

# 9 Atome, Moleküle und Festkörper

## 9.1 Atome als Grundbestandteile der Materie

### 9.1.1 Historisches

Wir gehen heute als selbstverständliche Grundlage davon aus, dass Atome die Bausteine der Materie sind, die uns umgibt und aus der auch wir selber bestehen. Obwohl wir diese Tatsache heutzutage in der Schule unterrichten, und Tageszeitungen sie als bekannt voraussetzen, ist es noch keine hundert Jahre her, dass ihre Existenz auch wissenschaftlich nicht gesichert war. Einzelheiten über ihre Verhalten, ja sogar ihre Größe waren nur in sehr groben Umrissen bekannt.

Der Begriff "Atom" stammt aus dem Griechischen. Zu den zentralen Fragen der griechischen Philosophie gehörte die Suche nach Unvergänglichem, nach einem ewigen Sein. Wenn aber es ein ewiges Sein gab, so schien dies nicht vereinbar mit Veränderungen. Insbesondere Parmenides forderte, dass alles Seiende unwandelbar sein müsse. Veränderungen waren deshalb nicht möglich, respektive nur Schein.

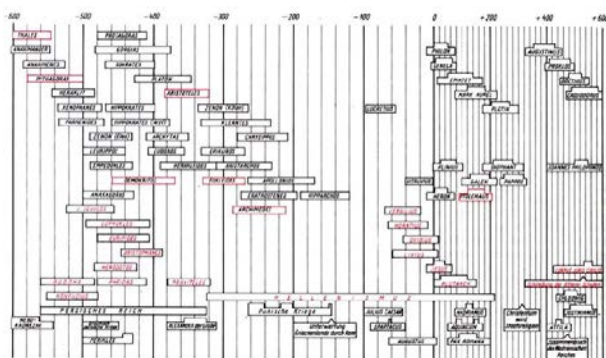


Abbildung 9.1: Zeitliche Abfolge der antiken Philosophen.

Natürlich konnten nicht alle Philosophen diese These akzeptieren (→ Abb. 9.1). Insbesondere Demo-

krit<sup>1</sup> suchte nach einer Lösung dafür. In heutiger Ausdrucksweise kann man seine Lösung etwa so beschreiben: Die Welt besteht nach Demokrit aus leerem Raum und unteilbaren, unwandelbaren Grundbestandteilen der Materie, den Atomen. Wir kennen heute Demokrit deshalb als den Entdecker der Atome. Genau so wichtig wie seine Forderung nach der Existenz von Atomen war aber, dass er dem leeren Raum eine eigenständige Existenz zubilligte. Dadurch wurde die Existenz von Atomen in seinem Sinn erst möglich. Diese bilden die Grundbausteine der Materie, sie und der leere Raum sind unwandelbar. Damit besteht eine sichere Basis für das Sein, und Veränderung ist trotzdem möglich, da die Atome sich im leeren Raum bewegen und neu gruppieren können. Demokrit forderte bereits die Existenz unterschiedlicher Atome, welche sich durch Form, Lage und Geschwindigkeit unterschieden. Auch unsere Sinneseindrücke werden gemäß Demokrit von Atomen übertragen; in heutiger Lesart würden wir sagen, dass auch Licht aus Atomen besteht. Ja sogar die Seele besteht gemäß Demokrit aus Atomen - aus einer besonders glatten, feuerartigen Atomen, welche von Körperatomen umgeben sind.

Demokrit war keineswegs der einzige, der eine solche These vertrat; es gab auch schon frühere Versuche, z.B. durch Leukipp<sup>2</sup>, von dem Demokrit wesentlich beeinflusst wurde.

Aber es gab auch Kritiker, welche sich mit diesem Konzept nicht anfreunden konnten, insbesondere Aristoteles, der lehrte, dass die Materie aus den vier Elementen Erde, Luft, Feuer und Wasser aufgebaut sei. Abb. 9.2 zeigt die vier Elemente und ihre Eigenschaften. Die Eigenschaften der Stoffe sollten dann von der anteilmäßigen Zusammensetzung bestimmt werden. Der große Einfluss von Aristoteles war wohl auch der Hauptgrund dafür, dass die

<sup>1</sup>Demokrit von Abdera (ca. 460 v. Chr. - 370 v. Chr.)

