4. Moleküle und Festkörper

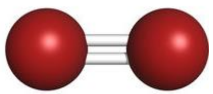
Prof. David Hunger

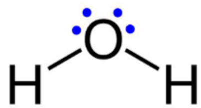
Physikalisches Institut, KIT Fakultät für Physik

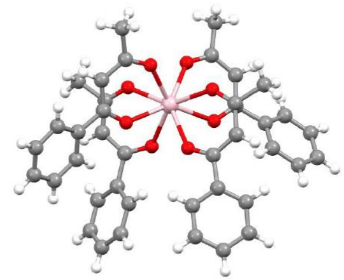
Moleküle und Festkörper

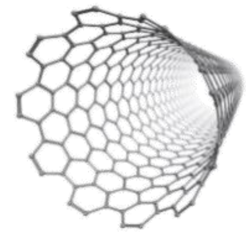
- Materie tritt meist nicht in einzelnen, isolierten Atomen auf

Moleküle



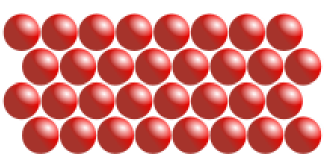


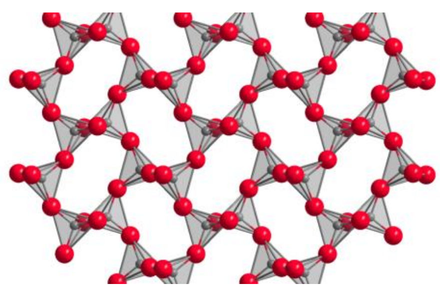


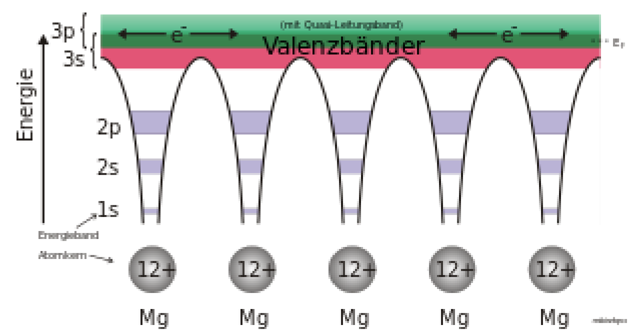


Kondensierte Materie

- Flüssigkeiten, Polymere, amorphe & kristalline Festkörper







Themenübersicht

- Quantenstatistik
- Chemische Bindung
- Strukturen in Kristallen
- Kristalle als Beugungsgitter
- Gitterschwindungen
- Elektronen im Festkörper
- Eigenschaften von Festkörpern
  Wärmekapazität, elektrische Leitfähigkeit
- Halbleiter
- Supraleiter

4.1 Quantenstatistik

Systeme mit vielen Teilchen $(N_A = 6 \times 10^{23})$
einzelne Mikrozustände nicht verfolgbar

- brauche statistische Behandlung, analog zu klassischer statistischer Physik

Besonderheiten

- Ununterscheidbarkeit von Quantenteilchen
- Pauli Prinzip: Nur ein Teilchen pro Zustand für Fermionen

Prinzip

Makroskopisch beobachtbare Größen sind Mittelwerte einer großen Anzahl von möglichen Mikrozuständen

Beispiel: klassische statistische Mechanik

- Ideale Gasgleichung

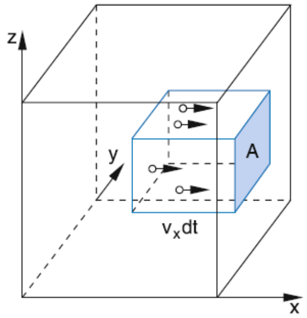
  $p\,V = n\,R\,T = N\,k_B T$ Zusammenhang zwischen Druck p, Volumen V, Temperatur T

