

### 1 Molekülanregungen

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

$$E = h \cdot \frac{1}{\lambda}$$

$$M = \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2}$$

### 2-atomiges Molekül als starrer Rotator

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

$$I = M_1 R_1^2 + M_2 R_2^2 = \left( \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2} \right) R^2$$

$$J^2 = J(J+1)\hbar^2; \qquad |J| = I\omega$$

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

$$\nu_{J \rightarrow J+1} = \frac{\hbar}{2\pi I} (J+1)$$

$$\frac{N_J}{N_0} = (J+1) \exp\left(\frac{-E_J}{k_B T}\right)$$

### Verbindungsanregungen

$$E_v = \left( v + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega$$

$$\omega = \sqrt{\frac{\omega}{M}}$$

$$\Delta v = \pm 1$$

### kombinierte Spektren

$$E_{v,J} = E_v + E_J$$

$$E_{v,J} = \left( v + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega + J(J+1) \frac{\hbar^2}{2I}$$

- betrachte:  $\nu = 0 \rightarrow \nu = 1$
- $\Delta J = -1$  P-Zweig
- $\Delta J = 0$  Q-Zweig (meist verboten)
- $\Delta J = +1$  R-Zweig

### Auswahlregel (2-atomige Moleküle)

$$M_{ij} = \int \psi_i^* p \psi_j d\tau_{el} d\tau_N$$

$$p = -e \sum_i r_i + Z_1 e R_1 + Z_2 e R_2 = p_{el} + p_N$$

$$\psi(r, R) = \chi_N(R) + \varphi(r) \rightarrow$$

$$M_{ij} = \int \chi_i^* \left[ \int \varphi_i^* p_{el} \varphi_j d\tau_{el} \right] \chi_j d\tau_N +$$

$$= \int \chi_i^* p_N \left[ \int \varphi_i^* \varphi_j d\tau_{el} \right] \chi_j d\tau_N$$

$$(|i\rangle = |j\rangle) \rightarrow (\varphi_i = \varphi_j)$$

$$\rightarrow M_{ij} = \int \chi_i^* p_N \chi_j d\tau_N$$

$$(|i\rangle \neq |j\rangle)$$

$$\rightarrow M_{ij} = \int \chi_i^* \left[ \int \varphi_i^* p_{el} \varphi_j d\tau_{el} \right] \chi_j d\tau_N$$

### 2 Bindung im Festkörper

#### Lennard-Jones Potential

$$\varphi(r) = \frac{A}{r^{12}} \text{ oder } \varphi(r) = A' e^{-r/\rho} \text{ Abstoßung}$$

$$\varphi(r) = -\frac{B}{r^6} \text{ Van-der-Waals}$$

$$\varphi(r) = \frac{A}{r^{12}} - \frac{B}{r^6} \equiv 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$$

#### Bindungsenergie von Edelmetallen

$$U_B = \frac{1}{2} \sum_m \varphi_m = \frac{N}{2} \varphi_m$$

$$= 2N\epsilon \sum_{n \neq m} \left[ \left( \frac{\sigma}{r_{mn}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r_{mn}} \right)^6 \right]$$

$$r_{mn} = p_{mn} R, \text{ R: Abstand direkte Nachbarn}$$

$$p_{mn}: \text{ z.B fcc-Kristall: } = 1, \sqrt{2}, 2, \dots$$

$$0 = \left. \frac{dU_B}{dR} \right|_{R_0} \Rightarrow R_0 = 1,0902\sigma$$

$$\rightarrow U_B(R_0) = -8,61 N \epsilon$$

#### Ionenbindung

$$\varphi_m = \sum_{n \neq m} \left[ \frac{A}{r_{mn}^{12}} \pm \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{mn}} \right]$$

$$\approx z \frac{A}{R^{12}} - \sum_{n \neq m} \frac{\pm e^2}{4\pi\epsilon_0 p_{mn} R} = z \frac{A}{R^{12}} - \alpha \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R}$$

$$\alpha \equiv \sum_{n \neq m} \frac{\pm 1}{p_{mn}}$$

$$U_B = N \cdot \varphi_m \stackrel{\text{Edelgaskr.}}{=} -\frac{N \alpha e^2}{4\pi\epsilon_0 R_0} \left( 1 - \frac{1}{12} \right)$$

#### Kovalente Bindung ( $H_2^+$ )

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_a} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_b} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{AB}}$$

LCAO-Methode:

$$\psi = c_1 \varphi_a + c_2 \varphi_b$$

$$E = \frac{\int \psi^* H \psi dV}{\int \psi^* \psi dV} = \frac{c_1^2 H_{aa} + c_2^2 H_{bb} + 2c_1 c_2 H_{ab}}{c_1^2 + c_2^2 + 2c_1 c_2 S}$$

$$H_{ij} = \int \psi_i^* H \psi_j dV, \quad S = \int \psi_a^* \psi_b dV$$

$$E_{s;a} = \frac{H_{aa} \pm H_{ab}}{1 \pm S} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{AB}}$$