<sup>2</sup>Leukipp (5. Jh. v. Chr., Lehrer von Demokrit)

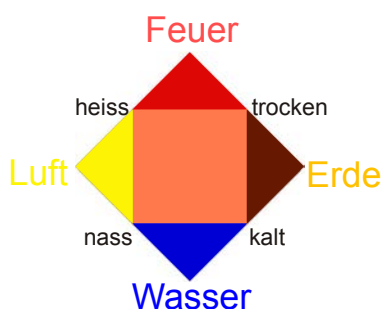


Abbildung 9.2: Elementlehre von Aristoteles (384-322 v. Chr.).

Atomtheorie lange Zeit nicht akzeptiert wurde.<sup>3</sup>

### 9.1.2 Die moderne Atomtheorie

Erst gegen Ende des achtzehnten Jahrhunderts wurde die Atomhypothese auf wissenschaftlicher Grundlage wieder entdeckt.

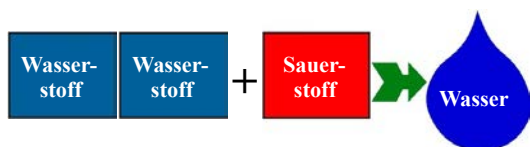


Abbildung 9.3: Gesetz der konstanten Proportionen von Antoine Lavoisier (1743-1794).

Den Anstoß dazu gab die Chemie, wo insbesondere Lavoisier empirisch gefunden hatte, dass chemische Elemente in bestimmten Verhältnissen miteinander reagieren. Wie in Abb. 9.3 gezeigt, entstehen z.B. aus zwei Teilen Wasserstoff und einem Teil Sauerstoff Wasser. Dies war ein völlig unerwartetes Resultat. Wenn die Materie aus den vier aristotelischen Elementen aufgebaut wäre, würde man erwarten, dass diese in beliebigen Verhältnissen reagieren könnten und dabei Produkte mit unterschiedlichen Eigenschaften entstehen würden.

John Dalton<sup>4</sup> führte diese Experimente weiter. Er fand insbesondere, dass die möglichen Verhältnisse, in denen die gleichen Elemente reagieren konnten, durch kleine ganze Zahlen beschrieben werden

<sup>3</sup>Weitere Einzelheiten: [7, 6]

<sup>4</sup>John Dalton (1766 - 1844)

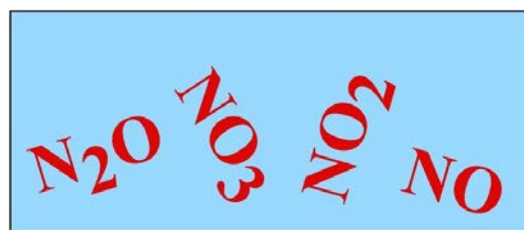


Abbildung 9.4: Gesetz der multiplen Proportionen von John Dalton (1766-1844).

konnten. Abb. 9.4 zeigt als Beispiel verschiedene Moleküle aus den Elementen Stickstoff und Sauerstoff. Diese experimentellen Resultate konnte Dalton 1808 so erklären, dass er die Existenz von Atomen postulierte, die sich unterschiedlich zusammenfügen und so die beobachtete Vielfalt der Substanzen erzeugen.

1811 zeigte Avogadro<sup>5</sup> dass die Dalton'sche Hypothese auch die experimentellen Resultate von Gay-Lussac erklären kann: Das Volumen eines idealen Gases hängt nur von Druck, Temperatur und Teilchenzahl ab, nicht von der Art des Gases.

### 9.1.3 Experimentelle Hinweise für die Existenz von Atomen

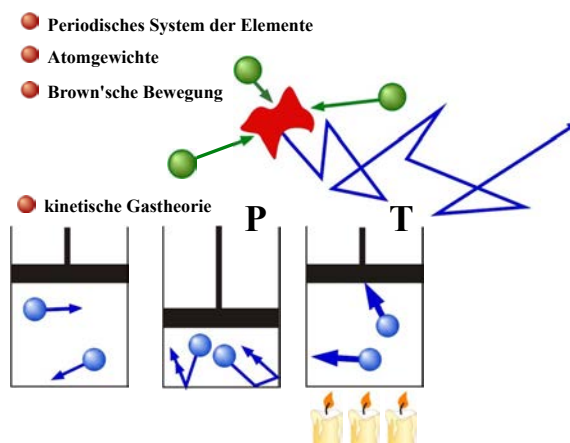


Abbildung 9.5: Entwicklung der Theorie im 19. Jhd.