  mit n Stoffmenge (Molmenge), R Gaskonstante, k_B Boltzmann Konstante

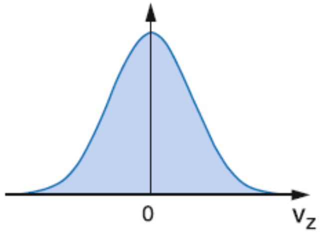
Mikroskopische Betrachtung: Druck als mittlerer Impulsübertrag pro Zeit

$$pV = \frac{N}{3} m\overline{v^2} = \frac{2}{3} N\,\bar{E}_{kin}$$

$$\bar{E}_{kin} = 3\,\frac{1}{2} k_B T$$



- x, y, z – Komponenten sind Gaußverteilt um 0,
- Standardabweichung $\sigma = \sqrt{k_B T/m}$
- Geschwindigkeitsbetrag folgt Maxwell-Boltzmannverteilung
- Verteilung der Energie: Boltzmann Verteilung $w(E) \sim e^{-E_{kin}/k_B T}$
- Teilchenzahlverteilung $n(E) = D(E)\,w(E) \sim v^2 e^{-mv^2/2k_B T}$
- $D(E)$ Zustandsdichte = # Zustände im Energieintervall $[E, E + dE]$



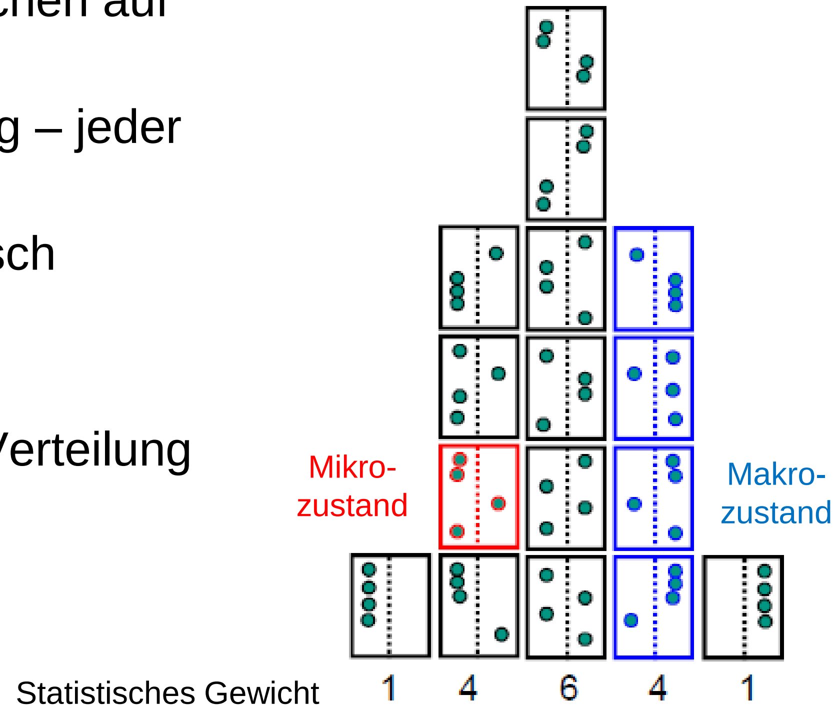
Mikrozustände und Makrozustände

Realisierungsmöglichkeiten verschiedener Konfigurationen

Beispiel: Verteile vier unterscheidbare Teilchen auf zwei Teilvolumina (links / rechts)

- Mikrozustand: eine individuelle Verteilung – jeder gleich wahrscheinlich
- Makrozustand: umfasst alle makroskopisch äquivalenten Mikrozustände