#### Metallische Bindung

$$r_s \text{ definiert über: } \frac{V}{N} = \frac{4}{3} \pi r_s^3$$

$$\frac{E_{coul}}{N} = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{9}{10 r_s}$$

$$\frac{E_{kin}}{N} = \frac{3}{5} E_F = \frac{3}{5} \frac{\hbar^2}{2m_e} \left( \frac{9\pi}{4} \right)^{\frac{2}{3}} \frac{1}{r_s^2}$$

$$\frac{E_{aus}}{N} = -\frac{3e^2}{16\pi^2\epsilon_0} \left( \frac{9\pi}{4} \right)^{\frac{1}{3}} \frac{1}{r_s}$$

$$\frac{E_B}{N} = \left[ -\frac{24.35}{(r_s/a_0)^2} + \frac{30.1}{(r_s/a_0)^2} - \frac{12.5}{(r_s/a_0)} \right] \frac{eV}{Atom}$$

$$a_0 = 0.529 \text{ \AA}$$

#### TODO: Pseudo-Potential

### 3 Struktur der Festkörper Elementarzellen

- Primitiv: Je ein Gitterpunkt

- nicht-primitiv: 2/4/...

- Wigner-Seitz-Zelle: Gitterpunkt im Mittelpunkt. schließt Raum ein der näher als jedem anderen Punkt ist.

#### Bravais-Gitter

### 4 Strukturbestimmung

#### Reziprokes-Gitter

$$a_i \cdot b_j = 2\pi \delta_{ij} = \begin{cases} 2\pi & \text{für } i = j \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$$

$$b_1 = \frac{2\pi}{V_Z} (a_2 \times a_3)$$

$$b_2 = \frac{2\pi}{V_Z} (a_3 \times a_1)$$

$$b_3 = \frac{2\pi}{V_Z} (a_1 \times a_2)$$

#### Bragg-Bedingung

$$\lambda = 2d_{hkl} \sin(\Theta); \quad \lambda n = 2d \sin(\Theta)$$

#### Strukturfaktor

$$r_\alpha = u_\alpha a_1 + v_\alpha a_2 + w_\alpha a_3$$

$$S_{hkl} = \sum_\alpha f_\alpha(G) e^{-2\pi i(hu_\alpha + kv_\alpha + lw_\alpha)}$$

kubisch primitiv, zweiatomige Basis CsCl

$$S_{hkl} = \begin{cases} f_{Cs} + f_{Cl} \pi & h+k+l \text{ gerade} \\ f_{Cs} - f_{Cl} & h+k+l \text{ ungerade} \end{cases}$$

kubisch raumzentriert, einfache Basis

$$S_{hkl} = \begin{cases} 2f\pi & h+k+l \text{ gerade} \\ 0 & h+k+l \text{ ungerade} \end{cases}$$

kubisch flächenzentriert, einfache Basis

$$S_{hkl} = \begin{cases} 4f\pi & \text{alle gerade / ungerade} \\ 0 & \text{sonst.} \end{cases}$$

#### Atom-Strukturfaktor

$$f_\alpha(K) = \int_{V_\alpha} \rho_\alpha(r) e^{iK \cdot r} dV$$

Neutronen-Streuung  $K \cdot r \ll 1$ :

$$f_\alpha \approx \int_0^{R_\alpha} 4\pi r^2 \rho(r) dr = Z$$

Röntgen-Streuung:

$$\rho(r) = |\Psi_0(r)|^2 = \frac{1}{\pi a_0^3} e^{-2r/a_0}$$

$$f_H(K) = \frac{1}{\left[ 1 + \left( \frac{1}{2} a_0 K \right)^2 \right]^2}$$

#### An was wird gestreut

- Schale:  $\gamma, e, a$
- Kern:  $n$
- Volumen:  $\gamma, n$
- Oberfläche:  $e, a$  und Ionen
- Kohärente Streuung: alle Atome strahlen mit gleicher Phase ab
- Inkohärente Streuung: unterschiedliche Phasenverschiebung, keine Strukturbestimmung möglich
- Elastische Streuung: Ortsinformation  $\rightarrow$  Strukturbestimmung
- Inelastische Streuung: Dynamik, Phononen, Zusammenstellung