<sup>5</sup>Lorenzo Romano Amedeo Carlo Avogadro, Conte di Quaregna e Cerreto (1776 - 1856)

Im Verlauf des 19. Jh. kam es zu einer Reihe von weiteren Erkenntnissen, wie in Abb. 9.5 zusammengefasst. So wurden die wichtigsten Arten von Atomen entdeckt und im periodischen System der Elemente aufgelistet - zunächst entsprechend dem relativen Gewicht, dann aufgrund der Ordnungszahl. Die Entdeckung der Brown'schen Bewegung, einer scheinbar zufälligen Bewegung von kleinen Rauch- und Pollenteilchen, wurde als Hinweis auf die Existenz von Atomen gedeutet, welche zwar selber nicht sichtbar sind, aber durch Stöße die Bewegung des Teilchens beeinflussen. Die Annahme, dass Gase aus Atomen aufgebaut seien, erlaubte auch, die Thermodynamik auf ein mechanisches Modell, nämlich die kinetische Gastheorie zurückzuführen und insbesondere den Druck als eine große Zahl von Stößen der Atome mit den Gefäßwänden zu interpretieren. Wenn das Volumen verkleinert oder die Temperatur erhöht wurde, wurden die Stöße zahlreicher und heftiger und der Druck damit größer.

Damit war eine der wichtigsten Grundlagen für die Physik, wie auch für die Chemie geschaffen - obwohl bisher noch niemand ein Atom gesehen hatte. Man glaubte an ihre Existenz, doch niemand wusste, wie die Atome aussehen, ja nicht einmal wie groß sie sind.

Erste Hinweise darauf lieferte die Beugung von Elektronen und Röntgenstrahlen an kristallinen Materialien. Diese ergaben nicht nur eine Bestätigung der Wellenhypothese von de Broglie, sondern auch eine erste Messung von Gitterkonstanten. Allerdings ergeben sie Bilder im Impulsraum, nicht direkt im gewohnten Ortsraum.

#### 9.1.4 Feld-Ionen Mikroskopie

Die erste Methode, welche Atome direkt im Ortsraum sichtbar machte, war die Feld-Ionen Mikroskopie. Wie in Abb. 9.6 gezeigt handelt es sich dabei um ein relativ einfaches Gerät: im wesentlichen benötigt man eine sehr scharfe Spitze, an die man eine positive elektrische Spannung anlegt. Dadurch erhält man an der Spitze ein sehr hohes elektrisches Feld. Außerhalb der Spitze befindet sich mit niedrigem Druck ein Gas, typischerweise Helium oder Barium. Wenn

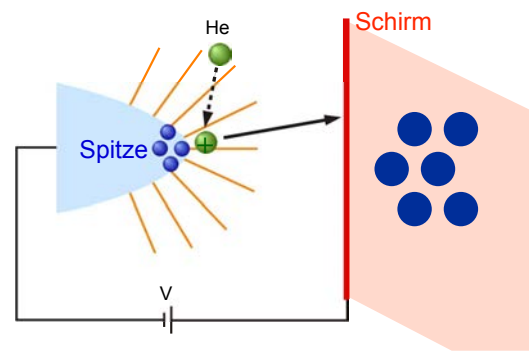


Abbildung 9.6: Schematische Darstellung des Feld-Ionen-Mikroskops.

ein Heliumatom in die Nähe der Spitze gelangt, wird es durch dieses enorme elektrische Feld ionisiert, das heißt diese Metallspitze zieht eines der Elektronen des Heliumatoms weg. Dadurch wird das Heliumatom zu einem positiv geladenen Heliumion und wird nun durch das starke elektrische Feld sehr rasch von der Spitze weg beschleunigt. Nach einer Distanz von etwa 10 cm trifft es auf einen Schirm, wo es sichtbar gemacht wird. Da sich die Atome auf dem direktesten Weg von der Spitze entfernen, entsteht dadurch auf dem Schirm ein direktes Bild der Spitze. Die Vergrößerung kommt direkt durch das Verhältnis des Radius der Spitze zur Distanz vom Schirm zustande und benötigt keine weiteren abbildenden Elemente.

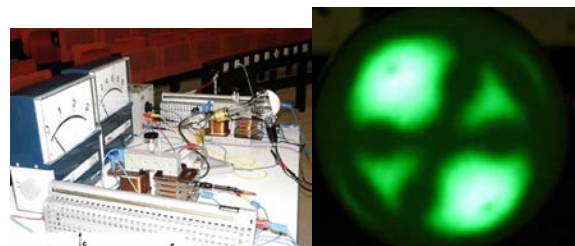


Abbildung 9.7: Messaufbau und Bild eines Feld-Ionen-Mikroskops.