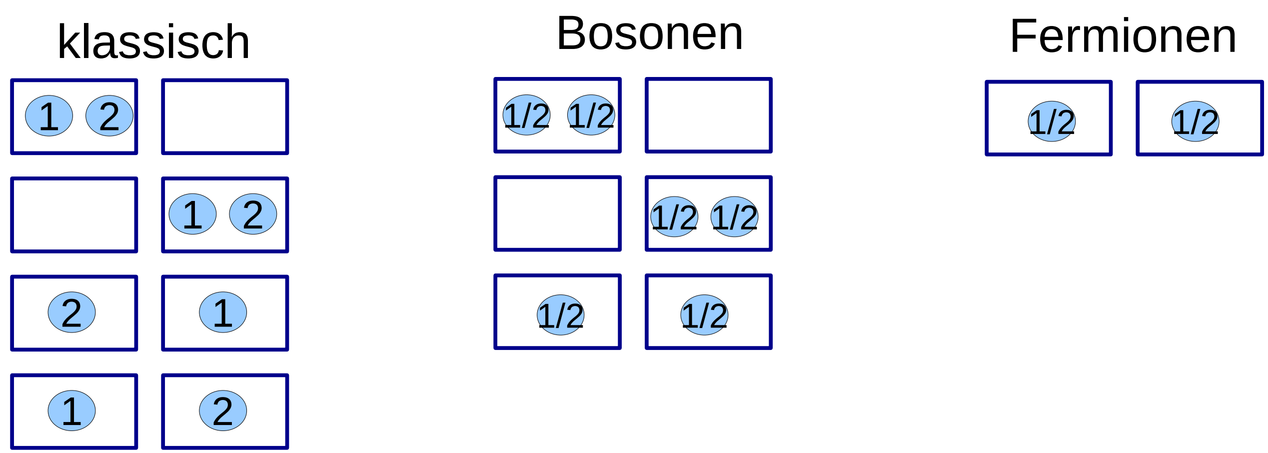
- Statistisches Gewicht für gleichmäßige Verteilung (hier N/2) hat ausgeprägtes Maximum



Quantenstatistik

- Klassische Teilchen: unterscheidbar → beliebig viele im selben Zustand
- Bosonen: ununterscheidbar → beliebig viele im selben Zustand
- Fermionen ununterscheidbar → nur ein Teilchen pro Zustand