### 5 Strukturelle Defekte

#### Leerstellendiffusion

$$j_{diff} = -D \nabla n_L; \qquad n_L = \frac{N_L}{V}$$

$$D = \frac{1}{6} a^2 \nu \qquad \nu: \text{Sprungfrequenz}$$

$$\nu = \nu_0 \exp\left(-\frac{E_D}{k_B T}\right)$$

$$L = \sqrt{6Dt}$$

### 6 Gitterdynamik

#### Lineare Kette

$$F_s = \sum_n c_n (u_{s+n} - u_s)$$

$$M \frac{d^2 u_s}{dt^2} = \sum_n c_n (u_{s+n} - u_s)$$

$$u_{s+n} = U \exp(-i(\omega t - q(s+n)a))$$

Nächste Nachbar Wechselwirkung:

$$M \frac{d^2 u_s}{dt^2} = \sum_n c(u_{s+1} - 2u_s + u_{s-1})$$

$$U_{s\pm 1} = U \exp(-i(\omega t - q(s\pm 1)a))$$

$$\omega = 2 \sqrt{\frac{c}{M}} \left| \sin\left(\frac{qa}{2}\right) \right|$$

#### $\Gamma$ -Punkt

$$\lambda \gg a: qa \rightarrow 0 \quad \sin(x) \approx x:$$

$$\omega = \sqrt{\frac{a^2 c}{M}} q = v q$$

$$v_p = \frac{\omega}{q} \approx \frac{\partial \omega}{\partial q} = v_g$$

#### Zweiatomige Basis

$$\omega_{a,o}^2 = \frac{C}{\mu} \mp C \sqrt{\frac{1}{\mu^2} - \frac{4}{M_1 M_2} \sin^2\left(\frac{qa}{2}\right)}$$

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2}$$

#### p-atomige Basis

- 3 akustische Zweige (1xL, 2xT)
- 3(p-1) optische Zweige

### 7 Thermische Eigenschaften

#### Wärmekapazität

$$C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

$$U = 6N \frac{1}{2} k_B T = 3N k_B T$$

$$C_V = 3N k_B = 3R \text{ Dulong-Petit}$$

$$U = \int_0^\infty ED(E) \langle n(E, T) \rangle dE$$

Zustandsdichte im q-Raum:

$$V_q = \left( \frac{2\pi}{L} \right)^3 \rightarrow \rho_q = \frac{1}{V_q} = \frac{V}{(2\pi)^3}$$

Zahl der Zustände:

$$D(q) dq = \rho_q 4\pi q^2 dq = \frac{V}{2\pi} q^2 dq$$

$$q \rightarrow \omega (\text{für isotrope Kristalle})$$

$$D(\omega) d\omega = D(q) \frac{dq}{d\omega} d\omega = \frac{V}{2\pi^2} q^2 \frac{dq}{d\omega} d\omega$$

#### $\rightarrow$ Debye-Näherung

Lineare Dispersion  $\omega = v q$

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

$$N = \int_0^{\omega_{max}} \frac{V}{2\pi^2} \frac{\omega^2}{v^3} d\omega$$

$$\omega_{max} = \omega_D = v^3 \sqrt{\frac{6\pi^2 N}{V}} = \frac{v}{a} (6\pi^2)^{1/3}$$

$$D(\omega) = \frac{V}{2\pi^2} \omega^2 \left( \frac{1}{v_l^3} + \frac{2}{v_t^3} \right) = \frac{3V}{2\pi^2} \frac{\omega^2}{v_D^3}$$

Für nicht-lineare Dispersion:

$$D(\omega)d\omega = \frac{V}{2\pi^2}q^2\frac{dq}{d\omega}d\omega = \frac{V}{2\pi^2}\frac{q^2}{v_g}d\omega$$

Wärmekapazität – Debye Näherung

$$\begin{aligned}U &= \int_0^{\omega_D} \hbar\omega D(\omega)\langle n(\omega,T)\rangle d\omega \\ \langle n(\omega,T)\rangle &= \frac{1}{\exp(\hbar\omega/k_BT)-1} \\ U(T) &= \frac{9N}{\omega_D^3}\int_0^{\omega_D} \frac{1}{\exp(\hbar\omega/k_BT)-1}d\omega \\ \Theta &= \frac{\hbar\omega_D}{k_B} \quad \text{Debye-Temp.} \\ C_V &= \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = 9Nk_B\left(\frac{T}{\Theta}\right)^3\int_0^{x_D} \frac{x^4e^x}{(e^x-1)^2}dx \\ x &= \frac{\hbar\omega}{k_BT}; \quad x_D = \frac{\hbar\omega_D}{k_BT} = \frac{\Theta}{T}\end{aligned}$$

