$  gilt damit:

$$\vec{G} \cdot \vec{R} = 2\pi \left( \sum_{i=1}^3 n_i k_i \right) = 2\pi \underbrace{m}_{\in \mathbb{Z}}$$

Einfachstes Beispiel ist das sc-Gitter:

TODO: Abb sc-Gitters

$$\|\vec{a}_1\| = \|\vec{a}_2\| = \|\vec{a}_3\| = a$$

$$\begin{aligned}\vec{b}_1 &= \frac{2\pi}{a^3} (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3) = \frac{2\pi}{a^3} \vec{a}_1 \\ \vec{b}_2 &= \frac{2\pi}{a^3} (\vec{a}_1 \times \vec{a}_3) = \frac{2\pi}{a^3} \vec{a}_2 \\ \vec{b}_3 &= \frac{2\pi}{a^3} (\vec{a}_1 \times \vec{a}_2) = \frac{2\pi}{a^3} \vec{a}_3\end{aligned}$$

Das reziproke Gitter eines fcc-Gitters ist ein bcc-Gitter und umgekehrt.

## 10.6. Netzebenen und reziprokes Gitter

Man zeigt leicht:

1. Der reziproke Gittervektor  $\vec{G}_{hkl} = h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3$  steht senkrecht auf den Netzebenen mit Millerindizes  $(hkl)$ .
2. Für den Abstand  $d_{(hkl)}$  dieser Netzebenen gilt  $d_{(hkl)} = \frac{2\pi}{\|\vec{G}_{hkl}\|}$ .

Also hat eine ebene Welle  $\exp(-i\vec{G}_{hkl} \cdot \vec{r})$  die selbe Periodizität wie das direkte Gitter in Richtung  $[hkl]$ , denn es gilt für  $r = nd_{hkl}$  und  $n \in \mathbb{Z}$ :

$$\exp(i\vec{G}_{hkl} \vec{r}) = \exp\left(i \frac{2\pi}{d_{hkl}} r\right) = 1 \quad (10.5)$$

## 10.7. Die Streubedingung bei periodischen Strukturen

Behauptung: Der Streuvektor  $\vec{K} = \vec{k} - \vec{k}_0$  muss ein reziproker Gittervektor sein, das heißt  $\vec{K} = \vec{G}$  (Laue-Bedingung). Der Grund dafür ist:

- Für die Intensität gilt:

$$I(\vec{K}) \sim \frac{A_0^2}{(R')^2} \left| \sum_{\vec{G}} \varrho_G \int_V d^3r e^{i(\vec{G} - \vec{k}) \cdot \vec{r}} \right|^2$$

$$\int_V d^3r e^{i(\vec{G} - \vec{k}) \cdot \vec{r}} \begin{cases} = V & \text{für } \vec{G} = \vec{K} \\ \approx 0 & \text{sonst} \end{cases}$$

- Beugungsbild:

TODO: Abb47; kleines Probenvolumen; Abb48

Ewald-Kugel:

TODO: Abb49;  $\vec{k}_0$ : einlaufender Wellenvektor,  $\vec{k}$ : gebeugter Wellenvektor,  $\vec{G}$ : reziproker Gittervektor

Bezeichnung der auftretenden Reflexe nach den Indizes  $(hkl)$  des zugehörigen Gittervektors  $\vec{G} = h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3$ .

## 10.8. Die Braggsche Deutung der Beugungsbedingung

- Laue-Bedingung  $\vec{K} = \vec{G}$  ist äquivalent zur Bragg-Gleichung.  
TODO: Abb50

$$k = 2k_0 \sin \theta = G_{hkl} = \frac{2\pi}{d_{hkl}}$$

Mit  $k_0 = \frac{2\pi}{\lambda}$  folgt:

$$\lambda = 2d_{hkl} \cdot \sin \theta$$

- Anmerkung: Wegen

$$k_0 = \|\vec{k}_0\| = \|\vec{k}\|$$

folgt aus der Laue-Bedingung  $\vec{G} = \vec{k}_0 - \vec{k}$ :

$$k_0^2 = \|\vec{k} - \vec{G}\|^2$$

$$\boxed{\vec{k}_0 \cdot \hat{G} = \frac{1}{2}G} \quad (10.6)$$

Dabei ist  $\hat{G}$  die Richtung und  $G$  der Betrag von  $\vec{G}$ .

Die Streuung erfolgt also nur dann, wenn der Endpunkt von  $\vec{k}_0$  auf einer Mittelsenkrechten zwischen zwei reziproken Gitterpunkten liegt. (Bragg-Ebene)

TODO: Abb51

## 10.9. Die Brillouinzone

- Die erste Brillouinzone ist die Wigner-Seitz-Zelle des reziproken Gitters.
- Beachte die Bezeichnung von Punkten hoher Symmetrie, zum Beispiel wird der Ursprung ( $k = 0$ ) als  $\Gamma$ -Punkt bezeichnet. Weitere Punkte heißen  $X, L, K, W, \dots$
- Die erste Brillouinzone eines fcc-Gitters ist die Wigner-Seitz-Zelle eines bcc-Gitters und umgekehrt.

## 10.10. Fourier-Analyse der Basis, Strukturfaktor und Atomformfaktor (Röntgenstrahlung)

- Frage: Was ist die Intensität der erlaubten Reflexe bei Beugungsexperimenten?
- Falls  $\vec{k} = \vec{G}$  erfüllt ist, so ist die Streuamplitude:

$$A = \int_{\text{Kristall}} d^3r \varrho(\vec{r}) e^{-i\vec{G}\vec{r}} \stackrel{N \text{ Zellen}}{=} N \cdot \int_{\text{Zelle}} d^3r \varrho(\vec{r}) e^{-i\vec{G}\vec{r}} = N \cdot S_{\vec{G}} \quad (10.7)$$

$S_{\vec{G}} = \varrho_{hkl}$  ist die Fourier-Transformierte der Elektronenverteilung einer Einheitszelle ausgewertet für den Wellenvektor  $\vec{G}$ .

- Betrachte  $\varrho(\vec{r})$  einer Einheitszelle als Superposition  $\varrho_j(\vec{r})$  aller  $s$  Basisatome.

TODO: Abb52

$$\vec{r}_n = n_1 \vec{a} + n_2 \vec{b} + n_3 \vec{c}$$

$$\varrho(\vec{r}) = \sum_{j=1}^s \varrho_j(\vec{r} - \vec{d}_j) \quad (10.8)$$

$$S_{\vec{G}} = \sum_{j=1}^s e^{-i\vec{G}\vec{d}_j} \int d^3r \varrho_j(\vec{r}') e^{-i\vec{G}\vec{r}'} \quad (10.9)$$

$$f_j(\vec{G}) = \int d^3\vec{r} \varrho_j(\vec{r}') e^{-i\vec{G}\vec{r}'} \quad (10.10)$$

Der Atomformfaktor  $f_j$  ist ein Maß für die Streukraft des  $j$ -ten Atoms in der Einheitszelle.

- Der Strukturfaktor wird damit zu:

$$S_{\vec{G}} = \sum_{j=1}^s f_j(\vec{G}) e^{-i\vec{G}\vec{d}_j}$$

- Mit  $\vec{d}_j = x_j \vec{a} + y_j \vec{b} + z_j \vec{c}$  ( $x_i, y_i, z_i \in \mathbb{R}$ ) gilt für  $hkl$ -Reflex:

$$S_{hkl} = \sum_{j=1}^s f_j(hkl) \exp(-2\pi i(x_j h + y_j k + z_j l)) \quad (10.11)$$

Falls  $S_{hkl} = 0$  ist, wird keine Strahlung in den vom Raumgitter erlaubten Reflex  $\vec{G}_{hkl}$  gestreut.

Beispiel: Strukturfaktor des bcc-Gitters (z.B. metallisches Na)

Das bcc-Gitter wird als sc-Gitter mit zweiatomiger Basis beschrieben: ein Atom bei  $(0, 0, 0)$  und ein Atom bei  $\frac{a}{2}(1, 1, 1)$ .

Da die Atome identisch sind, folgt  $f_1 = f_2 = f$ .

$$S_{hkl} = f(1 + \exp(-i\pi(h + k + l))) = \begin{cases} 0 & \text{falls } h + k + l \text{ ungerade} \\ 2f & \text{falls } h + k + l \text{ gerade} \end{cases}$$

Es gibt also keine Reflexe zu den Ebenen  $(100)$ ,  $(300)$ ,  $(111)$  und so weiter.

Achtung:  $hkl$  beziehen sich hier auf die sc-Einheitszelle.

TODO: Abb53

- Der *Debye-Waller Faktor* (nach PETER DEBYE und IVAR WALLER) beschreibt die Temperaturabhängigkeit der Intensität der kohärent elastisch gestreuten Strahlung an einem Kristallgitter.

# 11 Dynamik der Kristallgitter

Bisher haben wir ein statisches Kristallgitter betrachtet.

Jetzt gehen wir davon aus, dass die Atome um ihre Gleichgewichtslage schwingen können. So entstehen Gitterwellen, deren Quanten *Phononen* genannt werden. Hierzu betrachten wir die adiabatische (Born-Oppenheimer) und die harmonische Näherung.

## 11.1. Schwingungen in Gitter mit einatomiger Basis

Ziel ist die Bestimmung der Frequenz  $\omega(\vec{k})$  der Gitterwelle in Abhängigkeit vom Wellenvektor  $\vec{k}$ . (*Dispersionsrelation*)

Für jeden Wellenvektor gibt es 3 Schwingungszustände, einen mit longitudinaler Polarisation und zwei mit transversaler.

### Longitudinale Gitterwelle

TODO: Abb54

### Transversale Gitterwelle

TODO: Abb55

Bei Gittern mit einatomiger Basis können die einzelnen Gitterebenen zu einem „Atom“ zusammen gefasst werden, was das Problem auf eine lineare Kette reduziert.

TODO: Abb56

Die Gesamtkraft auf Atom  $s$  ist (Hooksches Gesetz):

$$F_s(t) = \sum_p c_p (u_{s+p}(t) - u_s(t)) \quad (11.1)$$

Die Bewegungsgleichung der Ebene  $s$  lautet (Atommasse  $M$ ):

$$M \frac{d^2 u_s(t)}{dt^2} = \sum_{p \in \mathbb{Z}} c_p (u_{s+p}(t) - u_s(t)) \quad (11.2)$$

Der Ansatz

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

führt zu:

$$\frac{d^2 u_s}{dt^2} = -\omega^2 u_s$$

$$\Rightarrow -M\omega^2 u_s = \sum_p c_p (u_{s+p} - u_s) \quad (11.3)$$

Die Lösungen sind ebene Wellen:

$$u_{s+p} = u e^{i(s+p)ka} \quad (11.4)$$

Bei gegebenem Gitter hängt der Abstand  $a$  zwischen einzelnen Netzebenen von der Richtung von  $\vec{k}$  ab.

TODO: Abb57

Gleichung (11.4) in (11.3) eingesetzt liefert:

$$\begin{aligned} -M\omega^2 u e^{iska} &= \sum_p c_p \left( e^{i(s+p)ka} - e^{iska} \right) u \\ M\omega^2 &= - \sum_p c_p \left( e^{ipka} - 1 \right) \end{aligned}$$

Wegen der Translationssymmetrie gilt  $c_p = c_{-p}$  und es folgt:

$$M\omega^2 = - \sum_{p>0} c_p \left( e^{ipka} + e^{-ipka} - 2 \right)$$

$$\omega^2 = \frac{2}{M} \sum_{p>0} c_p (1 - \cos(pka)) \quad (11.5)$$

$$\frac{d\omega^2}{dk} = \frac{2}{M} \sum_{p>0} c_p p a \sin(pka) \stackrel{\text{für } k=\pm\frac{\pi}{a}}{=} 0$$

Die Dispersion an der Zonengrenze ist also immer flach.

Falls nur die Wechselwirkung zwischen den nächsten Nachbarebenen berücksichtigt wird, gilt die Dispersionsrelation:

$$\omega = \sqrt{\frac{4c_1}{M}} \cdot \sin\left(\frac{1}{2}ka\right) \quad (11.6)$$

TODO: Abb58, Plot  $\omega(k)$

Beachte: Bei transversaler Auslenkung kann  $c_1$  verschieden sein.

## 11.2. Die Bedeutung der 1. Brillouin-Zone

Reales Gitter (eiatomige lineare Kette):

TODO: abb59,  $\vec{a} = a\vec{e}_x$  ist primitiver Vektor;  $\vec{G} = \frac{2\pi}{a}\vec{e}_x$ ;  $\vec{G} \cdot \vec{a} = 2\pi$

Nur solche  $k$ , die in der 1. Brillouin-Zone liegen, haben für elastische Wellen eine Bedeutung.

TODO: Abb60

Eine Welle mit Wellenvektor  $k = -\frac{3\pi}{2a}$  ergibt die gleiche Gitterbewegung wie eine Welle mit  $k = \frac{\pi}{2a}$ .

- Durch Subtraktion eines geeigneten reziproken Gittervektors von einem beliebigen Wellenvektor  $k$  erhält man immer einen äquivalenten Wellenvektor  $k'$  aus der 1. Brillouin-Zone.

$$k' = k - \frac{2\pi}{a} \cdot n \quad (11.7)$$

- Im Beispiel von oben:

TODO: Abb61

- Die Gruppengeschwindigkeit ist die Geschwindigkeit eines Wellenpakets.

$$v_g = \frac{d\omega}{dk} = \sqrt{\frac{C_1}{M}} \cdot a \cos\left(\frac{1}{2}ka\right) \quad (11.8)$$

TODO: Abb62

Am Zonenrand ( $k = \pm\frac{\pi}{a}$ ) verschwindet die Gruppengeschwindigkeit. Grund dafür ist, dass die Bragg-Reflexion eine stehende Welle erzeugt!

### 11.3. Gitter mit zwei Atomen in der primitiven Einheitszelle

Zum Beispiel NaCl, Diamant, etc.. Es gibt zwei Äste:

- *akustischer Ast* (1 Zweig longitudinal akustisch (LA), 2 Zweige transversal akustisch (TA))
- *optischer Ast* (1 Zweig longitudinal optisch (LO), 2 Zweige transversal optisch (TO))

TODO: Abb63

Für  $n$  Atome in der primitiven Einheitszelle gibt es  $3n$  Äste:

- 3 akustische
- $3n - 3$  optische

Betrachte nur solche Wellen, bei denen die Netzebenen nur jeweils eine Atomsorte enthalten. Betrachte nur Wechselwirkungen zwischen nächsten Nachbarn.

TODO: Abb64

Die Bewegungsgleichungen lauten:

$$M_1 \frac{d^2 u_s}{dt^2} = c(v_s + v_{s-1} - 2u_s) \quad M_2 \frac{d^2 v_s}{dt^2} = c(u_{s+1} + u_s - 2v_s) \quad (11.9)$$

Lösung in Form von laufenden Wellen mit verschiedenen Amplituden  $u$  und  $v$  der aufeinander folgenden Netzebenen sind:

$$u_s = u e^{i(ska - \omega t)} \quad v_s = v \cdot e^{i(ska - \omega t)} \quad (11.10)$$

Eingesetzt in (11.9) erhalte:

$$-\omega^2 M_1 u = cv \left(1 + e^{ika}\right) - 2cu$$

$$\begin{aligned}
 -\omega^2 M_2 v &= cu \left(1 + e^{ika}\right) - 2cv \\
 M_1 \omega^2 \begin{pmatrix} u \\ v \end{pmatrix} &= \underbrace{\begin{pmatrix} 2c & -c(1 + e^{ika}) \\ -\frac{M_1}{M_2}c(1 + e^{ika}) & 2\frac{M_1}{M_2}c \end{pmatrix}}_{\text{dynamische Matrix}} \begin{pmatrix} u \\ v \end{pmatrix}
 \end{aligned} \tag{11.11}$$

Die Koeffizientendeterminante muss verschwinden, damit es eine Lösung gibt:

$$\begin{vmatrix} 2c - M_1 \omega^2 & -c(1 + e^{ika}) \\ -c(1 + e^{ika}) & 2c - M_2 \omega^2 \end{vmatrix} \stackrel{!}{=} 0$$

$$M_1 M_2 \omega^4 - 2c(M_1 + M_2)\omega^2 + 2c^2(1 - \cos(ka)) = 0$$

$$\omega_{\pm}^2 = \frac{C}{M_1 M_2} \left( M_1 + M_2 \pm \sqrt{M_1^2 + M_2^2 + 2M_1 M_2 \cos(ka)} \right) \tag{11.12}$$

Dies gibt den optischen und den akustischen Ast.