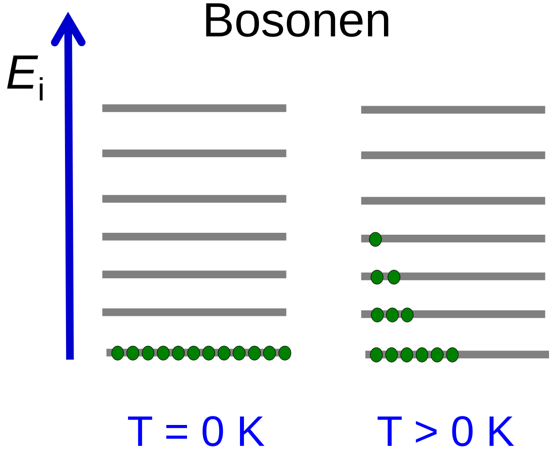
- Beispiel: 2 Teilchen, 2 Zustände

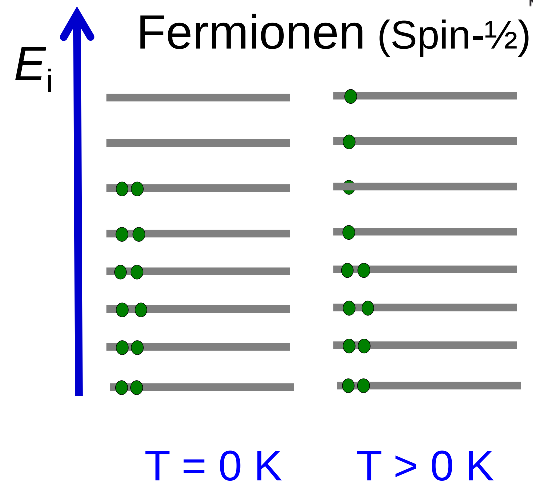


4 Anordnungen 3 Anordnungen 1 Anordnung

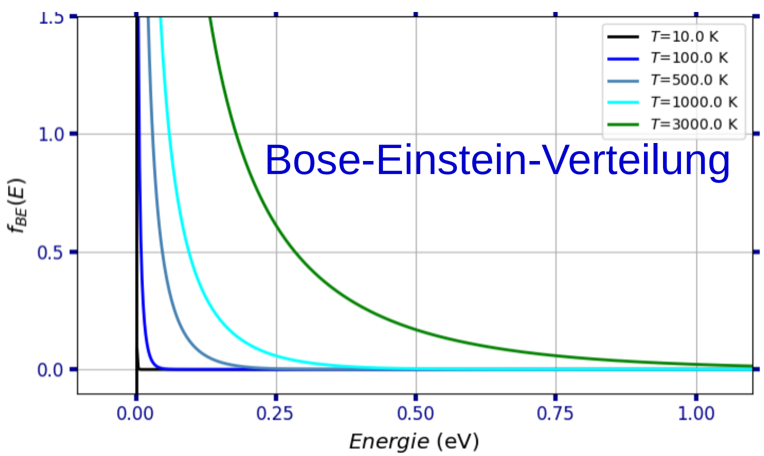
Quantenmechanik ändert die statistischen Abzählregeln!

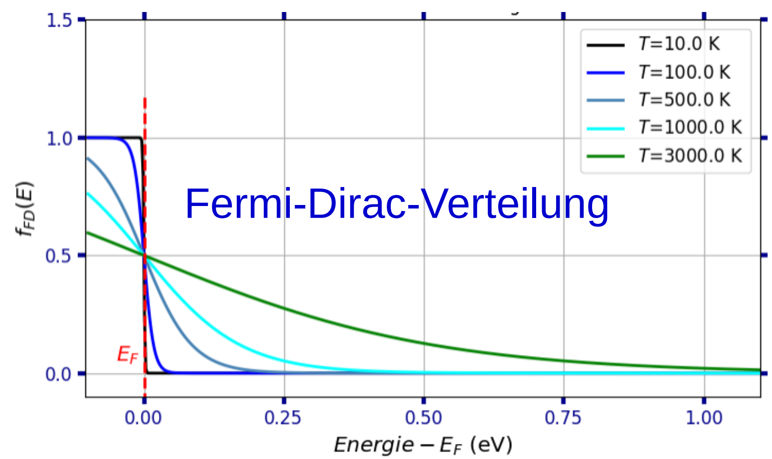
Energieverteilung





Die bei T= 0 K höchste vorkommende Energie heißt „**Fermi-Energie**“





$$f_{\mathrm{BE}}(E,T) = \frac{1}{\exp\left(\frac{E-\mu}{k_B T}\right) - 1}$$

$$f_{\mathrm{FD}}(E,T) = \frac{1}{\exp\left(\frac{E-E_{\mathrm{F}}}{k_B T}\right) + 1}$$

