

21.10.08 Vorlesungsmaterial:

Übung Fran Dr. Hoffmann Vojtl Room 4.19
Pepina r.hoffmann@pi.uni-ka.de

⇒ www.physik.uni-karlsruhe.de/Tutorium/WS0809/Physik5

am 28.10 Ein teilw. Halbsamstag

www.pi.uni-karlsruhe.de/lehre/lehre.htm

30.10. erstes Tutorium

Scheinbild: 5mal Umrechnen

⇒ 11.³⁰ - 12.³⁰ Sprechstunde bei Prof

"Atomphysik (Quantenmechanik) des festen Zustandes"

typisch für Festkörper:

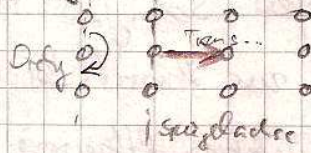
- viele Atome $\sim 10^{23} \text{ cm}^{-3}$: N-Körper Problem
- viel komplexer als Atom- und Molekülphysik
- eine weitere Vereinfachung: elementare Bausteine des Festkörpers (Atome, Ionen, Moleküle) sind meist regelmäßig angeordnet.

→ Kristallines Festkörper

Aufgebaut aus 3dim. Anordnung (periodisch) von Bausteinen.

Jeder Baustein hat eine Umgebung die sich period. vorh.

Raumgitter (= Umgebung)



• Translationssymmetrie

• weitere Symmetrien z.B. Drehungen, Spiegelungen

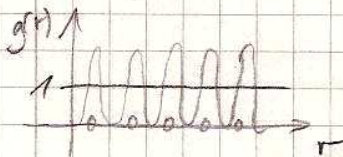
Kristalleigenschaften sind häufig anisotrop

Amorphe Festkörper z.B. Gläser, Polymere, Gele

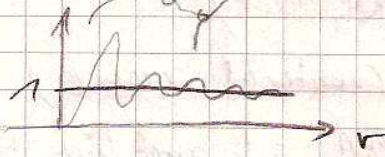
"regellose" Anordnung von Bausteinen, also keine atomare Fernordnung aber eine Nahordnung

statische Beschreibung über eine Verteilungsfkt. $g(r)$ der Abstände zwischen den Atomen

Kristallin Quarz



amorph Glasartig



Fernordnung

Nahordnung

Auch in Kristallen gibt es Unvollkommenheiten auch "Defekte", auch technisch wichtig

Historie

Reit ~ 150 Jahren: makroskop. Eigenschaften und den Zusammenhang mit Symmetrien, (auch opt. elektr. Eigenschaften)

Wiedemann-Frank-Gesetz 1857

α : Wärmeleitfähigkeit

σ : elektr. Wärmeleitfähigkeit

T: absolute Temperatur

$$\frac{\alpha}{\sigma \cdot T} = \text{konst. für verschiedene Metalle}$$

1900: Drude: klassische Theorie des Elektronengases in Metallen

1910: v. Laue, Ewald, Bragg: Strukturanalyse mit Röntgenstrahlen

1911: Kamerlingh-Onnes: Supraleitung

1933: Bethe, Sommerfeld: Fermistatistik auf e^- in Festkörper angewandt.

Born: Gitterdynamik

1948: Baden, Britton, Shockley: Transistor

1957: BCS, Baden, Cooper, Schrieffer: Theorie der Supraleitung

1960: Methodenentwicklung zur theoret. Beschreibung von Festkörpern

z.B. Kohn: „Dichtefunktionaltheorie“ Energie funktional der Elektro.