TODO: Abb65; Plot  $\omega$  ( $M_2 < M_1$ )

TODO: Abb66

TODO: Abb67

**Gitter mit Diamantstruktur (z.B. C, Si, Ge)**

TODO: Abb68; LO und TO sind bei  $\vec{k} = 0$  entartet (wegen Symmetrie des Gitters)

**Gitter mit NaCl-Struktur**

TODO: Abb69; LO-TO-Aufspaltung bei  $\vec{k} = 0$  (Symmetrie)

**Gitter mit einatomiger Basis (Na, bcc)**

TODO: Abb70

Nur akustische Zweige!

## 11.4. Quantisierung der Gitterschwingungen

Die Energie der Gitterschwingungen ist gequantelt. Energiequant ist das Quasi-Teilchen *Phonon*.

Die Energie eines Phonons der Frequenz  $\omega$  ist:

$$E = \hbar \omega$$

Ein Phonon mit Wellenvektor  $\vec{k}$  tritt mit elektromagnetischer Strahlung, Neutron oder Elektronen so in Wechselwirkung, als hätte es einen Impuls.

$$\vec{p} = \hbar \vec{k}$$

$$p = \frac{h}{\lambda}$$



## 11.5. Experimentelle Bestimmung von Gitterschwingungen

- Die Energie von Phononen liegt im fern-infraroten Spektralbereich (Wärmestrahlung)  $\mu\text{eV} \dots 100\text{meV}$ . Die Wellenlänge ist:

$$\lambda \approx \mu\text{m} \dots \text{mm}$$

- Die inelastische Streuung von Neutronen bzw. Licht heißt *Ramanstreuung* (optische Phononen) bzw. *Brillouinstreuung* (akustische Phononen).
- Beachte Impulserhaltung (Neutronen und Licht):

$$\vec{k} - \vec{k}' = \pm \vec{q}$$

TODO: Abb71;  $\vec{q}$ : Wellenvektor des im Prozess erzeugten (+) oder vernichteten (–) Phonons.

### Neutronen

$$E = \frac{h^2}{2m\lambda^2}$$

Für  $E = 0,1\text{ eV}$  ist  $\lambda \approx 3\text{ \AA}$ , also ist:

$$\|\vec{k}\| = \frac{2\pi}{\lambda} \approx 2 \cdot 10^{10} \frac{1}{\text{m}}$$

Dies ist die gleiche Größenordnung wie  $\frac{\pi}{a}$ . Also ist die Messung in der gesamten Brillouin-Zone möglich, zum Beispiel bei Si.

### Photonen (Ramanstreuung)

$$E = h \frac{c}{\lambda}$$

Für  $1\text{ eV}$ , also  $\lambda = 1,2\text{ }\mu\text{m}$  und somit:

$$\|\vec{k}\| = \frac{2\pi}{\lambda} \approx 3 \cdot 10^6 \frac{1}{\text{m}} \ll \frac{\pi}{a}$$

TODO: Abb72

Typische Ramanspektren sehen wie folgt aus:

TODO: Abb73

*Stokesprozess*: Ein Phonon wird im inelastischen Streuprozess erzeugt.

*Anti-Stokesprozess*: Ein Phonon wird vernichtet.

**Einschub: Landau-Theorie**

Bei einem Phasenübergang zweiter Ordnung verschwindet der Ordnungsparameter, bzw. die Ableitung divergiert.

TODO: Abb74

$$F = F_0 + a_1 q + \frac{1}{2} a_2 q^2 + \frac{1}{3} a_3 q^3 + \frac{1}{4} a_4 q^4 + \dots$$

Wegen der Zeitumkehrinvarianz gilt  $a_{2\nu+1} = 0$ . Mit der Eichung  $F_0 = 0$  erhalte:

$$F \approx \frac{1}{2} a_2 q^2 + \frac{1}{4} a_4 q^4$$

$$\mathcal{F} = \frac{\partial F}{\partial q} = a_2 q + a_4 q^3$$

TODO: Abb75

$$a_2 = \frac{1}{c} (T - T_c)$$

$$q_s^2 = \begin{cases} -\frac{a_2}{a_4} & T < T_c \\ 0 & T > T_c \end{cases}$$

## 12 Thermische Eigenschaften

Spezifische Wärme des Gitters:

$$c_v = \frac{1}{v} \frac{\partial E(T, V)}{\partial T} \quad (12.1)$$

Experimentelle Fakten:

1. Bei Raumtemperatur gilt für fast alle Festkörper das *Dulong-Petit-Gesetz*:

$$c_V = 3k_B \approx 25 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

2. Bei tiefen Temperaturen geht  $c_V$  bei *Isolatoren* wie  $T^3$ , bei *Metallen* wie  $T$  gegen Null.

TODO: Abb76

3. Bei Phasenübergängen findet man große Beiträge zu  $c_V$ .

Isolatoren: Phononen liefern den Hauptbeitrag zu  $c_V$ .

Metalle: Hier liefern die freien Elektronen einen zusätzlichen Beitrag.

Die Besetzungszahl im thermischen Gleichgewicht bei Temperatur  $T$  für Phononen (harmonische Oszillatoren) verhält sich gemäß der *Planck-Verteilung*:

$$\langle n \rangle = \frac{\sum_s s e^{-\frac{s\hbar\omega}{k_B T}}}{\sum_s e^{-\frac{s\hbar\omega}{k_B T}}} = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1} \quad (12.2)$$

$\langle n \rangle$  ist die mittlere Quantenzahl eines angeregten Oszillators.

TODO: Abb77

Dies ist ein Ensemble harmonischer Oszillatoren mit Energien  $n\hbar\omega$  für  $n \in \mathbb{N}_0$ .

Beachte: Durch Berücksichtigung der Nullpunktsenergie

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

des harmonischen Oszillators ergibt sich als thermisch gemittelte Quantenzahl  $\langle n \rangle + \frac{1}{2}$ .

### 12.1. Einstein-Modell

- Betrachte Einkristalle aus  $N_A$  Atomen, also  $3N_A$  Oszillatoren (Phononenzustände).
- Annahme: Alle Phononen haben dieselbe Frequenz  $\omega$ !

TODO: Abb78

- Dieses Modell approximiert den Beitrag des optischen Astes!

– Gesamtenergie:

$$E = N_a \langle n \rangle \hbar \omega = \frac{N_a \hbar \omega}{e^{\frac{\hbar \omega}{k_B T}} - 1} \quad (12.3)$$

$$c_V = \frac{\partial E(T, V)}{\partial T} = 3k_B \left( \frac{\hbar \omega}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{\frac{\hbar \omega}{k_B T}}}{\left( e^{\frac{\hbar \omega}{k_B T}} - 1 \right)^2} \quad (12.4)$$

Für hohe Temperaturen konvergiert  $c_V \rightarrow 3k_B$ , was das Dulong-Petit Gesetz ergibt.

## 12.2. Debye-Modell

– Betrachtung von Oszillatoren *verschiedener* Frequenz:

$$E = \sum_i n_i \hbar \omega_i \quad (12.5)$$

– Liegen die Frequenzen dicht beisammen, so gilt:

$$E = \int D(\omega) n(\omega, T) \hbar \omega d\omega \quad (12.6)$$

Dabei ist  $D(\omega) d\omega$  die Anzahl der Schwingungszustände im Intervall  $(\omega, d\omega)$ .  $D(\omega)$  ist die Zustandsdichte.

Betrachte zunächst periodische Randbedingungen in einer Dimension.

TODO: Abb79;  $N = 8$ ,  $L = N \cdot a = 8a$

$$u_s \sim e^{i s k a}$$

(Es gibt sowohl longitudinale als auch transversale Schwingungen.)

Es muss gelten:

$$u_{s+N} \stackrel{!}{=} u_s$$

$$\Rightarrow e^{i(s+N)ka} = e^{i s k a}$$

Für  $n \in \mathbb{Z}$  folgt somit:

$$\Rightarrow N k a = n \cdot 2\pi$$

TODO: Abb80

Es gibt genau einen erlaubten Wert von  $k$  pro Länge  $\frac{2\pi}{L}$  im reziproken Raum.

Zustandsdichte in drei Dimensionen:

Betrachte einen Würfel mit Kantenlänge  $L$  und  $N^3$  primitiven Einheitszellen mit einatomiger Basis. Nehme periodische Randbedingungen an:

$$\exp(i(k_x x + k_y y + k_z z)) = \exp(i(k_x(x+L) + k_y(y+L) + k_z(z+L))) \quad (12.7)$$

Also gilt für  $N \in 2\mathbb{N}$ :

$$k_x, k_y, k_z \in \left\{ 0, \pm \frac{2\pi}{L}, \pm \frac{4\pi}{L}, \dots, \pm \frac{N\pi}{L} \right\} \quad (12.8)$$

Es gibt im reziproken Raum genau einen erlaubten Wert von  $\vec{k}$  pro Volumen  $\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3$ .

TODO: Abb81

### Debye-Näherung

- Nehme an, dass die Schallgeschwindigkeiten konstant seien, das heißt  $\omega = v_s \cdot k$  gilt, was den akustischen Zweig für  $k \rightarrow 0$  approximiert. Dies gilt nur für Kristalle mit einatomiger Basis.
- Die Gesamtzahl von Zuständen mit Wellenvektor  $\|\vec{k}'\| < \|\vec{k}\|$  (pro Polarisation) ist:

$$N = \frac{\frac{4\pi}{3} k^3}{\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3} = \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 \cdot \frac{4\pi}{3} \frac{\omega^3}{v_s^3} \quad (12.9)$$

Für die Zustandsdichte ergibt sich:

$$D(\omega) = \frac{dN}{d\omega} = \frac{V\omega^2}{2\pi^2 v_s^3} \sim \omega^2 \quad (12.10)$$

Dabei ist  $V = L^3$ .

TODO: Abb82

- *Definition einer Abschneidefrequenz  $\omega_D$* : Besteht ein Kristall aus  $N$  primitiven Einheitszellen ( $N$ -Atome, einatomige Basis), so gibt es  $N$  akustische Schwingungszustände ( $3N$  für alle 3 Polarisationen).

$$N \stackrel{!}{=} \int_0^{\omega_D} D(\omega) d\omega = \int_0^{\omega_D} \frac{V\omega^2}{2\pi^2 v_s^3} d\omega = \frac{V\omega_D^3}{6\pi^2 v_s^3}$$

So erhält man die *Debye-Frequenz*

$$\omega_D^3 := \frac{6\pi^2 v_s^3}{V} N \quad (12.11)$$

und den *Debye-Wellenvektor*:

$$k_D = \frac{\omega_D}{v_s} = \left(\frac{6\pi^2 N}{V}\right)^{\frac{1}{3}} \quad (12.12)$$

TODO: Abb83

$$\omega = v_s k$$

Im Debye-Modell sind keine Schwingungszustände zugelassen, für die  $k > k_D$  ist.

- Beispiel: NaCl
- TODO: Abb84

### 12.3. Spezifische Wärme im Debye-Modell

Thermische Energie pro Polarisation (siehe (12.2) und (12.10)):

$$E = \int D(\omega) n(\omega, T) \hbar \omega d\omega = \int_0^{\omega_D} \frac{V \omega^2}{2\pi^2 v_s^3} \cdot \frac{\hbar \omega}{e^{\frac{\hbar \omega}{k_B T}} - 1} d\omega \quad (12.13)$$

Falls  $v_s$  für jede Polarisation gleich ist, folgt:

$$\begin{aligned} E &= \frac{3V\hbar}{2\pi^2 v_s^3} \int_0^{\omega_D} \frac{\omega^3}{e^{\frac{\hbar \omega}{k_B T}} - 1} d\omega = \\ &\stackrel{x=\frac{\hbar \omega}{k_B T}}{=} \frac{3V\hbar}{2\pi^2 v_s^3} \left( \frac{k_B T}{\hbar} \right)^4 \int_0^{\frac{\hbar \omega_D}{k_B T}} \frac{x^3}{e^x - 1} dx = \\ &\stackrel{d\omega=\frac{k_B T}{\hbar} dx}{=} \frac{3V \omega_D^3}{2\pi^2 v_s^3} k_B T \left( \frac{k_B T}{\hbar \omega_D} \right)^3 \int_0^{\frac{\hbar \omega_D}{k_B T}} \frac{x^3}{e^x - 1} dx \\ &\stackrel{\omega_D=\frac{6\pi^2 v_s^3}{V} N}{=} 9N k_B T \left( \frac{k_B T}{\hbar \omega_D} \right)^3 \int_0^{\frac{\hbar \omega_D}{k_B T}} \frac{x^3}{e^x - 1} dx \\ &\boxed{E = 9N k_B T \left( \frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{x_D} dx \frac{x^3}{e^x - 1}} \quad (12.14) \end{aligned}$$

Dabei ist  $\theta_D = \frac{\hbar \omega_D}{k_B}$  die Debye-Temperatur und  $x_D = \frac{\theta_D}{T}$ .

$$\begin{aligned} C_V &= 9N k_B \frac{\partial}{\partial T} \left( T \left( \frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{x_D} dx \frac{x^3}{e^x - 1} \right) = \\ &= 9N k_B \left( 4 \left( \frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{x_D} dx \frac{x^3}{e^x - 1} + T \left( \frac{T}{\theta_D} \right)^3 \frac{\partial}{\partial T} \int_0^{x_D} dx \frac{x^3}{e^x - 1} \right) = \\ &= 9N k_B \left( 4 \left( \frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{x_D} dx \frac{x^3}{e^x - 1} + T \left( \frac{T}{\theta_D} \right)^3 \frac{x_D^3}{e^{x_D} - 1} \cdot \frac{-\theta_D}{T^2} \right) = \\ &= 9N k_B \left( \frac{T}{\theta_D} \right)^3 \left( 4 \int_0^{x_D} dx \frac{x^3}{e^x - 1} - \frac{x_D^4}{e^{x_D} - 1} \right) = \\ &= 9N k_B \left( \frac{T}{\theta_D} \right)^3 \left( 4 \int_0^{x_D} dx \frac{x^3}{e^x - 1} - \int_0^{x_D} dx \frac{(e^x - 1) \cdot 4x^3 - x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} \right) = \\ &= 9N k_B \left( \frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{x_D} dx \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} \\ &\boxed{C_V = \frac{\partial E(T, V)}{\partial T} = 9N k_B \left( \frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{x_D} dx \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2}} \quad (12.15) \end{aligned}$$

**Debyesches  $T^3$ -Gesetz**

Für tiefe Temperaturen gilt  $x_D = \frac{\theta_D}{T} \xrightarrow{T \rightarrow 0} \infty$  und:

$$\int_0^\infty dx \frac{x^3}{e^x - 1} = \int_0^\infty dx \cdot x^3 \left( \sum_{s=1}^\infty e^{-sx} \right) = \frac{\pi^4}{15}$$

Mit (12.14) folgt für  $T \ll \theta_D$ :

$$E = \frac{3\pi^4}{5} \frac{N k_B T^4}{\theta_D^3}$$

Damit ergibt sich das Debyesche  $T^3$ -Gesetz:

$$C_V = \frac{12\pi^4}{5} N_A k_B \left( \frac{T}{\theta_D} \right)^3 \approx 234 N_A k_B \left( \frac{T}{\theta_D} \right)^3 \quad (12.16)$$

Beispiele:

Element	$\theta_D$ in K
Cs	38
Pb	90
As	226
Cu	343
Al	390
Fe	467
Be	1440
Diamant	2230

Anmerkung: Die Spezifische Wärme „freier Elektronen“ ergibt sich wie folgt:

Elektronen sind Fermionen, weswegen die Fermi-Dirac-Statistik zu verwenden ist!

$$E = \int D(\varepsilon) f(\varepsilon, T) \varepsilon d\varepsilon \sim T^2 \quad (12.17)$$

$f(\varepsilon, T)$  ist die Fermi-Dirac-Statistik.

$$c_V = \gamma T \quad (12.18)$$

$$c_V = c_V^{\text{lattice}} + c_V^{\text{electr.}} = \alpha T^3 + \gamma T \quad (12.19)$$

## 12.4. Anharmonische Wechselwirkungen in Kristallen

In harmonischer Näherung gilt:

1. Es gibt keine Wärmeausdehnung:

$$l = l_0 (1 + \alpha T) \quad \alpha = 0$$

2.  $c_V$  wird bei hohen Temperaturen konstant.
3. Elastische Konstanten sind von Temperatur und Druck unabhängig.
4. Phononen beeinflussen sich nicht gegenseitig, das heißt es gibt keine Dämpfung und keine Phonon-Phonon-Streuung.