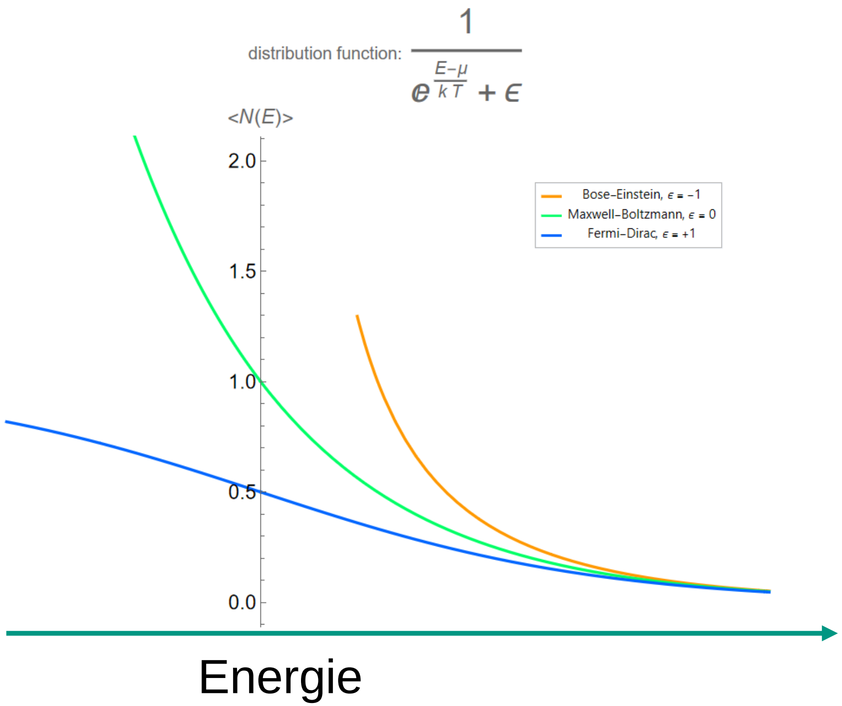
Chemisches Potential μ

Energieverteilung

$$f_{\mathrm{BE}}(E,T) = \frac{1}{\exp\left(\frac{E-\mu}{k_B T}\right) - 1}$$

$$f_{\mathrm{FD}}(E,T) = \frac{1}{\exp\left(\frac{E-E_{\mathrm{F}}}{k_B T}\right) + 1}$$

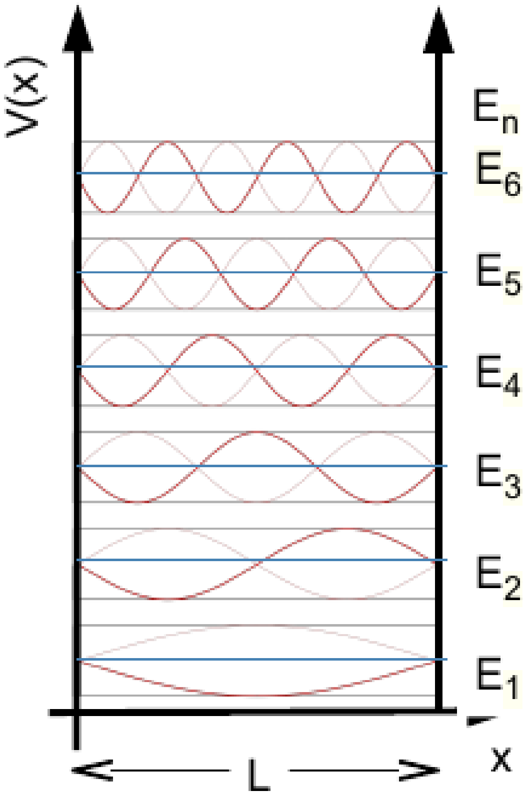
- Für $E \gg k_B T$: Konstante $+1$ bzw -1 vernachlässigbar
  → Übergang zur klassischen Boltzmannverteilung für $E \gg k_B T$



Beispiel
$k_B T = 25meV$ bei Zimmertemperatur
$E = h\nu = 2eV$ elektronische Anregung mit sichtbarem Photon
$\frac{E}{k_B T} \approx 100$ → Boltzmann Verteilung gute Näherung

Beispiel: Planck‘sche Strahlungsformel

- Photonen sind Bosonen mit Spin 1 aber nur zwei Spinzuständen (Polarisation)
- Benötigen Bose-Einstein Verteilung + Zustandsdichte



Zustandsdichte
Zahl der Zustände pro Frequenzintervall
Zählen stehende Wellen im 3D Kasten