heutige Festkörperphysik

a) grundlegende physikalische Eigenschaften

z.B. Wechselwirkung zw. Elektronen, „beschränkter Vielteilchereffekt“
magnetische Eigenschaften von Supraleitern

b) neue Phänomene

z.B. Quanten-Hall-Effekt v. Klitzing 1971 (N.P. 1985)

faktoriertes QHE Störmerdal 1981 NP 1999

„Hochtemperatur“-Supraleitung $T_c \sim 160 \text{ K}$

Bednorz & Müller 1986 (N.P. 1987)

c) Materialwissenschaft (material science)

z.B. Halbleiter nach Maß z.B. auch für HL-Laser

amorphe Festkörper „bulk metallic glasses“

Magnete Nd-Fe-B (Neodym, Eisen, Bor) permanent

H in Metallen (als Energiespeicher)

d) keinstliche Strukturen

Vieljadschichten („artificial superlattices“)

z.B. Fert, Grünberg 1988, "Kaiser Magnetostruktur" (N.P. 2002)

Nanostrukturen (Abmessungen $\leq 100\text{nm}$)

• Quantenmechanische Effekte im el. Transport

e) Oberflächenphysik

wichtig für die HL-Technik, Katalyse etc. (NP 2002)

f) experimentelle Techniken

Spektroskopien (Licht, z.B. Synchrotronstrahlung, Neutronen)

Rastertunnelmikroskop Binnig, Rohrer 1981 (NP 1986)

Elektronenmikroskopie

Festkörperphysik ist ein Teil der "Physik kondensierter Materie"

• z.B. Quantenflüssigleiter ^4He , ^3He

• ultrakalte atomare Gase in optischen Fallen

Cohen-Tannoudji (NP 1998)

Bose-Einstein Kondensation (BEC) Cornell, Wieman, Ketterle 1995 (NP 2001)

"Kristalle" aus ultrakalten Atomen in optischen Gittern

1. Bindungsgesetze

1.1 Allgemein

Wenn viele Bausteine (A, I, M) im Kristall zusammengepackt:

Erniedrigung der Gesamtenergie

(Energie freier Bausteine) - (Energie der Bausteine im Kristall) = Bindungsenergie U_B

U_B wird frei bei Kristallisation auf statische Gitterenergie, Kohäsionsenergie

Im Kristall: wohldefiniert gleiche Wirkung der Bausteine

erfordert: ausreichende Wechselwirkung bei großen Abständen (\Rightarrow Fernwirkung)

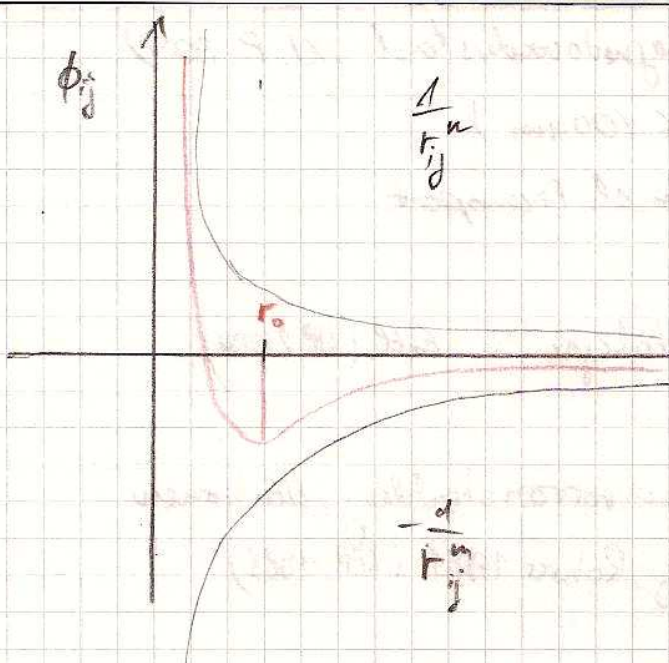
abstoßende WW bei kleinen Abständen (\Rightarrow Stabilität)

Allgemeine Ansatz für potentielle Energie zwischen zwei Atomen/Ionen (Ionen)

im Abstand $r_{ij} = r_i - r_j$

$$\phi_{ij} = -\frac{a}{r_{ij}^m} + \frac{b}{r_{ij}^n}$$

mit $a, b, m, n > 0$ Konstanten



Dass eine stabile Lage möglich ist muss $n > m$ gelten.