Beispiel thermische Ausdehnung: Betrachte das Morsepotential für das  $\text{H}_2^+$ -Ion.

TODO: Abb85

Analog betrachte anharmonische Terme im Potential  $V(x)$  des Festkörpers:

$$V(x) = cx^2 - gx^3 - fx^4$$

$x$  ist die Auslenkung aus der Ruhelage.

$$\langle x \rangle = \frac{\int x e^{-\frac{V(x)}{k_B T}} dx}{\int e^{-\frac{V(x)}{k_B T}} dx} \quad (12.20)$$

Für hohe Temperaturen gilt:

$$\begin{aligned} \int x e^{-\frac{V(x)}{k_B T}} dx &= \int e^{-\frac{cx^2}{k_B T}} x e^{\frac{gx^3+fx^4}{k_B T}} dx \approx \int e^{-\frac{cx^2}{k_B T}} x \left( 1 + \frac{gx^3}{k_B T} + \frac{fx^4}{k_B T} \right) dx = \\ &= \int e^{-\frac{cx^2}{k_B T}} \left( x + g \frac{x^4}{k_B T} + f \frac{x^5}{k_B T} \right) dx = \\ &= \frac{g}{k_B T} \left( \frac{k_B T}{c} \right)^{\frac{5}{2}} \cdot \frac{3\sqrt{\pi}}{4} \end{aligned} \quad (12.21)$$

$$\int e^{-\frac{V(x)}{k_B T}} dx \approx \int e^{-\frac{cx^2}{k_B T}} \left( 1 + \frac{gx^3}{k_B T} + \frac{fx^4}{k_B T} \right) dx \approx \int e^{-\frac{cx^2}{k_B T}} dx = \sqrt{\frac{\pi k_B T}{c}} \quad (12.22)$$

Aus (12.21) und (12.22) folgt:

$$\langle x \rangle = \frac{3g}{4c^2} k_B T \sim T \quad (12.23)$$

Makroskopisch ist die Längenausdehnung linear in  $T$ :

$$\boxed{l(T) = l_0 (1 + \alpha T)} \quad (12.24)$$

$l_0$  ist die Länge bei  $T = 0$  und  $\alpha$  ist der Wärmeausdehnungskoeffizient.



**Wärmeleitung im Festkörper**

- Das anharmonisches Potential erlaubt Stöße zwischen den Phononen. Also gibt es eine *mittlere freie Weglänge*  $\lambda$  für die Phononen.
- Für ein stationäre Temperaturverteilung  $T(x)$  ergibt sich ein Wärmestrom:

$$\vec{j} = -\kappa \vec{\nabla} T$$

$\kappa$  ist die Wärmeleitfähigkeit. Vergleiche dies mit dem Ohmschen Gesetz:

$$\vec{j} = \sigma \vec{E} = -\sigma \vec{\nabla} \phi$$

$\sigma$  ist die elektrische Leitfähigkeit.

- Aus der kinetischen Gastheorie erhält man für die Wärmeleitfähigkeit eines Gases:

$$\kappa = \frac{1}{3} c \bar{v} \lambda$$

Dabei ist  $c$  die spezifische Wärmekapazität,  $\bar{v}$  die mittlere Teilchengeschwindigkeit und  $\lambda$  die mittlere freie Weglänge.

- Für einen Festkörper nach dem Debye-Modell ist  $\bar{v}$  die Phononengeschwindigkeit und  $\lambda$  die mittlere freie Weglänge.

## 13 Elektronen im Festkörper

### 13.1. Das freie Elektronengas

Kräfte zwischen Leitungselektronen und Ionenrümpfen sowie zwischen den Elektronen werden vernachlässigt. Ein Elektron breitet sich als Materiewelle im Gitter ungehindert aus.

- Das *klassisches* freie Elektronengas dient zur Erklärung:
  - des Ohmschen Gesetzes.
  - des Zusammenhangs zwischen elektrischer und thermischer Leitfähigkeit.
- Das *Fermi-Gas* freier Elektronen verwendet man zur Erklärung:
  - der spezifischen Wärme der Elektronen.
  - der magnetischen Suszeptibilität der Elektronen.
- Einfache Metalle: Alkalimetalle (1 Valenzelektron), Erdalkalimetalle (2 Valenzelektronen), Aluminium (3 Valenzelektronen), Gallium (3 Valenzelektronen), Indium (3 Valenzelektronen), Blei (4 Valenzelektronen)
- „Edelmetalle“: Kupfer, Silber, Gold
- Übergangsmetalle (z.B. Eisen, Kobalt, Nickel), Lanthanide, Aktinide

#### Energieniveaus und Zustandsdichte des Fermigas

Ein Elektron der Masse  $m$  befinde sich im Würfel mit Kantenlänge  $L$ . Die Schrödingergleichung lautet:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = E_{\vec{k}} \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) \quad (13.1)$$

Randbedingungen:

- a) Entweder verschwindet die Wellenfunktion außerhalb des Würfels, was zu stehenden Wellen führt,
- b) oder man hat periodische Randbedingungen: Das Elektronengas ist unendlich ausgedehnt, aber die Wellenfunktion wiederholt sich nach  $L$  in Richtung  $x, y$  und  $z$ .

$$\psi_{\vec{k}}(x + L, y, z) = \psi_{\vec{k}}(x, y, z) \quad \text{etc.} \quad (13.2)$$

Die laufenden Wellen sind:

$$\boxed{\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) \sim e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}} \quad (13.3)$$

Dabei sind  $k_x, k_y, k_z \in \{0, \pm \frac{2\pi}{L}, \pm \frac{4\pi}{L}, \dots\}$ .

- Quantenzahlen sind die Komponenten von  $\vec{k}$  und der Spin  $m_s = \pm \frac{1}{2}$ .  
Einsetzen in (13.1) liefert:

$$E_{\vec{k}} = \frac{\hbar^2}{2m} \vec{k}^2 = \frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) \quad (13.4)$$

Beachte:

$$\vec{p} \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = -i\hbar \vec{\nabla} \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \hbar \vec{k} \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) \quad (13.5)$$

Also ist die ebene Welle  $\psi_{\vec{k}}$  eine Eigenfunktion des Impulses  $\vec{p}$  mit Eigenwert  $\hbar \vec{k}$ .

- Teilchengeschwindigkeit im Zustand  $\vec{k}$ :

$$\vec{v} = \frac{\hbar \vec{k}}{m} \quad (13.6)$$

- Bei  $N$  Elektronen erfolgt die Besetzung der erlaubten Zustände nach der Fermi-Dirac-Verteilung (Pauli-Prinzip!).

$$f(E, T) = \frac{1}{e^{\frac{E-\mu}{k_B T}} + 1} \quad (13.7)$$

Dabei ist  $\mu$  das chemische Potential.

- Das chemische Potential  $\mu$  wird so gewählt, dass die Gesamtzahl der Teilchen gleich  $N$  ist.

TODO: Abb86

- Konvention: Für  $T = 0$  heißt  $E_F := \mu(T = 0)$  die Fermi-Energie  
Also liegen für  $T = 0$  die besetzten Zustände in der Fermi-Kugel mit Radius  $k_F$ .  $k_F$  heißt *Fermi-Wellenvektor*:

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m} k_F^2 \quad (13.8)$$

- Mit dem Volumen  $\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3$  eines Zustands im  $k$ -Raum folgt:

$$N = 2 \cdot \frac{\frac{4\pi}{3} k_F^3}{\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3} = \frac{V}{3\pi^2} k_F^3 \quad (13.9)$$

$$\begin{aligned} k_F &= \left( \frac{3\pi^2 N}{V} \right)^{\frac{1}{3}} \\ E_F &= \frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{3\pi^2 N}{V} \right)^{\frac{2}{3}} \\ v_F &= \frac{\hbar}{m} \left( \frac{3\pi^2 N}{V} \right)^{\frac{1}{3}} = \frac{\hbar k_F}{m} \end{aligned} \quad (13.10)$$

$v_F$  ist die Geschwindigkeit der Elektronen auf der Fermioberfläche.

$$N = \frac{V}{3\pi^2} \left( \frac{2m E_F}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (13.11)$$

$$D(E) = \frac{dN}{dE} = \frac{V}{2\pi^2} \cdot \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \sqrt{E} \quad (13.12)$$

TODO: Abb87; Zustandsdichte eines Fermi-Gases

– Aus (13.11) und (13.12) folgt:

$$D(E_F) = \frac{3}{2} \frac{N}{E_F} \quad (13.13)$$

## 13.2. Spezifische Wärme der Elektronen

– Gesamtenergie (innere Energie):

$$U = N \langle E \rangle = \int_0^\infty D(E) \cdot f(E, T) E dE \quad (13.14)$$

Dabei gilt:

$$N = \int_0^\infty D(E) \cdot f(E, T) dE = \text{konst.}$$

– Für tiefe Temperaturen ist  $\mu \approx E_F$ .

$$U = \frac{V}{2\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \int_0^\infty \frac{E^{\frac{3}{2}}}{e^{\frac{E-E_F}{k_B T} + 1}} dE \quad (13.15)$$

Dies ist analytisch nicht lösbar!

– Nähere:

$$\begin{aligned} U &= \int_0^\infty E f(E, T) D(E) dE = \\ &= \int_0^\infty (E - E_F) f(E, T) D(E) dE + \underbrace{\int_0^\infty E_F f(E, T) D(E) dE}_{=N \cdot E_F} \end{aligned} \quad (13.16)$$

$$C_V = \frac{\partial U(T, V)}{\partial T} = \int_0^\infty (E - E_F) D(E) \frac{\partial f(E, T)}{\partial T} dE \quad (13.17)$$

– Für  $k_B T \ll E_F$  ist  $\frac{\partial f}{\partial T} \neq 0$  nur für  $E \approx E_F$ .

$$C_V \underset{\substack{k_B T \ll E_F \\ \mu \approx E_F}}{\approx} D(E_F) \int_{-\infty}^\infty \frac{(E - E_F)^2}{k_B T^2} \cdot \frac{e^{\frac{E-E_F}{k_B T}}}{\left( e^{\frac{E-E_F}{k_B T}} + 1 \right)^2} dE \quad (13.18)$$

Substitution:

$$x := \frac{E - E_F}{k_B T} \quad dE := k_B T dx$$

$$C_V \approx D(E_F) k_B^2 T \underbrace{\int_{-\infty}^\infty x^2 \frac{e^x}{(e^x + 1)^2} dx}_{=\frac{\pi^2}{3}} = D(E_F) k_B^2 T \frac{\pi^2}{3} =$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{V}{6} \cdot k_B^2 T \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \sqrt{E_F} = \frac{V}{6} \cdot k_B^2 T \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \left( \frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{3\pi^2 N}{V} \right)^{\frac{2}{3}} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{1}{E_F} = \\
&= \frac{V}{6} \cdot k_B^2 T \cdot \left( \frac{3\pi^2 N}{V} \right) \cdot \frac{1}{E_F} \stackrel{E_F = k_B T_F}{=} \frac{\pi^2}{2} \cdot k_B N \cdot \frac{T}{T_F}
\end{aligned}$$

$$c_V^{\text{elektrisch}} = \frac{1}{\nu} \frac{\partial U(T, V)}{\partial T} = \frac{\pi^2}{2} N_A k_B \frac{T}{T_F} = \gamma T \quad (13.19)$$

– Insgesamt gilt:

$$c_V = c_V^{\text{Gitter}} + c_V^{\text{Elektronen}}$$

### 13.3. Elektrische Leitfähigkeit und Ohmsches Gesetz

– Betrachte Elektronen wie freie, klassische Teilchen (Drude-Modell):

$$\vec{p} = m \vec{v} = \hbar \vec{k} \quad (13.20)$$

$$\vec{F} = m \dot{\vec{v}} = \hbar \dot{\vec{k}} = -e \left( \vec{E} + \vec{v} \times \vec{B} \right) \quad (13.21)$$

–  $\vec{E}$ -Feld bewirkt gleichförmige Verschiebung der Fermi-Kugel. ( $\vec{B} = 0$ )  
 TODO: Abb88

$$\vec{k}(t) = \vec{k}(0) - \frac{e \vec{E} \cdot t}{\hbar} \quad (13.22)$$

– Kurze Zeit  $\tau$  nach dem Anlegen des Feldes bei  $t > 0$  gilt

$$\delta \vec{k} = -\frac{e \vec{E} \tau}{\hbar} \quad (13.23)$$

und es erfolgen Stöße der Elektronen untereinander, mit Verunreinigungen, Gitterfehlern und Phononen. Dies führt zu einer Verschiebung der Fermikugel als stationärem Zustand!

– Es gilt:

$$\vec{v} = \frac{\vec{p}}{m} = \frac{\hbar \delta \vec{k}}{m} = -\frac{e \vec{E} \tau}{m} \quad (13.24)$$

Stromdichte:

$$\vec{j} = -ne \vec{v} = \frac{ne^2 \tau}{m} \cdot \vec{E} = \sigma \vec{E} \quad (13.25)$$

Elektrische Leitfähigkeit:

$$\sigma = \frac{ne^2 \tau}{m} \quad (13.26)$$

– Beachte: Gleichung (13.26) folgt aus der klassischen Theorie (P. Drude) unter der Annahme, dass alle Elektronen an Streuprozessen teilnehmen und  $\tau$  die mittlere Stoßzeit ist.

- Eine Beschreibung durch ein Fermigas mit Streuprozessen ergibt:

$$\sigma = \frac{ne^2\tau(E_F)}{m} \quad (13.27)$$

Das heißt nur die Stoßzeit  $\tau(E_F)$  der Elektronen an der Fermioberfläche spielen eine Rolle.