Zustände im 3D Kasten

- Analog zu Potentialtopf für Teilchen

$$E = A\sin(k_x x)\sin(k_y y)\sin(k_z z)$$

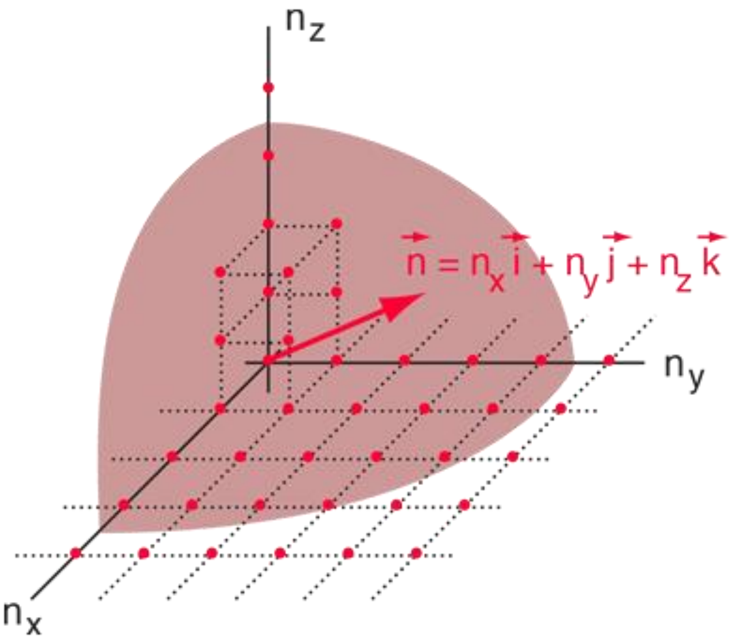
$$k_x = \frac{n_x\pi}{L_x}, k_y = \frac{n_y\pi}{L_y}, k_z = \frac{n_z\pi}{L_z}$$ eine Quantenzahl pro Raumdimension

- für $L_x = L_y = L_z = L \;\rightarrow\; \vec{k}_n^2 = \frac{\pi^2}{L^2}\left(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2\right)$

Anzahl möglicher Zustände zu festem k

- Volumen eines Kugel-Oktanden im k –Raum

$$Z\left(\left|\vec{k}\right|\right) = \frac{1}{8}\frac{4\pi}{3}\vec{n}^3 = \frac{1}{8}\frac{4\pi}{3}\frac{\left|\vec{k}\right|^3}{\left(\frac{\pi}{L}\right)^3}$$

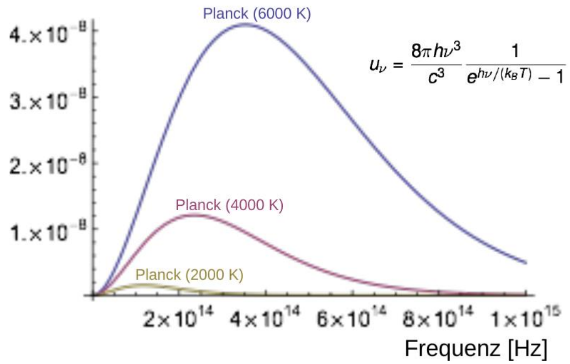


Planck‘sche Strahlungsformel

- Zwei Polarisationszustände → Faktor 2
- Frequenz der Photonen gegeben durch $\nu(k) = \frac{ck}{2\pi}$
- Mit Volumen V des Kasten

$$Z(\nu) = 2\,\frac{V}{6\pi^2}\frac{8\pi^3\nu^3}{c^3} = \frac{8\pi\nu^3}{3c^3}V \quad \text{bzw mit } E = h\nu \rightarrow\ Z(E) = \frac{8\pi E^3}{h^3c^3}V$$

- Zustandsdichte $D(E) = \frac{\partial Z(E)}{\partial E} = \frac{8\pi E^2}{h^3c^3}V$



- Energiedichte des Photon Gases

$$\frac{\langle E\rangle}{V} = \int dE\; E\cdot D(E)\cdot f_{BE}(E,T) = \int dE\,\frac{8\pi E^3}{h^3c^3}\cdot\frac{1}{\exp\left(\frac{E}{k_BT}\right)-1}$$