U_B lässt sich aus ϕ_{ij}

berechnen.
$$U_B = \frac{U}{2} \sum_{j=1}^Z \phi_{ij}(r_0)$$

Dies ist eine Näherung, da unter Umständen Wd wichtig sind.

Experimentell findet man: $U_B \sim 0,1 \dots 10 \frac{eV}{\text{Atom}}$

Für die Bindung verantwortlich sind die elektrost. Kräfte der Elektronenkerne und Ionenrümpfe

- 4 Grundtypen:
- kovalente Bindung (Überlapp der Wellenfkt)
 - ionische Bindung
 - metallische Bindung
 - Van der Waals Bindung
- dazu Wasserstoffbrückenbindung

Bindungstypen: in der Natur häufig Kristallformen
z.B: Ge \rightarrow Gats \rightarrow CaSe \rightarrow KCl

23.10.08

1.2 Kovalente Bindung

Durch Überlapp der Wellenfkt zwischen nächsten Nachbarn \Rightarrow Molekülwellenfkt
Wie erhält man Molekülwellenfkt?

Näherungsverfahren: z.B. Variationsverfahren

Schrodinger Gf. für Moleküle $H\psi = E\psi$ exakte Lösung

Erwartungswert der Energie $E = \frac{\int \psi^* H \psi d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau}$

Satz (ohne Beweis): Sei $\psi_1 \neq \psi$ Näherungslösung, dann gilt für den ψ -Grundzustand $E \leq E' = \frac{\int \psi_1^* H \psi_1 d\tau}{\int \psi_1^* \psi_1 d\tau}$

Vorgehen: 1. Parameter gute Näherung $\psi'(a, b, c, \dots)$

2. minimalisiere $E'(a, b, c, \dots)$, d.h. wähle a, b, c, \dots so dass $\frac{\partial E'}{\partial a} = \frac{\partial E'}{\partial b} = \dots = 0$

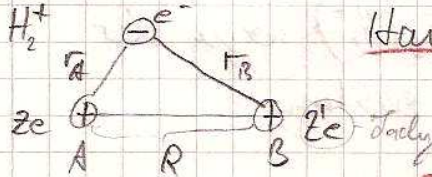
Die verschiedenen Methoden zur Berechnung von Molekülorbitalen (MO) unterscheiden sich durch die Wahl der ψ'

a) LCAO-Methode Linear Combination of Atomic Orbitals, an Beisp: H_2^+

Ansatz: $\psi' = c_A \psi_A + c_B \psi_B$ ψ_A, ψ_B Eigenzustände des Atoms A, B

Hamiltonoperator: $H = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 r_A} - \frac{2'e^2}{4\pi\epsilon_0 r_B} + \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 R}$