- Die mittlere freie Weglänge  $l$  eines Leitungselektrons ist:

$$l = v_F \cdot \tau \quad (13.28)$$

(Nur Elektronen am Fermi-niveau tragen bei!)

- Beispiel Kupfer:

$$l_{\text{Cu}}(300 \text{ K}) = 3 \cdot 10^{-6} \text{ cm}$$

$$l_{\text{Cu}}(4 \text{ K}) = 3 \text{ mm}$$

In reinen Metallen können die mittleren freien Weglängen bei tiefen Temperaturen bis zu 10 cm betragen!

### 13.4. Bewegungen in Magnetfeldern, Hall-Effekt

- Drude-Ansatz: Newtonsche Bewegungsgleichung mit Reibungsterm

$$m\vec{v} + \underbrace{\frac{m\vec{v}}{\tau}}_{\substack{\text{Reibungsterm} \\ \text{modelliert Stöße}}} = -e(\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B}) \quad (13.29)$$

- Nehme ein statisches  $\vec{B}$ -Feld entlang der  $z$ -Achse an, also  $\vec{B} = (0, 0, B_z)$ . Bei einem stationären Zustand gilt  $\vec{v} = 0$ .

$$\begin{aligned} v_x &= -\frac{e\tau}{m}E_x - \frac{eB\tau}{m}v_y \\ v_y &= -\frac{e\tau}{m}E_y + \frac{eB\tau}{m}v_x \\ v_z &= -\frac{e\tau}{m}E_z \end{aligned} \quad (13.30)$$

- Hall-Effekt: Das elektrische Feld  $\vec{E}_H$ , *Hall-Feld* genannt, zeigt in Richtung  $\vec{j} \times \vec{B}$ .

**TODO: Abb89**

Annahme: Der Strom fließe in  $x$ -Richtung, d.h.  $v_y = 0$ . Aus (13.30) folgt:

$$v_x = -\frac{e\tau}{m}E_x \quad (13.31)$$

Mit (13.27) erhält man:

$$j_x = -env_x = \frac{ne^2\tau}{m}E_x \quad (13.32)$$

Die Hall-Konstante ist definiert als:

$$R_H = \frac{E_y}{j_x \cdot B_z} = \frac{v_x B}{-en v_x B} \quad (13.33)$$

$$\boxed{R_H = -\frac{1}{ne}} \quad (13.34)$$

Dies ist  $T$  unabhängig.  $R_H$  ist negativ für Elektronen. Die Messung von  $R_H$  ist eine wichtige Methode zur Bestimmung der Ladungsträgerkonzentration  $n$ .

## 13.5. Wärmeleitfähigkeit von Metallen

- Neben Phononen tragen auch freie Elektronen zur Wärmeleitfähigkeit  $\kappa$  bei.

$$\kappa = \frac{1}{3} c_V \bar{v} \Lambda$$

$\bar{v}$ : mittlere Teilchengeschwindigkeit

$\Lambda$ : mittlere freie Weglänge

- Für ein Fermigas ist  $\bar{v} = v_F$  und  $E_F = \frac{m}{2} v_F^2$ , sowie:

$$c_V = c_V^{\text{elektrisch}} = \frac{\pi^2}{2} \frac{N_A k_B^2}{E_F} \cdot T$$

$$\kappa^{\text{elektrisch}} = \frac{1}{3} c_V^{\text{elektrisch}} \cdot v_F \cdot \Lambda = \frac{\pi^2 N_A k_B^2 \tau}{3m} \cdot T \quad (13.35)$$

- Bei Raumtemperatur ist  $\frac{\kappa_{\text{Metall}}}{\kappa_{\text{Isolator}}} \approx 10 \dots 100$ .

## 13.6. Elektronen im periodischen Potential

- Berücksichtige das periodische Potentials der Gitterionen.
- Es entstehen *Energielücken*, diese trennen *Bänder*.

### 13.6.1. Modell des fast freien Elektrons

Füge dem Modell des freien Elektrons die Bragg-Reflexion hinzu, die die schwache Wechselwirkung mit dem Gitterpotential berücksichtigt.

Für einen linearen eindimensionalen Kristall mit Gitterkonstante  $a$  führt die Bragg-Bedingung

$$\left( \vec{k} + \vec{G} \right)^2 = \vec{k}^2$$

wegen  $G_n = n \cdot \frac{2\pi}{a}$  mit  $n \in \mathbb{Z} \setminus \{0\}$  auf:

$$k = \pm \frac{G}{2} = \pm n \frac{\pi}{a} \quad (13.36)$$

Die erste Reflexion, das heißt die erste Energielücke, ist bei der Grenze der 1. Brillouin-Zone:

$$k = \pm \frac{\pi}{a}$$

Reflexion bei  $k = \pm \frac{\pi}{a}$  tritt auf, weil dann die von einem Atom des Gitters reflektierte Welle konstruktiv (Phasenunterschied  $2\pi$ ) mit der vom nächsten Nachbaratom reflektierten Welle interferiert.

Die Wellenfunktion für freie Elektronen ist proportional zu  $e^{ikx}$  und hier ist  $k = \pm \frac{\pi}{a}$ . Dies ergibt stehende Wellen:

$$\psi_{(+)} = e^{i\frac{\pi}{a}x} + e^{-i\frac{\pi}{a}x} \quad \psi_{(-)} = e^{i\frac{\pi}{a}x} - e^{-i\frac{\pi}{a}x} \quad (13.37)$$

Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte:

$$\varrho_{(+)} = |\psi_{(+)}|^2 \sim \cos^2\left(\frac{\pi}{a}x\right) \quad \varrho_{(-)} = |\psi_{(-)}|^2 \sim \sin^2\left(\frac{\pi}{a}x\right) \quad (13.38)$$

TODO: Bild Plot  $\varrho_{(+)}$ ,  $\varrho_{(-)}$  über periodischem Potential

$\varrho_{(+)}$  ( $\varrho_{(-)}$ ) führt zu Erniedrigung (Erhöhung) der potentiellen Energie des Elektrons (im Vergleich zur laufenden Welle).

TODO: Abb90

- Die Energielücke ist eine Folge der Gitterperiodizität.
- Je kleiner  $a$  ist, desto größer ist die Energielücke.
- Die Energielücke kann für verschiedene Richtungen im Kristall unterschiedlich sein!

### 13.6.2. Ausgedehntes und reduziertes Zonenschema

TODO: Bilder von Folie

Bei  $N$  Atomen im Kristall erhält man  $N$  erlaubte Energiewerte pro Band aufgrund der periodischen Randbedingungen. Maximal  $2N$  Elektronen passen in ein Band (Spin!).

#### Bemerkungen

- Einfache Metalle mit einem Valenzelektron: Es gibt  $N$  Elektronen und daher ist das Leitungsband zur Hälfte besetzt. Die Elektronen können kinetische Energie aufnehmen und ein Stromfluss kann entstehen.

TODO: Abb91

- Einfache Metalle mit 2 Valenzelektronen: Das Valenzband ist mit  $2N$  Elektronen vollständig gefüllt, *aber* das Valenzband überlappt mit dem Leitungsband.

TODO: Abb92

- Ist das Valenzband vollständig besetzt und trennt eine Energielücke das Valenzband vom Leitungsband, so erhält man einen Isolator oder einen Halbleiter.

TODO: Abb93

Isolatoren oder Halbleiter müssen eine *gerade* Anzahl an Valenzelektronen haben.

#### Fermifläche



Die Fermifläche ist Fläche konstanter Energie  $E_F$  (Fermienergie) im  $\vec{k}$ -Raum.

Im Modell freier Elektronen ist die Fermifläche eine Kugel im  $\vec{k}$ -Raum. Bei nicht einfachen Metallen kann die Fermifläche erheblich von der Kugelform abweichen (Bandstruktur).

### 13.6.3. Bloch-Funktionen, Bloch-Theorem

Felix Bloch: Die Lösung der Schrödinger-Gleichung für ein periodisches Potential haben spezielle Form:

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = u_{\vec{k}}(\vec{r}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \quad (13.39)$$

$$u_{\vec{k}}(\vec{r}) = u_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{T}) \quad (13.40)$$

Das heißt eine ebene Welle ist mit einer gitterperiodischen Funktion moduliert.

**TODO: Bild Bloch-Funktionen**

### 13.6.4. Wellengleichung eines Elektrons in einem periodischen Potential

Gitterperiodisches Potential in einer Dimension:

$$U(x) = \sum_G U_G e^{iGx} \quad (13.41)$$

$U(x)$  soll eine reelle Funktion sein und der konstante Term ist egal, man kann also schreiben:

$$U(x) = \sum_{G>0} U_G (e^{iGx} + e^{-iGx}) = 2 \sum_{G>0} U_G \cos(Gx) \quad (13.42)$$

### Schrödinger-Gleichung in Ein-Elektron-Näherung

$$H\psi = E\psi$$

Für ein Elektron gilt:

$$\left( \frac{p^2}{2m} + \sum_G U_G e^{iGx} \right) \psi(x) = E\psi(x) \quad (13.43)$$

$U(x)$  repräsentiert das Potential der Ionenrümpfe und das Potential der übrigen Valenzelektronen. Die Wellenfunktion sei:

$$\psi(x) = \sum_k c(k) e^{ikx} \quad (13.44)$$

Die durch die periodischen Randbedingungen erlaubte Werte für  $k$  mit  $n \in \mathbb{Z}$  sind:

$$k = n \cdot \frac{2\pi}{L}$$

Einsetzen und Vergleichen der Koeffizienten liefert für alle  $k$  die *Hauptgleichung*:

$$\left( \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - E \right) c(k) + \sum_G U_G c(k - G) = 0 \quad (13.45)$$

Dies ist ein System von algebraischen Gleichungen.

Finde eine Näherungslösung nahe der Zonengrenze:

$$k = \pm \frac{\pi}{a} = \frac{G}{2}$$

Betrachte nur  $G = \pm \frac{2\pi}{a}$ .

$$U_{\pm \frac{2\pi}{a}} =: U$$

Berücksichtige nur folgende Koeffizienten:

$$c\left(\frac{G}{2}\right) \rightarrow c\left(\frac{\pi}{a}\right), \quad c\left(-\frac{\pi}{a}\right)$$

Die Gleichung (13.45) reduziert sich zu zwei Gleichungen:

$$\begin{aligned} (\lambda - E) c\left(\frac{\pi}{a}\right) + U c\left(-\frac{\pi}{a}\right) &= 0 \\ (\lambda - E) c\left(-\frac{\pi}{a}\right) + U c\left(\frac{\pi}{a}\right) &= 0 \end{aligned} \quad (13.46)$$

Dabei ist:

$$\lambda = \frac{\hbar^2}{2m} \left( \pm \frac{\pi}{a} \right)^2$$

Dies führt auf:

$$E = \lambda \pm U = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\pi^2}{a^2} \pm U \quad (13.47)$$

Für ein freies Elektron ist  $E = \lambda$ . Dies ergibt die Energielücke  $2U$ . Die Wellenfunktion ist:

$$\psi(x) = e^{i\frac{\pi}{a}x} \pm e^{-i\frac{\pi}{a}x}$$

TODO: Abb94

### 13.6.5. Modell des leeren Gitters

Modelliere die Gitterperiodizität, aber mit  $U \rightarrow 0$ . Es bleibt die Bragg-Bedingung:

$$\left( \vec{k} + \vec{G} \right)^2 = \vec{k}^2$$

Für ein freies Elektron mit Bragg-Bedingung und  $\vec{k}$  aus der 1. Brillouin-Zone gilt:

$$E_{hkl}(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m} \left( \vec{k} + \vec{G}_{hkl} \right)^2 \quad (13.48)$$

**Beispiel: Elektron im fcc Gitter (z.B. Cu)**

Die reziproken Basisvektoren sind:

$$\vec{A} = \frac{2\pi}{a} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ -1 \end{pmatrix} \quad \vec{B} = \frac{2\pi}{a} \begin{pmatrix} -1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix} \quad \vec{C} = \frac{2\pi}{a} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \\ 1 \end{pmatrix}$$

$$\vec{G}_{hkl} = h\vec{A} + k\vec{B} + l\vec{C} = \frac{2\pi}{a} \begin{pmatrix} h - k + l \\ h + k - l \\ -h + k + l \end{pmatrix}$$

$[100]$  ist die  $\Gamma X$ -Richtung, also mit  $x \in [0, 1]$  gilt:

$$\vec{k} = \frac{2\pi}{a} \begin{pmatrix} x \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

Verwende folgende Abkürzung:

$$E_0 = \frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{2\pi}{a} \right)^2$$

Die Energie ist allgemein

$$E_{hkl} = \frac{\hbar^2}{2m} \left( (k_x + G_x)^2 + (k_y + G_y)^2 + (k_z + G_z)^2 \right)$$

und speziell in  $\Gamma X$ -Richtung mit  $x \in [0, 1]$ :

$$E_{hkl}(\Gamma X) = E_0 \left( (x + h - k + l)^2 + (h + k - l)^2 + (-h + k + l)^2 \right)$$

$x = 0$  ist  $\Gamma$ -Punkt und  $x = 1$  ist  $X$ -Punkt.

TODO: Abb95

# 14 Halbleiter

TODO: Abb Folie 7. Halbleiter

Bei Halbleitern ist die Gap-Energie typischerweise kleiner als 6 eV. Ist es größer, so handelt es sich um einen Isolator.

- $E_{\text{Gap}} = 0$ : Leiter
- $0 < E_{\text{Gap}} < 6 \text{ eV}$ : Halbleiter; Reine Halbleiter sind bei  $T = 0 \text{ K}$  isolierend.
- $E_{\text{Gap}} > 6 \text{ eV}$ : Isolator

*Elementhalbleiter* sind beispielsweise Si oder Ge (IV. Hauptgruppe). Diamant C ist wegen  $E_{\text{Gap}} \approx 9 \text{ eV} > 6 \text{ eV}$  kein Halbleiter. Beispiele für *Verbindungshalbleiter* sind:

- GaAs, InAs, GaSb, InP, GaP (III-V-Halbleiter)
- CdSe, ZnS, CdTe, ZnSe (II-VI-Halbleiter)

Si und Ge haben Diamantstruktur: fcc-Gitter mit 2-atomiger Basis

$$(0, 0, 0) \quad \left( \frac{a}{4}, \frac{a}{4}, \frac{a}{4} \right)$$

Si                      Si

Die meisten III-V-Halbleiter liegen in Zinkblendestruktur vor: fcc-Gitter mit 2-atomiger Basis

$$(0, 0, 0) \quad \left( \frac{a}{4}, \frac{a}{4}, \frac{a}{4} \right)$$

Ga                      As

## 14.1. Die Bandlücke

Die *Bandlücke* ist der energetisch kleinste Abstand zwischen Valenz- und Leitungsband. Man unterscheidet *direkte* und *indirekte* Bandlücken. (Details kommen später.)

- GaAs: direkte Bandlücke ( $E_{\text{Gap}} = 1,42 \text{ eV}$  bei  $T = 300 \text{ K}$ )  
 TODO: Abb96
- Si: indirekte Bandlücke ( $E_{\text{Gap}} = 1,12 \text{ eV}$  bei  $T = 300 \text{ K}$ )  
 TODO: Abb97

$$800 \text{ nm} \hat{=} 1,55 \text{ eV}$$

$$400 \text{ nm} \hat{=} 3,1 \text{ eV}$$

$$\lambda [\text{nm}] = \frac{1240}{E [\text{eV}]}$$

## Direkte und indirekte optische Übergänge

- Die Lichtwellenlänge  $\lambda_{\text{opt}} \gg a$  ist sehr viel größer als die Gitterkonstante  $a$ .

$$\frac{2\pi}{\lambda_{\text{opt}}} \approx 10^7 \frac{1}{\text{m}} \ll \frac{2\pi}{a} \approx 10^{18} \frac{1}{\text{m}}$$

Der Photonenimpuls ist also vernachlässigbar gegenüber der Ausdehnung der Brillouin-Zone. Optische Übergänge verbinden also Zustände, die in der Bandstruktur (nahezu) vertikal übereinander liegen. Man spricht von vertikalen Übergängen.