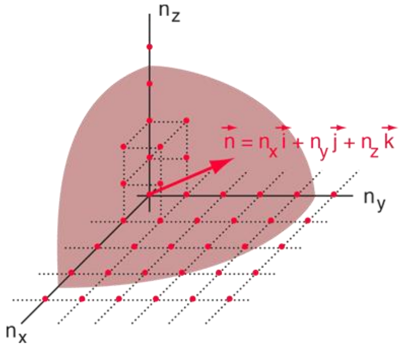
Planck‘sches Strahlungsgesetz

Beispiel 2: Elektronengas im 3D Kasten

- Mit wenigen Modifikationen können wir analog sehr viele Elektronen im 3D Potentialkasten als „Elektronengas“ behandeln
- Wellenfunktion für Elektronen ebenfalls Stehwellen mit

$$\vec{k}_n^2 = \frac{\pi^2}{L^2}\left(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2\right)$$

- Überlegungen zur Zustandsdichte lassen sich übertragen
- Elektronenspin ergibt zwei Zustände je k_n



- Zahl der Elektronenzustände

$$Z(k) = 2\,\frac{1}{8}\frac{4\pi}{3}\vec{n}^3 = \frac{1}{3\pi^2}k^3\,V$$

Elektronengas im 3D Kasten

- **Unterschied 1**: Zusammenhang zwischen Energie und k-Vektor

$$E = \frac{\vec{p}^2}{2m} = \frac{\hbar \vec{k}^2}{2m_e} \quad \rightarrow \quad k^2 = \frac{2m_e}{\hbar^2} E, \quad k^3 = \left(\frac{2m}{\hbar^2} E\right)^{3/2}$$

- Einsetzen in $Z_e(k)$ ergibt: $Z_e(E) = \frac{V}{3\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar} E\right)^{3/2}$
- Zustandsdichte

$$D(E) = \frac{\partial Z_e(E)}{\partial E} = \frac{V}{3\pi^2} \left(\frac{2m_e}{\hbar^2}\right)^{3/2} \frac{3}{2} \sqrt{E}$$

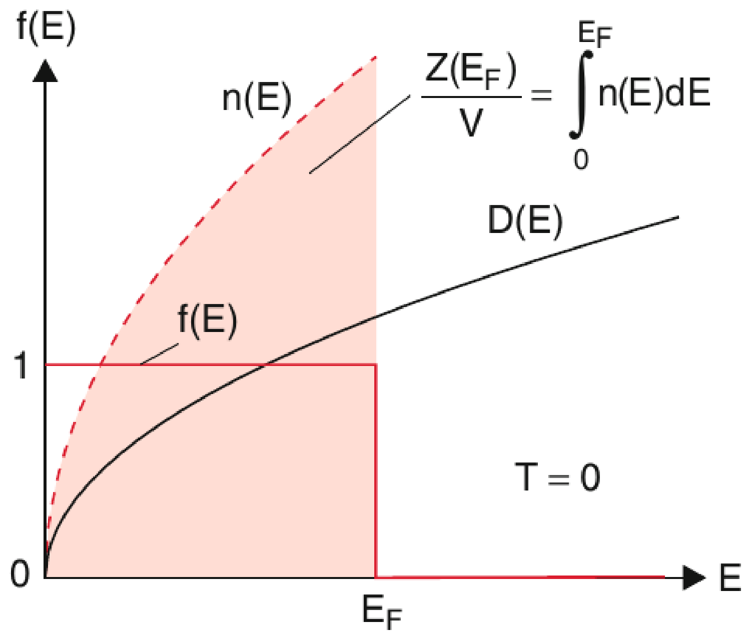
- **Unterschied 2**: Besetzung der Zustände durch Fermionen: Fermi-Dirac Verteilung:

$$n_e(E,T) = D_e(E) \frac{1}{\exp\left(\frac{E-E_F}{k_B T}\right)+1}$$

Elektronengas im 3D Kasten

$$n_e(E,T) = D_e(E) f_{FD}(E) = \frac{V}{3\pi^2}\left(\frac{2m_e}{\hbar^2}\right)^{3/2}\frac{3}{2}\sqrt{E}\,\frac{1}{\exp\left(\frac{E-E_F}{k_B T}\right)+1}$$

für T=0



und T>0