Für hohe Temperaturen:

$$C_V = 3Nk_B$$

Für tiefe Temperaturen:

$$C_V = \frac{12\pi^4}{5}Nk_B\left(\frac{T}{\Theta}\right)^3$$

Zahl der angeregten Phononen – Debye Näherung:

$$\begin{aligned}N_{ph} &= \int_0^{\omega_D} D(\omega)\langle n(\omega,T)\rangle d\omega \\ &= \frac{3V}{2\pi^2v_D^3}\left(\frac{k_BT}{\hbar}\right)^3\int_0^{x_D} \frac{x^2}{e^x-1}dx \\ N_{ph} &\propto \begin{cases} T^3 & \text{für } T \ll \Theta \\ T & \text{für } T \gg \Theta \end{cases}\end{aligned}$$

Wärmekapazität – Einstein Näherung

$$\begin{aligned}\langle n(\omega,T)\rangle &= \frac{1}{\exp(\hbar\omega/k_BT)-1} + \frac{1}{2} \\ D(\omega) &= 3N\delta(\omega-\omega_E) \\ C_V &= 3Nk_B\left(\frac{\Theta_E}{T}\right)^2\frac{\exp\left(\frac{\Theta_E}{T}\right)}{\left[\exp\left(\frac{\Theta_E}{T}\right)-1\right]^2} \\ \Theta_E &= \frac{\hbar\omega_E}{k_B}\end{aligned}$$

Wärmeleitfähigkeit  
Fourier-Gleichung für Wärmefluss:

$$j_Q = -\lambda \nabla T$$

kinetische Gastheorie (Phononen = ideales Gas):

$$\lambda = \frac{1}{3}Cv_l$$

- $C$  spez. Wärme
- $v$  mittlere Geschwindigkeit
- $l$  mittlere freie Weglänge

$$\lambda = \frac{1}{3}\sum_j\int_0^{\omega_{max}}c_j(\omega)v_j(\omega)l_j(\omega)d\omega$$

$$c_j(\omega) = \frac{dC_j}{d\omega}$$

Mehrere unabhängigen Streumechanismen:

$$\frac{1}{l} = \frac{1}{l_A} + \frac{1}{l_B} + \dots$$

8 Elektronen im Festkörper  
Elektronen sind Fermionen: Fermi-Dirac Statistik:

$$\langle f(E,T)\rangle = \frac{1}{\exp\left(\frac{E-\mu}{k_BT}\right)+1}$$

Dispersion:

$$E = \frac{\hbar^2k^2}{2m}$$

Freies Elektronengas – Zustandsdichte

$$\begin{aligned}D(E) &= \frac{1}{2\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}\sqrt{E} \\ \rho_k &= \frac{2V}{(2\pi)^3}\end{aligned}$$

Chemisches Potenzial und Fermi Energie

$$\begin{aligned}\mu &= \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V} \\ E_F &= \mu(T=0)\end{aligned}$$

Mit  $n = \frac{N}{V} = \int_0^\infty D(E)f(E,T=0)dE = \int_0^{E_F} D(E)dE$  lässt sich leicht zeigen:

$$\begin{aligned}E_F &= \frac{\hbar^2}{2m}\left(3\pi^2n\right)^{\frac{2}{3}} \\ k_F &= \left(3\pi^2n\right)^{\frac{1}{3}} \\ v_F &= \frac{\hbar}{m}\left(3\pi^2n\right)^{\frac{1}{3}} \\ T_F &= \frac{E_F}{k_B}\end{aligned}$$

Spezifische Wärme (Sommerfeld):

$$c_V^{el} \approx \frac{\pi^2T}{3T_F}\frac{2nk_B}{2} = \gamma T$$

Elektronen im periodischen Potenzial

$$V(r) = \sum_G V_G e^{iG\cdot r}$$

$$\psi_k(r) = \left(\sum_G c_{k-G} e^{-iG\cdot r}\right) e^{ik\cdot r} = u_k(r) e^{ik\cdot r}$$

$$\psi_k(r+R) = \psi_k(r) e^{ik\cdot R}, \quad \psi_{k+G}(r) = \psi_k(r)$$

9 Elektronische Transporteigen-schaften

Effektive Masse

$$\begin{aligned}v_n(k) &= \frac{1}{\hbar}\nabla_k E_n(k) = \frac{1}{\hbar}\frac{\partial E_n(k)}{\partial k} \\ F &= \hbar\frac{dk}{dt} = -e[\mathcal{E}(r,t) + v(k) \times B(r,t)]\end{aligned}$$

$$\frac{dv_i}{dt} = \sum_{j=1}^3\left(\frac{1}{m^*}\right)_{ij}F_j$$

$$\left(\frac{1}{m^*}\right)_{ij} = \frac{1}{\hbar}\frac{\partial^2 E(k)}{\partial k_i\partial k_j}$$

10 Halbleiter

11 Supraleitung

12 Sonstiges

$$k = \frac{2\pi}{\lambda}$$