- Direkter Halbleiter:  
[TODO: Abb98](#)
- Indirekter Halbleiter:  
[TODO: Abb99](#)
- Berechnung der optischen Absorption mittels Störungstheorie.

$$\alpha(\omega) \sim \text{kombinierte Zustandsdichte } D^*(\omega)$$

Übergangswahrscheinlichkeiten sind an den Bandextrema besonders groß (van Hove-Singularitäten).

[TODO: Abb100, Abb101](#)

## 14.2. Elektronen und Löcher

Ein *Loch* ist ein unbesetzter Zustand in einem ansonsten besetzten Band (im Normalfall im Valenzband des Halbleiters). Es trägt die Ladung  $+e$ , hat den Wellenvektor

$$\vec{k}_h = -\vec{k}_e \quad (14.1)$$

und die Energie:

$$E_h(\vec{k}_h) = -E_e(\vec{k}_e) \quad (14.2)$$

Dabei wird der Energienullpunkt an die Valenzband-Oberkante gesetzt.

[TODO: Abb102](#)

Impulserhaltung:

$$0 \approx k_{\text{Photon}} = k_e + k_h$$

$$k_h \approx -k_e$$

Die Dynamik eines Lochs wird durch Bildung eines *Lochbandes* (Inversion des Valenzbandes am Energienullpunkt) simuliert.

[TODO: Abb103](#)

### 14.3. Die effektive Masse

- Betrachte die Gruppengeschwindigkeit eines Teilchens, das heißt die Ausbreitungsgeschwindigkeit seines Wellenpakets:

$$v_g = \frac{d\omega}{dk} = \frac{1}{\hbar} \frac{dE}{dk} \quad (14.3)$$

- Bewegungsgleichung:

$$\frac{dv_g}{dt} = \frac{1}{\hbar} \frac{d^2 E}{dk^2} \cdot \frac{dk}{dt}$$

Mit

$$F = \frac{dp}{dt} = \hbar \frac{dk}{dt}$$

folgt:

$$\frac{dv_g}{dt} = \underbrace{\frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2 E}{dk^2}}_{=:\frac{1}{m^*}} \cdot F$$

- *Effektive Masse:*

$$\boxed{\frac{1}{m^*} := \frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2 E}{dk^2}} \quad (14.4)$$

Für eine parabolische Bandstruktur, das heißt  $E(k) = ak^2$ , folgt  $a = \frac{\hbar^2}{2m^*}$  und  $m^*$  ist konstant, sonst hängt  $m^*$  von  $k$  ab. Im Allgemeinen ist  $m^*$  richtungsabhängig, das heißt ein Tensor:

$$\boxed{\left( \frac{1}{m^*} \right)_{\mu\nu} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2 E}{dk_\mu dk_\nu}} \quad (14.5)$$

Anmerkung: Für die meisten Metalle ist  $m^* \approx m_0$ , das heißt die Wechselwirkung mit dem Gitter ist schwach. Für Halbleiter gilt im Allgemeinen  $m^* < m_0$ , das heißt die Bandstruktureffekte sind wichtig.

- Einfache Vorstellung zur Bildung der Bandstruktur im Halbleiter:  
 $s$ - und  $p$ -Orbitale benachbarter Atome überlappen und bilden wie im Wasserstoffmolekül bindende und anti-bindende Molekülorbitale. Hier haben wir aber  $N$  Atome, weswegen sich die Orbitale zu Bändern verbreitern.

**TODO: Abb104**

Beispiel: In Si gibt es 2 Si-Atome je Einheitszelle 8 Elektronen. Dies gibt einen Halbleiter. GaAs: 1 Ga und 1 As-Atom geben ebenfalls 8 Elektronen pro Einheitszelle. Dies gibt einen Halbleiter.

- *Genauere Betrachtung der Bandkanten:*

- a) Halbleiter mit direkter Bandlücke bei  $\vec{k} = 0$  (zum Beispiel GaAs, InAs, InP, ...).

**TODO: Abb105 (CB: conduction band)**

Leitungsband besteht aus antibindenden  $s$ -Orbitalen:

$$E_{cb} = E_G + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e^*}$$

$$l = 0 \qquad s = \frac{1}{2}$$

$$\vec{j} \stackrel{\text{Russel-}}{\underset{\text{Saunders}}{=}} \vec{L} + \vec{S} \qquad j = |l \pm s| = \frac{1}{2}$$

Valenzband besteht aus bindenden  $p$ -Orbitalen.

$$l = 1 \qquad s = \frac{1}{2}$$

$$\vec{j} \stackrel{\text{Russel-}}{\underset{\text{Saunders}}{=}} \vec{L} + \vec{S} \qquad j = |l \pm s| \in \left\{ \frac{1}{2}, \frac{3}{2} \right\}$$

heavy hole:

$$E_{hh} = -\frac{\hbar^2 k^2}{2m_{hh}^*}$$

light hole:

$$E_{lh} = -\frac{\hbar^2 k^2}{2m_{lh}^*}$$

split off band:

$$E_{so} = -\Delta - \frac{\hbar^2 k^2}{2m_{so}^*}$$

Um  $\vec{k} = 0$  können die Bänder parabolisch genähert werden! Dies bedeutet eine konstante effektive Masse der Elektronen bei  $k = 0$ . Für GaAs ist  $m_e^*(k=0) \approx 0,07 \cdot m_e$ .

Die Fläche konstanter Energie ist:

TODO: Abb106

b) Silizium (indirekter Halbleiter):

TODO: Bandstruktur siehe Folie (in Plot mit 2 Pseudo-Potentialen gerechnet)

Spin orbit coupling: Das Band ist wegen der schwachen Spin-Bahn-Wechselwirkung um  $\Delta = 44 \text{ meV}$  verschoben.

Silizium hat 6 äquivalente Leitungsbandminima in den  $\vec{k}$ -Richtungen  $[100]$ ,  $[010]$ ,  $[001]$ ,  $[\bar{1}00]$ ,  $[0\bar{1}0]$  und  $[00\bar{1}]$  nahe dem  $X$ -Punkt.

- Die effektive Masse ist stark anisotrop und die Flächen konstanter Energie sind daher keine Kugeln, sondern Ellipsoide!
- Germanium hat 6 äquivalente Leitungsbandminima in Richtung  $[111]$  und äquivalente Richtungen (am  $L$ -Punkt).

## 14.4. Eigenleitung

Freie Ladungsträger entstehen nur aufgrund thermischer Anregung. Deshalb ist die Zahl der Elektronen gleich der Zahl der Löcher! Behandlung von Elektronen und Löchern jeweils als freie Teilchen.

TODO: Abb107; Node1:  $D_e(E_e) \sim \sqrt{E_e - E_{\text{Gap}}}$ ; blau:  $D_h(E_h) \sim \sqrt{E_h}$

**Ladungsträgerkonzentration bei Eigenleitung**

- Elektronen im Leitungsband:  $E - \mu \gg k_B T$

$$f_e = \frac{1}{e^{\frac{E-\mu}{k_B T}} + 1} \approx e^{\frac{\mu-E}{k_B T}} \quad (14.6)$$

Zustandsdichte (siehe (13.12)) pro Volumen:

$$D_e(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left( \frac{2m_e}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \sqrt{E - E_{\text{gap}}} \quad (14.7)$$

Elektronendichte im Leitungsband:

$$\begin{aligned} n &= \int_{E_{\text{gap}}}^{\infty} D_e(E) f_e(E, T) dE = \\ &= \frac{1}{2\pi^2} \left( \frac{2m_e^*}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} e^{\frac{\mu}{k_B T}} \int_{E_{\text{gap}}}^{\infty} \sqrt{E - E_{\text{gap}}} e^{\frac{-E}{k_B T}} dE = \\ &= 2 \left( \frac{m_e^* k_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} e^{\frac{\mu - E_{\text{gap}}}{k_B T}} \end{aligned} \quad (14.8)$$

- Löcher sind fehlende Elektronen, das heißt es gilt:

$$f_h = 1 - f_e = 1 - \frac{1}{e^{\frac{E-\mu}{k_B T}} + 1} \approx e^{\frac{E-\mu}{k_B T}} \quad (14.9)$$

Lochdichte im Valenzband:

$$p = 2 \left( \frac{m_h^* k_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{\mu}{k_B T}} \quad (14.10)$$

- Beachte:

$$\boxed{np = 4 \left( \frac{k_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^3 (m_e^* m_h^*)^{\frac{3}{2}} e^{\frac{-E_{\text{gap}}}{k_B T}}} \quad (14.11)$$

Dies ist unabhängig von  $\mu$ ! (Massenwirkungsgesetz)

- Bei Eigenleitung gilt  $n = p$ :

$$n = p = 2 \left( \frac{k_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^3 (m_e^* m_h^*)^{\frac{3}{2}} e^{\frac{-E_{\text{gap}}}{k_B T}} \quad (14.12)$$

- Setze (14.8) gleich (14.10) und erhalte:

$$e^{\frac{2\mu}{k_B T}} = \left( \frac{m_h^*}{m_e^*} \right)^{\frac{3}{2}} e^{\frac{E_{\text{gap}}}{k_B T}}$$

$$\boxed{\mu = \frac{E_{\text{gap}}}{2} + \frac{3}{4} k_B T \ln \left( \frac{m_h^*}{m_e^*} \right)} \quad (14.13)$$



$T = 0$ : Die Fermienergie liegt in der Bandlückenmitte:

$$\mu = E_F = \frac{E_{\text{gap}}}{2}$$

$T > 0$ : Falls  $m_e^* = m_h^*$  gilt, folgt  $\mu = \frac{E_{\text{gap}}}{2}$ , was nicht von  $T$  abhängt.

Falls  $m_e^* \neq m_h^*$  gilt, ist  $\mu$  temperaturabhängig.

In der Halbleiterphysik wird das chemische Potential  $\mu$  oft auch als Fermienergie bezeichnet, selbst für  $T > 0$ .

- Elektrische Leitfähigkeit bei Eigenleitung: Driftgeschwindigkeit (vergleiche (13.24)).

$$\|\vec{v}_D\| = \frac{e\tau}{m} \|\vec{E}\|$$

Die Beweglichkeit wird definiert als:

$$\mu_b = \frac{e\tau}{m^*}$$

In intrinsischen Halbleiter stoßen Elektronen und Löcher hauptsächlich mit *Phononen*.

$$\mu_{b,e} = \frac{e\tau_e}{m_e^*} \qquad \mu_{b,h} = \frac{e\tau_h}{m_h^*}$$

Elektrische Leitfähigkeit:

$$\sigma = ne\mu_{b,e} + pe\mu_{b,n}$$

$$\vec{j} = \sigma \vec{E}$$

## 14.5. Störstellenleitung

Durch *Dotieren*, also durch den gezielten Einbau von Fremdatomen, kann man die Leitfähigkeit verändern.

- *n*-Dotierung: Ein Donator hat *ein* Valenzelektron *mehr* als Kristallatom.

**TODO: Abb108, 109**

Durch Ionisierung kann das Donatoratom ein Elektron in das Leitungsband (conduction band, CB) abgeben. Dadurch erhält man ein freies Elektron im Leitungsband.

- *p*-Dotierung:

**TODO: Abb110, Abb111**

Durch Ionisierung nimmt der Akzeptor ein Elektron aus dem Valenzband auf und man erhält ein freies Loch im Valenzband!

- Störstellenleitung: Die elektrische Leitfähigkeit wird durch die Dotierung eingebrachter Ladungsträger dominiert.

- Beschreibung eines Donators analog zum Bohrschen Atommodell: Elektron am Donator ist in etwa ein Wasserstoffatom mit dielektrischer Umgebung  $\epsilon_r$  und effektiver Elektronenmasse  $m^*$ .

Bohrradius:

$$a^* = 0,052 \text{ nm} \cdot \frac{\epsilon_r m_0}{m_*} \approx 10,5 \text{ nm} \quad (\text{für GaAs})$$

Ionisierungsenergie:

$$E_I = 13,6 \text{ eV} \cdot \frac{m^*}{m_0 \varepsilon^2} \approx 0,0054 \text{ eV} \quad (\text{für GaAs})$$

Generell ist  $E_I \approx \text{meV}$  und  $k_B T = 25 \text{ meV}$  bei Raumtemperatur. Also sind praktisch alle Donatoren und Akzeptoren ionisiert. Daher hat man freie Ladungsträger im Leitungsband beziehungsweise Valenzband.

- Zusätzlich findet eine thermische Anregung von Elektronen aus dem Valenzband ins Leitungsband statt.
- Unterscheidung:
  - a) nicht entartete Halbleiter: Für  $T \rightarrow 0$  sind die Donatoren (Akzeptoren) nicht ionisiert und man hat keine freien Ladungsträger.
  - b) entartete Halbleiter: Dotierung ist so groß, dass die Abschirmung und Coulombabstoßung ausreichen, um Elektronen (Löcher) ins Leitungsband (Valenzband) anzuheben. Selbst für  $T = 0$  hat man freie Elektronen Löcher.
- Temperaturabhängigkeit der Elektronenkonzentration:  
 TODO: siehe Folien  
 TODO: Abb112
- Lage des chemischen Potentials in GaAs als Funktion der Temperatur:  
 TODO: siehe Folien

## 14.6. Exzitonen

Betrachte einen intrinsischen Halbleiter:

TODO: Abb113

Erzeuge ein Elektron-Loch-Paar durch Absorption eines Photons hinreichender Energie.

Die Coulomb-Wechselwirkung verbindet dieses Paar zu einem Exziton.

Ein *Exziton* ist ein gebundener Zustand von Elektron und Loch (analog zum Wasserstoffatom) aufgrund der Coulomb-Wechselwirkung.

- i) Frenkel-Exziton: Elektron und Loch sind in einer Einheitszelle lokalisiert. Die Bindungsenergie ist groß, zum Beispiel in ionischen Kristallen und Isolatoren.
- ii) Wannier-Mott-Exziton: Die Bindung ist schwache und die Dielektrizitätskonstante groß. Dies gibt es bei vielen Halbleitern.

Betrachte die Relativbewegung von Elektron und Loch analog zum Wasserstoffatom:

$$E_r(n) = \underbrace{E_r(\infty)}_{\text{hier: } E_{\text{Gap}}} - \frac{E_{\text{Ry}}^*}{n^2} \quad (14.14)$$

Hierbei ist:

$$E_{\text{Ry}}^* = 13,6 \text{ eV} \cdot \left( \frac{\mu}{m_0 \varepsilon^2} \right) \qquad \frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*}$$

Gesamtenergie:

$$E = E_{\text{Gap}} - \underbrace{\frac{E_{\text{Ry}}}{n^2}}_{\text{Bindungsenergie}} + \underbrace{\frac{\hbar^2 k^2}{2M}}_{\text{Schwerpunktsenergie}} \quad (14.15)$$

$$\begin{aligned} \vec{k} &= \vec{k}_e + \vec{k}_n && \text{Schwerpunktsimpuls} \\ M &= m_e^* + m_n^* && \text{Gesamtmasse} \end{aligned}$$

TODO: Abb114; Nur die eingekreisten Exzitonen können strahlend rekombinieren.