Abb. 9.7 zeigt einen entsprechenden Messaufbau und ein damit aufgenommenes Bild. Man erhält also auf diese Weise auf dem Schirm ein Bild dieser Spitze mit sehr hoher Auflösung. Allerdings ist das Bild ziemlich stark verzerrt. [8] Diese Art von Mikroskopie ist inzwischen mehr als 50 Jahre alt, sorgt aber immer noch für spektakuläre Bilder.

Der Kontrast kommt dadurch zustande, dass die Io-

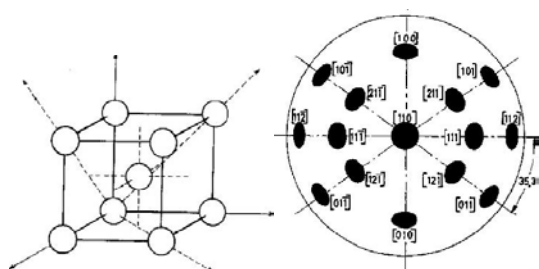


Abbildung 9.8: Atomare Struktur und indizierte Emissionsmaxima.

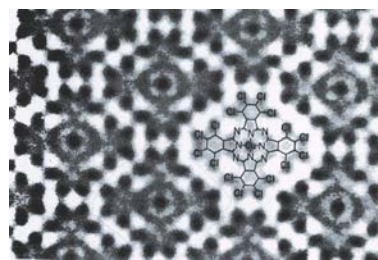


Abbildung 9.9: Atomar aufgelöstes TEM-Bild eines Molekülkristalls.

nisierung des Heliums davon abhängt, dass ein freier Zustand für das Elektron im Metall vorhanden ist. Diese Zustände haben bevorzugte Richtungen innerhalb der Einheitszelle. In diese Richtungen werden die Ionen von der Spitze weg beschleunigt und ergeben dadurch ein Bild der atomaren Struktur der Spitze, wie in Abb. 9.8 gezeigt.

### 9.1.5 Mikroskopie

Eine der heute am weitesten verbreiteten Methoden, mit denen man die atomare Struktur der Materie sichtbar machen kann, ist die Elektronenmikroskopie. Dabei werden anstelle von Licht Elektronenstrahlen verwendet, und anstelle von Linsen aus Glas verwendet man dabei elektromagnetische Linsen, um den Strahl zu fokussieren und abzubilden. Wie beim Lichtmikroskop kann man dabei Bilder erzeugen, wobei die Auflösung sehr viel größer sein kann. Für hoch auflösende Elektronenmikroskopie verwendet man Beschleunigungsspannungen von mehreren 100 kV. Bei diesen Energien bewegen sich die Elektronen relativistisch und ihre de Broglie Wellenlänge liegt in der Größenordnung von  $10^{-12}$  m. Die Auflösung wird somit nicht mehr durch Beugungseffekte beschränkt, sondern nur noch durch experimentelle Probleme, wie z.B. Linsenfehler.

Abb. 9.9 zeigt eine elektronenmikroskopische Aufnahme eines Molekülkristalls. Man sieht hier direkt die einzelnen Atome und kann gut schwerere von leichteren Atomen unterscheiden. Außerdem kann man erkennen, wie diese Atome in Molekülen gebunden sind.

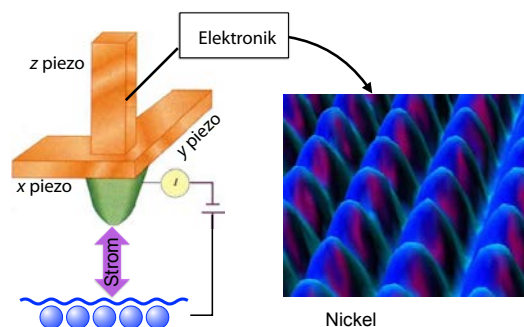


Abbildung 9.10: Prinzip der Raster-Tunnel-Mikroskopie.

Eine neue Art, Atome abzubilden, wurde 1982 in Zürich entwickelt: die Rastertunnelmikroskopie. Wie in Abb. 9.10 gezeigt, wird dafür eine feine Spitze über eine Oberfläche geführt, wobei der Abstand zwischen der Spitze und der Oberfläche konstant gehalten wurde. Indem man die Position der Spitze aufzeichnet, kann man ein Bild der Oberfläche erhalten. Man tastet also die Oberfläche mit einer Spitze ab, benutzt also eine Art verfeinerten Tastsinn, um die Oberfläche sichtbar zu machen.