Abstoßung der Kerne



Folie

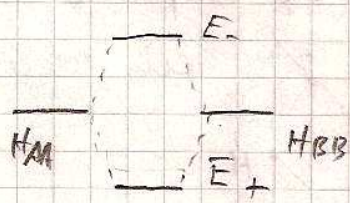
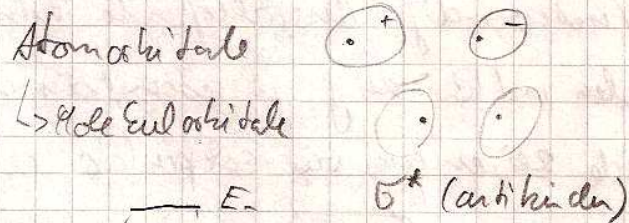
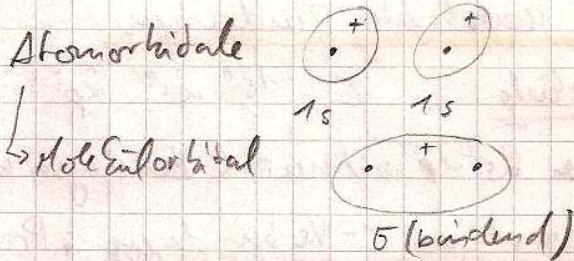
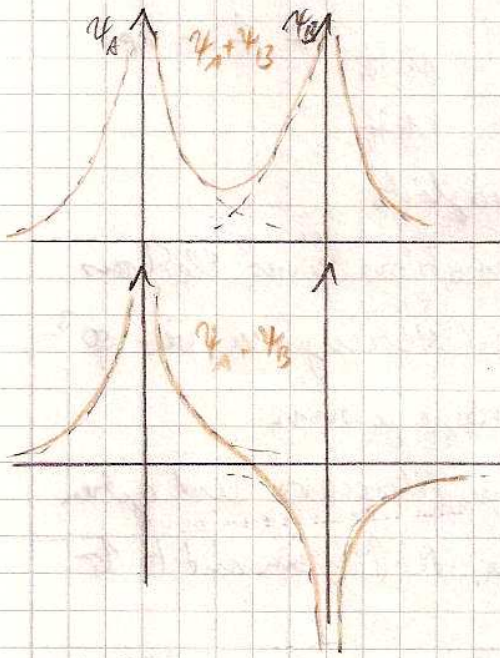
es treten Terme auf $\int \psi_A^* H \psi_B d\tau = H_{AB}$; $\int \psi_A^* \psi_B d\tau = S$ Überlappintegral

$\Rightarrow E_{\pm} \approx E_{\pm}' = \frac{H_{AA} \pm H_{AB}}{1 \pm S}$ mit $c_A = \pm c_B$ für gleiche Atome A = B

Zwei Lösungen

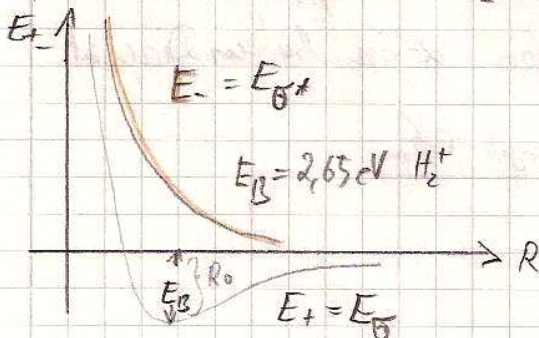
$E = E_-$ zugehörige Wellenfkt $\psi_- \sim \psi_A - \psi_B$ antisymmetrisch

$E = E_+$ " " $\psi_+ \sim \psi_A + \psi_B$



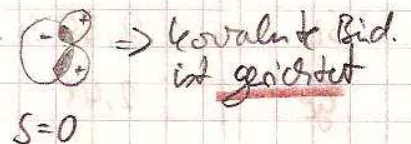
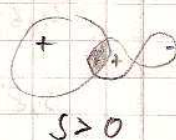
für festes R

Für verschiedene R E_{\pm} berechnen:



Bedingungen für kovalente Bindung:

- guter Überlapp der Atomorbitale
- Symmetrie der Orbitale



H_2^+ und H_2 : in dieser Näherung haben beide die gleichen Molekülorbitale, bei H_2 gehen beide Electr. in den Grundzustand