Wegen der Impulserhaltung ist  $\vec{k}_{\text{Photon}} = \vec{k} \approx 0$ .

HL	$E_{\text{Ry}}^*$ in meV	$a_0^*$ in Å
GaAs	4,9	112
InP	5,1	113
CaTe	11	12,2
ZnTe	13	11,5
ZnSe	19,9	10,7

Das Absorptionsspektrum ist durch Exzitonen modifiziert (bei tiefen Temperaturen).

TODO: Abb115

Falls  $k_B T > E_{\text{Ry}}^*$  ist, wird das Exziton thermisch ionisiert in ein freies Elektron-Loch-Paar.

# 15 Dielektrische und optische Eigenschaften von Festkörpern

## 15.1. Die dielektrische Funktion

- Wiederholung Elektrodynamik: Beschreibung elektromagnetischer Wechselwirkung mit Materie durch die Maxwell-Gleichung und Materialgleichungen:

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} = \epsilon \epsilon_0 \vec{E} \quad \text{elektrische Flussdichte} \quad (15.1)$$

$$\vec{P} = \epsilon_0 (\epsilon - 1) \vec{E} \quad \text{Polarisation} \quad (15.2)$$

$\epsilon$  beschreibt den Einfluss des Mediums. Nehme zur Einfachheit  $\mu = 1$  an. Im Vakuum gilt  $\epsilon = 1$ . In allgemeiner Materie ist

$$\epsilon = \epsilon(\omega, \vec{q}) \quad (15.3)$$

ein Tensor, der von (Kreis-)Frequenz  $\omega$  und Wellenvektor  $\vec{q}$  der elektromagnetischen Strahlung abhängt.

- Beachte:
  - $\epsilon(0, \vec{q})$  ist die elektrostatische Abschirmung der Elektron-Elektron- und der Elektron-Gitter-Wechselwirkung.
  - $\epsilon_L(\omega, 0)$  beschreibt kollektive longitudinale Anregung des Fermisees (Plasmonen) oder des Gitters (LO-Phononen). Bei Frequenzen der longitudinalen Anregung gilt:

$$\boxed{\epsilon(\omega, 0) = 0} \quad (15.4)$$

Begründung:

$$\begin{aligned} \vec{\nabla} \cdot \vec{D} &= \rho = 0 \\ \Rightarrow \quad \epsilon(\omega) \frac{\vec{\nabla} \cdot \vec{P}}{(\epsilon(\omega) - 1)} &= 0 \end{aligned}$$

Für eine longitudinale Welle, zum Beispiel  $\vec{P} = \vec{P}_{x_0} e^{ikx - i\omega t}$ , gilt  $\vec{\nabla} \cdot \vec{P} \neq 0$  und somit muss  $\epsilon(\omega) \stackrel{!}{=} 0$  gelten.

- Isolatoren:  $\epsilon$  wird durch Phononen bestimmt. Daher ist die frequenzabhängige Antwort von  $\epsilon$  im Bereich der Phononenfrequenz, also Infrarot oder fernes Infrarot.
- Metalle:  $\epsilon$  wird durch freie Elektronen bestimmt. Die Frequenzabhängigkeit ist im Bereich der Plasmafrequenz der freien Elektronen. (sichtbares Licht bis ultraviolette Strahlung)

## 15.2. Dielektrische Funktion eines freien Elektronengases

*Plasma* ist ein ladungsneutrales Gas aus geladenen Teilchen.

Hier betrachten wir den positiven Hintergrund des Ionengitters und negativ geladene freie Elektronen für  $\lambda \rightarrow \infty$ , das heißt  $\varepsilon(\omega, \vec{q} \approx 0) = \varepsilon(\omega)$ . Elektronen im elektrischen Wechselfeld  $E(\omega)$  erfüllen diese Bewegungsgleichung:

$$m \cdot \frac{d^2 x}{dt^2} = -eE$$

$x$  und  $E$  haben die gleiche Zeitabhängigkeit proportional zu  $e^{-i\omega t}$ , womit folgt:

$$\begin{aligned} -\omega^2 m \cdot x &= -eE \\ x &= \frac{eE}{m\omega^2} \end{aligned}$$

– Die *Polarisation* ist das induzierte Dipolmoment pro Volumeneinheit.

$$P = -nex = -\frac{ne^2}{m\omega^2} E$$

$$\boxed{\varepsilon(\omega) = 1 + \frac{P(\omega)}{\varepsilon_0 E(\omega)} = 1 - \frac{ne^2}{\varepsilon_0 m \omega^2} = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}} \quad (15.5)$$

Die *Plasmafrequenz* ergibt sich zu:

$$\boxed{\omega_p = \sqrt{\frac{ne^2}{\varepsilon_0 m}}} \quad (15.6)$$

$$\begin{aligned} 0 &\stackrel{!}{=} \varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \\ \Leftrightarrow \quad \omega &= \omega_p \end{aligned}$$

- Nach (15.5) kann  $\varepsilon(\omega)$  auch negativ sein. Bedeutung?
- Aus der Wellengleichung für elektromagnetische Felder folgt, dass  $E$  und  $B$  proportional zu  $e^{i(kx - \omega t)}$  sind, das heißt propagierende Wellen mit Phasengeschwindigkeit:

$$c = \frac{c_0}{n}$$

( $c_0$ : Vakuumlichtgeschwindigkeit,  $n = \sqrt{\varepsilon\mu}$ : Brechungsindex)

$$\begin{aligned} \lambda &= \frac{\lambda_0}{n} \\ k &= \frac{2\pi}{\lambda} = n \cdot \frac{2\pi}{\lambda_0} \end{aligned}$$

Für  $\varepsilon > 0$  ist  $n$  reell und somit  $e^{i(kx - \omega t)}$  eine ebene Welle.

Für  $\varepsilon < 0$  ist  $n$  imaginär und somit  $e^{i(kx - \omega t)} = e^{-|k|x - i\omega t}$  eine exponentiell gedämpfte Welle (evaneszente Welle).

**TODO: Abb116; Im Dämpfungsgebiet: elektromagnetische Welle wird von der Oberfläche total reflektiert.**

- In realen Festkörpern (Metallen) liefern die positiv geladene Ionen des Gitters den Hintergrund  $\varepsilon(\infty)$ . Ersetze  $m$  durch die effektive Masse  $m^*$  und erhalte:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon(\infty) - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}$$

Aus

$$\varepsilon(\omega) \stackrel{!}{=} 0$$

ergibt sich:

$$\omega^2 = \tilde{\omega}_p^2 = \frac{\omega_p^2}{\varepsilon(\infty)} = \frac{ne^2}{\varepsilon_0 \varepsilon(\infty) m^*} \quad (15.7)$$

Dies ist die Plasmafrequenz von Metallelektronen. Für Metalle liegt  $\tilde{\omega}_p$  im UV-Spektralbereich. Sichtbares Licht wird also reflektiert, weshalb alle Metalle nahezu gleich aussehen.

TODO: Abb117

Mit  $n = n_R + i\kappa$ :

$$R = \frac{|n_R - 1|^2 + \kappa^2}{|n_R + 1|^2 + \kappa^2}$$

Falls  $n$  imaginär ist, folgt  $R = 1$ .

### 15.3. Dielektrische Funktion eines Ionenkristalls

- $\varepsilon(\omega)$  wird durch die Polarisierbarkeit des Gitters (Phononen) bestimmt.

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon(\infty) \cdot \frac{\omega_{LO}^2 - \omega^2}{\omega_{TO}^2 - \omega^2} \quad (15.8)$$

Dies ist die dielektrische Funktion eines Ionengitters.

- $\varepsilon(\omega)$  hat eine Nullstelle bei  $\omega_{LO}$  und einen Pol bei  $\omega_{TO}$ .

TODO: Abb118

$\varepsilon(0)$  ist die *statische Dielektrizitätskonstante* und  $\varepsilon(\infty)$  die *optische Dielektrizitätskonstante*.

- Es gilt die *Lydane-Sachs-Teller-Relation*:

$$\frac{\varepsilon(0)}{\varepsilon(\infty)} = \frac{\omega_{LO}^2}{\omega_{TO}^2} \quad (15.9)$$

TODO: Abb119

## 16 Supraleitung

Mit *Supraleitung* bezeichnet man das Verschwinden des elektrischen Restwiderstandes unterhalb einer kritischen Temperatur  $T_c$ .

Die Entdeckung erfolgte 1911 durch Kammerlingh-Onnes an Quecksilber. (Nobelpreis 1913)  
 Viele Metalle sind *Konventionelle Supraleiter*:

Elemente	Al	In	Sn	Hg	Ta	Pb
$T_c$ (K)	1,14	3,4	3,72	4,16	4,48	7,9

Verbindung	Nb <sub>3</sub> N	Nb <sub>3</sub> Ge	Ca <sub>3</sub> In	V <sub>3</sub> Si
$T_c$ (K)	18,05	23,2	10,4	17,1

### 16.1. Meissner-Ochsenfeld-Effekt und London-Gleichungen

#### W. Meissner und R. Ochsenfeld (1933)

Unterhalb von  $T_c$  werden magnetische Flusslinien wie in einem idealen Diamagneten vollständig aus dem Supraleiter verdrängt (Meissner-Ochsenfeld-Effekt).

TODO: Abb121

$$\chi_{\text{Dia}} \approx -10^{-5}$$

$$\chi_{\text{Para}} \approx 10^{-5}$$

TODO: Abb122

$$\chi_s = -1$$

#### Max von Laues Vermutung

$$B = \mu_0 (H + M) = 0 \quad (16.1)$$

Also ist die magnetische Suszeptibilität für einen idealen Diamagneten:

$$\chi_s = \frac{M}{H} = -1 \quad (16.2)$$

**Fritz und Heinz London (1935)**

- Im Supraleiter verschwindet der Widerstand und das Magnetfeld:

$$R = 0 \qquad B = 0 \qquad (16.3)$$

Nach dem Drude-Modell gilt:

$$\sigma_{\text{Drude}} = \frac{n_s q_s^2}{m_s} \tau_s \rightarrow \infty \qquad \Rightarrow \qquad \tau_s \rightarrow \infty \qquad (16.4)$$

Die Träger des Suprastroms erleiden keine Stöße, das heißt:

$$m_s \underbrace{\dot{\vec{v}}_s + \frac{m_s \vec{v}_s}{\tau_s}}_{=0} = q_s \vec{E} \qquad (16.5)$$

- Die Stromdichte ist:

$$\begin{aligned} \vec{j}_s &= n_s q_s \vec{v}_s \\ \vec{j}_s &= n_s q_s \dot{\vec{v}}_s = \frac{n_s q_s^2}{m_s} \cdot \vec{E} \end{aligned} \qquad (16.6)$$

Es folgt die 1. London-Gleichung:

$$\boxed{\frac{d\vec{j}_s}{dt} = \frac{1}{\mu_0 \lambda_L^2} \vec{E}} \qquad (16.7)$$

Dabei ist  $\lambda_L$  die *Londonsche Eindringtiefe*:

$$\lambda_L = \sqrt{\frac{m_s}{\mu_0 n_s q_s^2}} \qquad (16.8)$$

- Es gilt die Maxwell-Gleichung:

$$\vec{\nabla} \times \vec{E} + \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} = 0 \qquad (16.9)$$

Mit (16.7) folgt:

$$\frac{\partial}{\partial t} \left( \mu_0 \lambda_L^2 \vec{\nabla} \times \vec{j}_s + \vec{B} \right) = 0 \qquad (16.10)$$

Integriere über die Zeit und setze ad hoc die Integrationskonstante Null. Damit folgt die zweite London-Gleichung:

$$\boxed{\vec{\nabla} \times \vec{j}_s = -\frac{1}{\mu_0 \lambda_L^2} \vec{B}} \qquad (16.11)$$

London-Gleichungen statt Drude-Gleichungen!

Die physikalische Bedeutung von  $\lambda_L$  ergibt sich aus den Maxwell-Gleichungen:

$$\vec{\nabla} \times \vec{B} = \mu_0 \vec{j} \qquad (16.12)$$

$$\begin{aligned} -\Delta \vec{B} \stackrel{\nabla \cdot \vec{B}=0}{=} \vec{\nabla} \times \vec{\nabla} \times \vec{B} &= \mu_0 \vec{\nabla} \times \vec{j}_s = -\frac{1}{\lambda_L^2} \vec{B} \\ \vec{B} &= \lambda_L^2 \Delta \vec{B} \end{aligned} \qquad (16.13)$$



- Beispiel: Betrachte einen in  $x$ -Richtung unendlich ausgedehnten supraleitenden Halbraum im Feld  $\vec{B} = (0, 0, B_0)$ . Die Lösung von (16.13) ist:

$$B(x) = B_0 e^{-\frac{x}{\lambda_L}} \quad (16.14)$$

TODO: Abb123

- Der Feldverlauf am Rand des Supraleiters wird durch einen supraleitenden Abschirmstrom erzeugt:

$$\vec{j}_s(x) \stackrel{(16.12)}{=} \frac{1}{\mu_0} \vec{\nabla} \times \vec{B} = -\frac{1}{\mu_0} \frac{\partial B}{\partial x} \vec{e}_y = \frac{B_0}{\mu_0 \lambda_L} e^{-\frac{x}{\lambda_L}} \vec{e}_y = \vec{j}_s(0) e^{-\frac{x}{\lambda_L}} \quad (16.15)$$

## 16.2. Die kritische Feldstärke $H_c$

Die Supraleitung wird durch Magnetfelder  $H > H_c$  zerstört.  $H_c$  ist temperaturabhängig:

$$H_c(T) = H_c(0) \left( 1 - \left( \frac{T}{T_c} \right)^2 \right) \quad (16.16)$$

TODO: Abb124

Der supraleitende Zustand ist eine thermodynamische Phase, die durch einen Ordnungsparameter charakterisiert wird, nämlich die supraleitende Dichte  $n_s(T)$ . Typische kritische Felder sind:

Element	Al	In	Sn	Hg	Nb
$T_c$ in K	1,4	3,4	3,72	4,16	9,2
$\mu_0 H_c(0)$ in mT	10	28,8	20,4	39,4	195

Verbindung	NbN	Nb <sub>3</sub> Sn	Nb <sub>3</sub> Ge	V <sub>3</sub> Si	Nb <sub>3</sub> (AlGe)
$T_c$ in K	15,7	18,0	23,2	17,1	20,7
$\mu_0 H_c(0)$ in T	1,5	24,5	38	2,35	44

## 16.3. Supraleitung als thermodynamischer Zustand

- Bedingung für die thermodynamische Phase: Der Endzustand ist unabhängig vom Weg.  
 TODO: Abb125  
 Der Meissner-Ochsenfeld-Effekt ist ein Unterschied zum idealen Leiter, für den nur  $R = 0$ , das heißt  $\sigma \rightarrow \infty$ , gilt.
- Stabilisierungs- oder Kondensationsenergie der supraleitenden Phase:  
 Die freie Enthalpie (Gibbs-Potential)  $G(T, P, H)$  muss an der Phasengrenze stetig sein.

$$dG(T, H) = -SdT - \mu_0 M dH \quad (16.17)$$

$$G_N(T, H_c(T)) = G_S(T, H_c(T)) \quad (16.18)$$

Die magnetische Antwort des Systems ist:

$$\chi = \frac{\partial M}{\partial H}$$

Für den Normalleiter ist  $M = \chi_N H$  mit  $\chi_N \approx 10^{-5}$  (linear response). Für Supraleiter gilt  $M = -H$  (idealer Diamagnet).

$$G_N(T, H) = G_N(T, 0) - \mu_0 \underbrace{\chi_N}_{\approx 10^{-5}} \frac{H^2}{2} \quad (16.19a)$$

$$G_S(T, H) = G_S(T, 0) + \mu_0 \frac{H^2}{2} \quad (16.19b)$$

TODO: Abb126

– An der Phasengrenze gilt also:

$$G_N(T, 0) \approx G_S(T, 0) + \mu_0 \frac{H^2}{2} \quad (16.20)$$

– Für  $H < H_c$  ist  $G_S < G_N$  und somit die supraleitende Phase energetisch günstiger!

– Es gilt:

$$G_N(T=0) \approx G_N(T, H_c) = G_S(T, H_c) = G_S(T, 0) + \frac{\mu_0}{2} H_c^2(T) \quad (16.21)$$

$$\begin{aligned} \Delta G(T, H) &= G_N(T, H) - G_S(T, H) \approx G_N(T, 0) - G_S(T, 0) - \frac{\mu_0}{2} H^2 = \\ &\stackrel{(16.21)}{=} \frac{\mu_0}{2} (H_c^2(T) - H^2) \end{aligned}$$

$$\boxed{\Delta G(T, H) = \frac{\mu_0}{2} (H_c^2(T) - H^2)} \quad (16.22)$$

TODO: Abb127

Die supraleitende Phase wird durch  $\Delta G = G_N - G_S$  stabilisiert.

## 16.4. Spezifische Wärme des supraleitenden Zustands

– Für Supraleiter:

$$c(T, H > H_c) = c_N(T) = \alpha T^3 + \gamma T \quad (16.23)$$

$$c(T, H < H_c) = c_S(T) = \alpha T^3 + \underbrace{\gamma T \cdot a \cdot e^{-\frac{\Delta'}{T}}}_{=c_{S,el}} \quad (16.24)$$

TODO: Abb128

– Beachte: Es gibt einen Sprung von  $c_S(T)$  bei  $T = T_c$ . Der elektronische Beitrag zu  $c_S(T)$  fällt für  $T \rightarrow 0$  exponentiell ab.

TODO: Abb129

Man findet:

$$\boxed{\Delta c(T = T_c) = c_S(T_c) - c_N(T_c) = 4\mu_0 \frac{H_c^2}{T_c}} \quad (16.25)$$

Dies ist in sehr guter Übereinstimmung mit Experimenten! Der Grund ist:

$$\begin{aligned}
 c_S - c_N &= \frac{\partial U_S}{\partial T} - \frac{\partial U_N}{\partial T} = T \frac{\partial}{\partial T} (S_S - S_N) = \\
 &\stackrel{(16.17)}{=} -T \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\partial G_S(T, H)}{\partial T} - \frac{\partial G_N(T, H)}{\partial T} \right) = \\
 &= -T \frac{\partial^2}{\partial T^2} (G_S(T, H) - G_N(T, H)) = \\
 &\stackrel{(16.22)}{=} T \frac{\partial^2}{\partial T^2} \left( \frac{\mu_0}{2} (H_c^2(T) - H^2) \right) = \\
 &= T \frac{\mu_0}{2} \cdot \frac{\partial}{\partial T} \left( 2H_c(T) \cdot \frac{\partial H_c}{\partial T} \right) = \\
 &= T \mu_0 \left( \left( \frac{\partial H_c}{\partial T} \right)^2 + H_c(T) \frac{\partial^2 H_c}{\partial T^2} \right)
 \end{aligned}$$

Dies ist die Rutgers-Formel:

$$\boxed{c_S - c_N = T \mu_0 \left( \left( \frac{\partial H_c}{\partial T} \right)^2 + H_c(T) \frac{\partial^2 H_c}{\partial T^2} \right)} \quad (16.26)$$

Speziell gilt:

$$\begin{aligned}
 [c_S - c_N]_{T=T_c} &\stackrel{H_c(T_c)=0}{=} T_c \mu_0 \left( \frac{\partial H_c}{\partial T} \right)^2 \bigg|_{T=T_c} = \\
 &\stackrel{(16.16)}{=} T_c \mu_0 \left( -H_c(0) \cdot 2 \frac{T}{T_c^2} \right)^2 \bigg|_{T=T_c} = 4 \mu_0 \frac{H_c^2(0)}{T_c}
 \end{aligned}$$

□<sub>16.4</sub>

## 16.5. Energielücke und Elektronenpaarung

- Der Sprung von  $c_S(T_c)$  gibt einen Hinweis auf eine Energielücke. Dies ermöglicht den direkten Nachweis durch Mikrowellenabsorption. (Experiment von Glores und Tinkham, 1956)

TODO: Abb130; Messung der Oberflächenströme  $I_N$  für  $T > T_c$  beziehungsweise  $I_S$  für  $T < T_c$ .

TODO: Abb131

Energielücke:

$$\boxed{h\nu_G = 2\Delta} \quad (16.27)$$

Die Energielücke skaliert mit der Übergangstemperatur. Experimentell findet man:

$$\boxed{2\Delta \approx 3,5 \cdot k_B T_c} \quad (16.28)$$

Element	Al	In	Sn	Pb	Nb
$\frac{n\nu_G}{k_B T_c}$	3,4	3,5	3,55	4,11	3,5 - 3,8

- Die Energielücke ist temperaturabhängig:

$$\Delta(T) = \Delta(0) \sqrt{1 - \frac{T}{T_c}} \quad (16.29)$$

TODO: Abb132 (BCS: Bardeen, Cooper, Schrieffer)

### Zustandsdichte

TODO: Abb133, Abb134

$$\frac{2\Delta}{E_F} \approx 10^{-4}$$

## 16.6. Die BCS-Theorie

Bardeen, Cooper und Schrieffer (Nobelpreis 1972)

### Experimentelle Vorarbeiten

1. spezifische Wärme
2. Energielücke
3. Der Isotopieeffekt bestätigt die BCS-Theorie.

$$M^{\frac{1}{2}} \cdot T_c = \text{konst.}$$

4. Flussquantisierung (Nachweis der Cooper Paare)  
Der magnetischer Fluss  $B$  durch den supraleitenden Ring kann nur ganzzahlige Vielfache von  $\frac{h}{q}$  annehmen, wobei  $q = 2e$  (Cooper-Paar) ist.

### Erklärung der Supraleitung in konventionellen Supraleitern

- Für  $T < T_c$  bilden sich Cooper-Paare. Dies sind zwei Elektronen mit gegensätzlichem Impuls und Spin.
- Es handelt sich um einen gebundenen Zustand, wobei die anziehende Wechselwirkung durch Austausch virtueller Phononen (dynamische Gitterdeformation) verursacht wird.  
TODO: Abb135
- Cooper-Paare sind Bosonen, haben also einen ganzzahligen Spin. Für  $T < T_c$  „kondensieren“ (einige) freie Elektronen als Cooper-Paare in einen bosonischen Grundzustand. Dieser kann durch eine makroskopische Wellenfunktion beschrieben werden. Für  $k_B T \geq 2\Delta$  werden die Cooper-Paare aufgebrochen.

### Anwendungen für Supraleiter

SQUID (Superconducting QUantum-Interference Device), MRI (Magnetic Resonance Imaging)

# 17 Magnetismus

## 17.1. Klassifizierung magnetischer Eigenschaften

Magnetisierung:

$$\vec{M} = \chi \vec{H} = \frac{1}{\mu_0 \mu_r} \chi \vec{B} \quad (17.1)$$

Die magnetische Suszeptibilität ist im Allgemeinen ein Tensor:

$$\chi = \chi(\vec{q}, \omega)$$

$$\chi = \mu_r - 1 \quad (17.2)$$

$$\vec{B} = \mu_r \mu_0 \vec{H} = \mu_0 (\vec{H} + \vec{M}) \quad (17.3)$$

$-1 \leq \chi < 0$	diamagnetische Substanzen
$\chi > 0$	paramagnetische Substanzen
$\chi \gg 1$	ferromagnetische Substanzen

Dabei sind ferromagnetische Substanzen generell geordnete Spinstrukturen.

Ursachen des magnetischen Moments des *freien* Atoms:

Paramagnetismus	Diamagnetismus
Elektronenspin und Bahndrehimpuls unvollständig gefüllter Elektronenschalen	Änderung des Bahndrehimpulses durch äußeres Magnetfeld

Gefüllte Elektronenschalen haben  $L_{\text{ges}} = S_{\text{ges}} = 0$ . Die Kernmomente sind vernachlässigbar, da  $\mu_{\text{Kern}} \approx 10^{-3} \mu_{\text{Elektron}}$ .

## 17.2. Die Langevin-Gleichung für Diamagnetismus

- Der Diamagnetismus wird durch ein äußeres Magnetfeld induziert.
- Dies ist eine Eigenschaft aller Elektronen! (Normalerweise überwiegen stärkere Effekte.)
- *Larmor-Theorem*: Das  $\vec{B}$ -Feld verursacht eine zusätzliche Bewegung der Elektronen um den Atomkern mit Kreisfrequenz:

$$\omega_L = \frac{eB}{2m_e} \quad (17.4)$$

- *Lenzsche Regel*: Das  $\vec{B}$ -Feld verursacht einen Strom, dessen magnetisches Moment dem äußeren Feld entgegen gerichtet ist.

$$j = -Ze\nu_L = -Ze \frac{1}{2\pi} \cdot \frac{eB}{2m_e} \quad (17.5)$$

- In einem Kreis ohne Widerstand (Supraleiter oder Elektronenbahn im Atom) fließt der Strom so lange, wie das Feld anliegt.

TODO: Abb136; magnetisches Moment

$$\mu = \text{Strom} \cdot \text{Fläche} = j \cdot \pi \langle \varrho^2 \rangle = -\frac{Ze^2 B}{4m_e} \langle \varrho^2 \rangle \quad (17.6)$$

$$\langle \varrho^2 \rangle = \langle x^2 \rangle + \langle y^2 \rangle$$

$\langle \varrho^2 \rangle$  ist das mittlere Abstandsquadrat des Elektrons senkrecht zur Feldachse.

$$\langle r^2 \rangle = \langle x^2 \rangle + \langle y^2 \rangle + \langle z^2 \rangle$$

Beim Diamagnetismus liegt eine kugelsymmetrische Ladungsverteilung vor, sonst erhält man wegen  $L \neq 0$  Paramagnetismus. Es folgt:

$$\langle r^2 \rangle = \frac{3}{2} \langle \varrho^2 \rangle \quad (17.7)$$

- Aus (17.1), (17.6) und (17.7) folgt:

$$\chi_{\text{dia}} = \frac{M\mu_r\mu_0}{B} = \frac{\mu N\mu_0}{B} = -\mu_0 \frac{ZNe^2}{6m_e} \langle r^2 \rangle \quad (17.8)$$

$N$  ist die Anzahl der Atome pro Volumeneinheit.

- Dies liefert einen Beitrag zu allen Festkörpern (auch Metallen)!

## 17.3. Diamagnetismus freier Elektronen

- Ein klassisches freies Elektronengas zeigt nach dem *Bohr-von Leuwen-Theorem* keinen Diamagnetismus, das heißt:

$$\chi_{\text{dia}}^{\text{klass}} = 0$$

Also müssen wir quantenmechanisch rechnen.

- Betrachte freie Elektronen im Magnetfeld:

$$\vec{B} = (0, 0, B)$$

Das Vektorpotential  $\vec{A}$  in Coulomb Eichung ist:

$$\vec{A} = (0, Bx, 0)$$

In der Schrödingergleichung muss  $\vec{p}$  durch  $\vec{p} + e\vec{A}$  ersetzt werden.

$$\frac{(\vec{p} + e\vec{A})^2}{2m}\psi = E\psi$$

Dies führt zu den Eigenenergien:

$$E_l(k_z, B) = \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m^*} + \hbar\omega_c \left(l + \frac{1}{2}\right)$$

Dabei ist  $\omega_c = \frac{eB}{m^*}$  die *Zyklotronfrequenz* und  $l \in \mathbb{N}_{\geq 0}$ . Die erlaubten Zustände im  $k$ -Raum liegen auf *Landau-Röhren*:

TODO: Abb137

- Die Zahl der Landau-Röhren innerhalb der Fermikugel nimmt mit wachsendem  $B$  ab, da  $\omega_c \sim B$  ist.
  - Die Entartung der Zustände wächst mit  $B$ , da die Zahl der Elektronen konstant ist.
- Landaus Rechnung (Skizze):
- Freie Energie:

$$F_{\text{dia}}(T, B) = -k_B T \ln(Z)$$

- Zustandssumme:

$$Z = \sum_{l, m_l} \ln \left( 1 + e^{\frac{-E_l - E_f}{k_B T}} \right)$$

- Magnetisierung:

$$M_{\text{dia}}(T, B) = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial F_{\text{dia}}}{\partial B} \right)$$

- Landau Suszeptibilität:

$$\chi_{\text{dia}}^{\text{Landau}} = \frac{M_{\text{dia}}}{H} = -\frac{1}{2} n \frac{\mu_B^2 \mu_0}{k_B T_F} \cdot \frac{m^*}{m_e} \quad (17.9)$$

Dabei ist

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e} \quad (17.10)$$

das Bohrsche Magneton und  $n$  die Dichte freier Elektronen.

## 17.4. Paramagnetismus gebundener Elektronen

Paramagnetismus tritt auf bei

1. Atomen, Molekülen und Gitterfehlstellen mit einer ungeraden Anzahl von Elektronen,
  2. freien Atomen oder Ionen mit teilweise gefüllten inneren Schalen, Übergangselemente, seltene Erden, Aktiniden und
  3. wenigen Verbindungen mit gerader Elektronenzahl (z.B. O<sub>2</sub>).
- Das magnetische Moment eines Atoms oder Ions ist:

$$\vec{\mu} = \gamma \hbar \vec{j} = -g \mu_B \vec{j} \quad (17.11)$$

$\gamma$  ist das *gyromagnetische Verhältnis* und  $g$  der *Landé-Faktor*.

Für den Elektronenspin folgt aus der QED:

$$g = 2,0023 \approx 2$$

Für das freie Atom erhält man:

$$g = 1 + \frac{j(j+1) + s(s+1) - l(l+1)}{2j(j+1)} \quad (17.12)$$

- Für die Energieniveaus im Magnetfeld folgt:

$$\vec{E} = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} \stackrel{(17.11)}{=} g \mu_B \vec{J} \cdot \vec{B} = m_J g \mu_B B \quad (17.13)$$

Dabei ist  $m_J \in \{-J, -J+1, \dots, J\}$  die magnetische Quantenzahl.

- Beispiel: Elektronenspin:

$$B_J = \pm \frac{1}{2}$$

$$m_J = \pm \frac{1}{2} \qquad g = 2 \qquad E = \pm \mu_B B$$

TODO: Abb138=Abb139

$$N = N_1 + N_2$$

ist die Gesamtzahl der Elektronen.

$$\frac{N_1}{N} = \frac{N_1}{N_1 + N_2} = \frac{\exp\left(\frac{\mu_B B}{k_B T}\right)}{\exp\left(\frac{\mu_B B}{k_B T}\right) + \exp\left(-\frac{\mu_B B}{k_B T}\right)} \quad (17.14)$$

$$\frac{N_2}{N} = \frac{N_2}{N_1 + N_2} = \frac{\exp\left(-\frac{\mu_B B}{k_B T}\right)}{\exp\left(\frac{\mu_B B}{k_B T}\right) + \exp\left(-\frac{\mu_B B}{k_B T}\right)} \quad (17.15)$$

TODO: Abb140

Mit  $x = \frac{\mu_B B}{k_B T}$  folgt:

$$M = N_1 \mu_B - N_2 \mu_B = N \mu_B \frac{e^x - e^{-x}}{e^x + e^{-x}} = N \mu_B \tanh(x) \quad (17.16)$$



Für  $x \ll 1$  gilt außerdem  $\tanh(x) \approx x$  und es folgt:

$$M \approx N \mu_B \cdot \frac{\mu_B B}{k_B T} \quad (17.17)$$

Dies ist der *Curie-Paramagnetismus*.