$E_g \Rightarrow$ Spin einstellung $\uparrow\downarrow$ $S=0$ „Singulett“

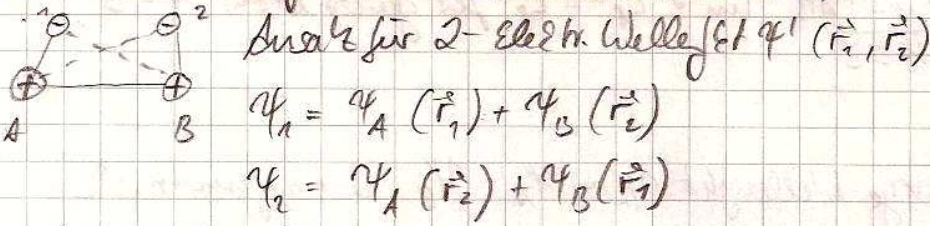
$E_g^* \Rightarrow$ Spin einst. $\uparrow\uparrow$ $S=1$ „Triplett“

antibindend Zustand

Bindungsenergie $E_B(H_2) = 4,72 \text{ eV} < 2 E_B(H_2^+)$ wegen der Coulomb's Wechselwirkung zwischen den beiden Elektronen

(nicht berücksichtigt in LCAO)

b) Valenzbindungsmethode (Heitler-London) an Bsp H_2

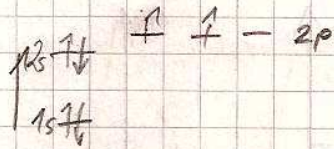


Ansatz: $\Psi'(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = a\psi_1 + b\psi_2$, E' für dies Ψ' berechnen u. minimalisieren

Beispiele für kovalente Bindungen

1. CH_4 -Moleküle

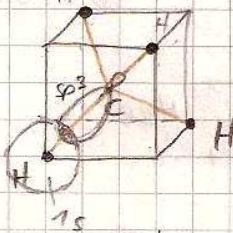
C $1s^2 2s^2 2p^2$



Konfiguration $2s^2 2p^2$ sind nur 2 Bindungen möglich

Bei vierwertigen C-Verbindungen: Promotion eines Elektrons
4,2 eV notwendig. Anschließend Hybridisierung zu vier sp^3 -Orbitalen und Bindung: insgesamt ein Energiegewinn

sp^3 -Hybride zeigen auf vier Eckpunkte eines Tetraeders und gehen ein Molekülorbital (MO) ein mit 4 1s



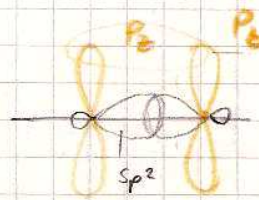
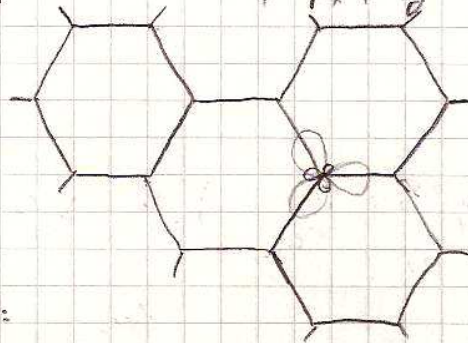
2. Diamant-Gitter: sp^3 -Hybride eines C-Atoms überlappen mit denen benachbarter C-Atome. Auch Si, Ge, α -Sn haben Diamant-Struktur

Struktur	nächster Nachbar-Abstand (Å)	Bindungsenergie $\frac{\text{eV}}{\text{Atom}}$
C	1,54	7,3
Si	2,35	4,64
Ge	2,45	3,87
α -Sn	2,81	3,12

Auch niedrigere Hybridisierungsstufen möglich:

z.B. sp^2 : aus $2s, 2p_x, 2p_y$

$2p_z$ bleibt übrig: π -Binden mit benachbarten C-Atomen möglich



π -Orbitale
immer halb
leicht verschiebbar
„Halbmetall“

Fallbeispiel:

C₆₀ Kroto, Smalley, Curl 1985 entdeckt (NP 1996)

Kohlenstoff-Nanoröhren (einwandig, mehrwandig)

metallisch oder halbleitend je nach

„chiralen“ (schiefen) Winkel

Schichtstrukturen: Flk aus 5. Gruppe: z.B. As sp^2 -Hybr.

Kettenstrukturen: Flk aus 6. Gruppe: z.B. Se sp -Hybr.