- Allgemein für ein Atom mit Gesamtdrehimpuls  $J$  erhält man  $2J+1$  äquidistante Niveaus für  $B > 0$ .

$$M = N g_J J \mu_B B_J(x) \quad x = \frac{g_J J \mu_B B}{k_B T} \quad (17.18)$$

Dabei ist  $B_J(x)$  die Brillouin-Funktion:

$$B_J(x) = \frac{2J+1}{2J} \coth\left(\frac{(2J+1)x}{2J}\right) - \frac{1}{2J} \coth\left(\frac{x}{2J}\right) \quad (17.19)$$

TODO: Abb141

- Für  $x \ll 1$  gilt  $\coth(x) = \frac{1}{x} + \frac{x}{3} + \frac{x^3}{45} + \mathcal{O}(x^5)$ .

$$\chi_{\text{Para}} \approx \mu_0 \frac{N(J+1)Jg_J^2\mu_B^2}{3k_B T} = \frac{C}{T} \quad (17.20)$$

Dies ist das *Curie-Gesetz*.

TODO: Abb142

## 17.5. Paramagnetische Suszeptibilität der Leitungselektronen

Dies nennt man auch die *Pauli-Suszeptibilität*.

„Klassisch“ würde man auch für freie Elektronen ein  $\frac{1}{T}$ -Curie-Gesetz erwarten (aufgrund des Spins  $s = \frac{1}{2}$ ,  $m_s = \pm\frac{1}{2}$ ). Experimentell ergibt sich aber für nicht (anti-)ferromagnetische Metalle meist ein  $T$ -unabhängiges  $\chi$ . Hier muss man also die Zustandsdichte und die Fermiverteilung berücksichtigen!

TODO: Abb143

Man hat also einen Überschuss von Spin down Elektronen.

$$N_{\downarrow} = \frac{1}{2} \int_{-\mu_B B}^{E_F} dE f(E) \mathcal{D}(E + \mu_0 B) \approx \frac{1}{2} \int_0^{E_F} dE f(E) \mathcal{D}(E) + \frac{1}{2} \mu_B B \mathcal{D}(E_F)$$

$$N_{\uparrow} = \frac{1}{2} \int_{+\mu_B B}^{E_F} dE f(E) \mathcal{D}(E + \mu_0 B) \approx \frac{1}{2} \int_0^{E_F} dE f(E) \mathcal{D}(E) - \frac{1}{2} \mu_B B \mathcal{D}(E_F)$$

Mit  $d(E_F) = \frac{3}{2} \frac{N}{k_B T_F}$  und  $M = \mu_B (N_{\downarrow} - N_{\uparrow})$  folgt:

$$M = \mu_B^2 \mathcal{D}(E_F) \cdot B = \frac{3}{2} \frac{n \mu_B^2}{k_B T_F} \cdot B = \frac{\chi_{\text{Para}}^{\text{Pauli}}}{\mu_0} B$$

Man erhält so die *Pauli-Spin-Suszeptibilität*.

$$\chi_{\text{Para}}^{\text{Pauli}} = \frac{3}{2} \mu_0 \frac{n \mu_B^2}{k_B T_F} \stackrel{n \text{ const.}}{=} \text{const.} \quad (17.21)$$

- Zusammen mit der diamagnetischen Suszeptibilität  $\chi_{\text{Dia}}^{\text{Landau}}$  in Gleichung (17.9) erhält man die Gesamtsuszeptibilität freier Elektronen im Festkörper:

$$\chi^{\text{el}} = \chi_{\text{Dia}}^{\text{Landau}} + \chi_{\text{Para}}^{\text{Pauli}} = \left(-\frac{1}{2} + \frac{3}{2}\right) \mu_0 \frac{n \mu_B^2}{k_B T_F} = \mu_0 \frac{n \mu_B^2}{k_B T_F} \quad (17.22)$$

$\chi_{\text{Dia}}^{\text{Landau}}$  kommt von der Bahnbewegung und  $\chi_{\text{Para}}^{\text{Pauli}}$  kommt vom Spin der Elektronen. Bis jetzt wurde noch nicht berücksichtigt:

- diamagnetischer Beitrag der Gitterionen
- paramagnetischer Beitrag der Gitterionen
- Bandstruktureffekte (verändern Zustandsdichte, effektive Masse!)
- Elektron-Elektron-Wechselwirkung

## 17.6. Ferromagnetismus

Ein Ferromagnet besitzt ein spontanes magnetisches Moment  $\vec{M}$ , das heißt ein Nettomoment auch ohne äußeres Feld. (innerhalb einer magnetischen Domäne)

TODO: Abb144, 145

Paramagnetismus:

$$\chi = \frac{C}{T}$$

Ferromagnetismus:

$$\chi = \frac{C'}{T - T_c}$$

Dieses Curie-Weiss-Gesetz gilt für Temperaturen  $T$  oberhalb der Curie-Temperatur  $T_c$ .

Antiferromagnet:

$$\chi = \frac{2C''}{T + \theta}$$

Dies gilt für Temperaturen  $T$  über der Néel-Temperatur  $T_N$ .

Einige Ferromagnete:

	$T_c$ in K		$T_c$ in K
Fe	1043	MnAs	318
Co	1388	CrO <sub>2</sub>	386
Ni	627	FeO, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	858

- Temperaturabhängigkeit der Sättigungsmagnetisierung:

TODO: Abb146;  $H_c$ : Koerzitivfeld;  $M_R$ : Remanenz

TODO: Abb147

$$M \sim \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^\beta$$

Es ist  $\beta = 0,125$  nach dem Ising-Modell,  $\beta = 0,5$  nach der Mean Field theory.

– Einige Antiferromagnete:

	$T_N$ in K
MnO	116
Cr	308
NiO	525
FeO	198
MnS	160
CoO	291

## 17.7. Energiebeiträge im ferromagnetischen Systemen

- i) Die *Austauschenergie* wird verursacht durch die Wechselwirkung der magnetischen Momente der Elektronenspins (allgemeiner des Gesamtdrehimpuls) mittels Austauschwechselwirkung durch direkten Überlapp der Wellenfunktionen (nicht Dipol-Dipol-Wechselwirkung). Dies bezeichnet man als *Heisenberg-Modell*:

$$E_{\text{ex}} = -2 \sum_{i \neq j} I(\vec{r}_{ij}) \vec{S}_i \vec{S}_j \quad (17.23)$$

$\vec{S}_i$  ist der Spin am Ort  $i$  und  $I(\vec{r}_{ij})$  ist das Austauschintegral. Ist  $I(\vec{r}_{ij}) > 0$ , so erhält man eine parallele Orientierung der Spins und für  $I(\vec{r}_{ij}) < 0$  erhält man eine antiparallele Orientierung der Spins.

- Dies setzt einen direkten Überlapp der Wellenfunktionen voraus (oft nächste Nachbarn).
- Seltenes Phänomen!  
Superaustausch (Austausch über Ionen)  
RKKY-Wechselwirkung

- ii) Die *Zeeman-Energie* ist die potentielle Energie im äußeren Magnetfeld:

$$E_Z = -\mu_0 \int_V \vec{H} \cdot \vec{M} dV \quad (17.24)$$

- iii) Die Dipol-Dipol-Wechselwirkung ruft die *Demagnetisierungsenergie*, also die Energie, die im Streufeld des Magneten gespeichert ist, hervor:

$$E_D = -\frac{1}{2} \mu_0 \int_V \vec{H}_{\text{eigen}} \cdot \vec{M} dV$$

$\vec{H}_{\text{eigen}}$  ist das von der Magnetisierung erzeugte Feld.

TODO: Abb148

- iv) Die *Anisotropieenergie*  $E_A$  beschreibt, dass die Richtung von  $\vec{M}$  von den Kristallrichtungen abhängen kann, also eine Anisotropie vorliegt.

TODO: Abb149

Um die Domänenkonfiguration zu finden, minimiere die Summe aller Energien:

$$E_{\text{ex}} + E_Z + E_D + E_A \rightarrow \text{Minimum!}$$

Den Rest erfährt man in einer Magnetismus-Vorlesung.

## 17.8. Heisenberg-Operator

Ursprung: Coulomb-Wechselwirkung und Pauli-Prinzip

Einfaches Beispiel: zwei Wasserstoff-Atome

TODO: Abb150

$\vec{r}_1$  ist die Position von  $e_1^-$  und  $\vec{r}_2$  ist die Position von  $e_2^-$  und  $\vec{R}_1$  und  $\vec{R}_2$  sind die Positionen der Atomkerne. Der *Hamiltonoperator* ist:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} (\vec{\nabla}_1^2 + \vec{\nabla}_2^2) + V(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$$

Ohne Überlapp folgt:

$$V(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = -\frac{e^2}{\|\vec{r}_1 - \vec{R}_1\|} - \frac{e^2}{\|\vec{r}_2 - \vec{R}_2\|}$$

TODO: Abb151

Die Gesamtwellenfunktion des Systems ist antisymmetrisch.

$$\psi = \phi_1 \chi_1 \cdot \phi_2 \chi_2$$

Falls der Überlapp nicht verschwindet, so enthält  $V(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$  auch die Wechselwirkung zwischen  $e_1^-$  und  $e_2^-$ . Man definiert:

$$\psi_\alpha = \phi_s(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \chi_a(s_1, s_2)$$

$$\psi_\beta = \phi_a(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \chi_s(s_1, s_2)$$

$s$  steht für symmetrisch und  $a$  für antisymmetrisch:

$$\phi_s(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \pm \phi_a(\vec{r}_2, \vec{r}_1)$$

$$\chi_s^a(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \pm \chi_a^s(\vec{r}_2, \vec{r}_1)$$

Somit ergeben sich vier Wellenfunktionen für die antisymmetrische Gesamtwellenfunktion:

$$|\uparrow\uparrow\rangle, |\uparrow\downarrow\rangle, |\downarrow\uparrow\rangle, |\downarrow\downarrow\rangle$$

Symmetrische Ortswellenfunktion: Singulett

$$\psi_S = \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_1(\vec{r}_1) \phi_2(\vec{r}_2) + \phi_1(\vec{r}_2) \phi_2(\vec{r}_1)) \cdot \underbrace{\frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle)}_{\text{Singulett, } s=0, s_z=0}$$

Antisymmetrische Ortswellenfunktion: Triplett

$$\psi_T = \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_1(\vec{r}_1) \phi_2(\vec{r}_2) - \phi_1(\vec{r}_2) \phi_2(\vec{r}_1)) \cdot \begin{pmatrix} |\uparrow\uparrow\rangle \\ \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle) \\ |\downarrow\downarrow\rangle \end{pmatrix} \begin{matrix} s=1, s_z=1 \\ s=1, s_z=0 \\ s=1, s_z=-1 \end{matrix}$$

Löse die Schrödingergleichung um die Energieeigenwerte zu finden.

$$\hat{H}\psi = E\psi$$

Dies liefert  $E_S$  und  $E_T$ .

$$E_S - E_T = \frac{\langle \psi_S | \hat{H} | \psi_S \rangle}{\langle \psi_S | \psi_S \rangle} - \frac{\langle \psi_T | \hat{H} | \psi_T \rangle}{\langle \psi_T | \psi_T \rangle}$$

**Definition**

Das *Austausch-Integral* ist definiert als:

$$J_{12} = \frac{1}{2} (E_S - E_T) = \int d^3r_1 \int d^3r_2 \left( \phi_1^*(\vec{r}_1) \phi_2^*(\vec{r}_2) \hat{H}_{12} \phi_2(\vec{r}_1) \phi_1(\vec{r}_2) \right)$$

Dabei ist:

$$\hat{H}_{12} = \frac{e^2}{\|\vec{r}_1 - \vec{r}_2\|} + \frac{e^2}{\|\vec{R}_1 - \vec{R}_2\|} - \frac{e^2}{\|\vec{r}_1 - \vec{R}_2\|} - \frac{e^2}{\|\vec{r}_2 - \vec{R}_1\|}$$

Das *Coulomb-Integral* ist definiert als:

$$K_{12} = \int d^3r_1 \int d^3r_2 \left( \phi_1^*(\vec{r}_1) \phi_2^*(\vec{r}_2) \hat{H}_{12} \phi_1(\vec{r}_1) \phi_2(\vec{r}_2) \right)$$

Man erhält:

$$E_S = K_{12} + J_{12} \qquad E_T = K_{12} - J_{12}$$

$$\Rightarrow E_S - E_T = 2J_{12}$$

Bisher ist dies unabhängig vom Spin. Die Spinabhängigkeit kommt durch das Pauli-Prinzip.

$$H_{12}\psi = H_{12}(\phi \cdot \chi) = \chi(H_{12}\phi) = \chi E_{S,T}\phi = E_{S,T}\psi$$

Es muss einen Spinoperator geben, der die gleichen Eigenwerte liefert. Man weiß:

$$\begin{aligned} \vec{S}_i^2 &= \frac{1}{2} \left( \frac{1}{2} + 1 \right) = \frac{3}{4} \\ \vec{S}^2 &= \left( \vec{S}_1 + \vec{S}_2 \right)^2 = \frac{3}{2} + 2 \cdot \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 \end{aligned}$$

$\vec{S}^2$  hat den Eigenwert  $S(S+1)$  und der Operator  $\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 = \frac{1}{2} \left( \vec{S}^2 - \frac{3}{2} \right)$  hat die Eigenwerte  $-\frac{3}{4}$  (Singulett,  $S=0$ ) und  $\frac{1}{4}$  (Triplett,  $S=1$ ). Also liefert der Operator

$$H^{\text{Spin}} = \frac{1}{4} (E_S + 3E_T) - (E_S - E_T) \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2$$

die Eigenwerte  $E_S$  im Singulett-Zustand und  $E_T$  im Triplett-Zustand. Verschiebe den Energienullpunkt:

$$H^{\text{Spin}} = -2J_{12} \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2$$

$$2J_{12} = E_S - E_T$$

Für  $n$ -Elektronen-System erhält man den *Heisenberg-Dirac-Operator*:

$$H^{\text{Heis.-Dirac}} = -2 \sum_{i \neq j} J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j$$

- Typischerweise verwendet man nur die nächste-Nachbar-Wechselwirkung.
- Die Wechselwirkung wird isotrop angenommen.

Damit folgt:

$$H_{\text{Heis.}} = -2J \sum_{\text{n.n.}} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j$$

Dies funktioniert gut für  $4f$ - und  $3d$ -Systeme. In der Mean field approximation ist der Heisenberg-Operator:

$$H_{\text{Heis.}} = -2J \sum_{\text{n.n.}} \vec{S}_i \underbrace{\langle \vec{S}_j \rangle_T}_{\text{wie Feld}}$$

# Anhang

## Danksagungen

Mein besonderer Dank geht an Professor Back, der diese Vorlesung hielt und es mir gestattete, diese Vorlesungsmitschrift zu veröffentlichen.

Außerdem möchte ich mich ganz herzlich bei allen bedanken, die durch aufmerksames Lesen Fehler gefunden und mir diese mitgeteilt haben.

Andreas Völklein