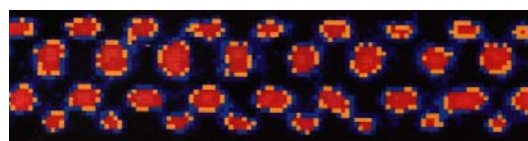


Abbildung 9.11: Ein "Kristall" aus Magnesium-Ionen in einer Ionenfalle.

Auch mit optischen Methoden kann man einzelne Atome sichtbar machen. Abbildung 9.11 zeigt einen Kristall aus atomaren Ionen, welche in einer elektromagnetischen Falle gespeichert und mit Laserlicht zur Fluoreszenz angeregt wurden. Der Grund, dass

diese mit optischen Methoden sichtbar gemacht werden können, liegt darin, dass ihr Abstand auf Grund der Coulomb-Abstoßung in der Größenordnung von  $10 \mu\text{m}$  liegt.

### 9.1.6 Größe eines Atoms

Es gibt heute eine Reihe von Möglichkeiten, die Größe von Atomen zu bestimmen. Bereits erwähnt wurden Rastertunnelmikroskopie und hochauflösende Elektronenmikroskopie. Auch die Röntgenbeugung, welche die Abstände von Atomen in einem Kristallgitter bestimmt, kann als Messmethode betrachtet werden. Eine weitere Möglichkeit ist über die Messung der van der Waals-Konstanten realer Gase, welche das effektive Volumen bezeichnen, welches ein Atom einnimmt. Das effektive Volumen kann auch über die Dichte eines Festkörpers bestimmt werden, sofern die Loschmidt'sche Zahl bekannt ist:

$$\text{Atomvolumen : } V_0 = \frac{4\pi}{3} r^3 = \frac{m_M}{\rho N_L}$$

In enger Analogie dazu kann man die Oberfläche eines Öltröpfchens messen, welches z.B. auf eine Wasseroberfläche aufgebracht wird: Der Ölfilm ist eine Monolage dick, d.h. die Fläche ist gleich der Querschnittsfläche eines Atoms, multipliziert mit der Anzahl der Atome im Öltröpfchen.

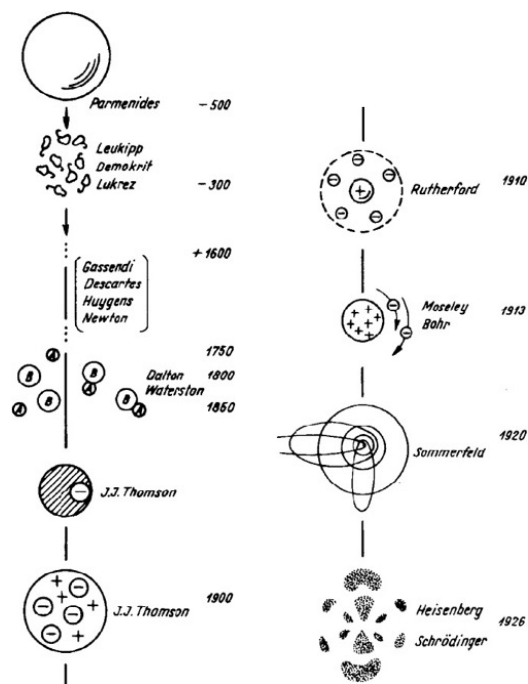


Abbildung 9.12: Überblick über die Historische Entwicklung der Atomtheorie.

## 9.2 Aufbau der Atome

### 9.2.1 Historische Grundlagen

Wenn man Atome als Bausteine der Materie identifiziert hat, stellt sich sofort die Frage, woraus denn die Atome bestehen. Abb. 9.12 fasst die Entwicklung zusammen.

Dabei besteht prinzipiell die Möglichkeit, dass sie elementar, also nicht mehr teilbar sind. Dies entspricht der Idee von Demokrit und auch der vorherrschenden Meinung gegen Ende des 19. Jh. Tatsächlich hatte man aber schon im 19. Jh. erste Hinweise darauf, dass Atome nicht die ewigen und unteilbaren Grundbestandteile der Materie waren, welche Demokrit postuliert hatte. Ein Hinweis auf die endliche Lebensdauer war die Radioaktivität.

Dass sie nicht unteilbar sind zeigte die Entdeckung des Elektrons: bei der Elektrolyse, wie auch bei der Entdeckung der Kathodenstrahlen schienen die Ladungsträger aus den Atomen herauszukommen.

Diese Teilchen, welche z.B. auch in einem Funken



Abbildung 9.13: Joseph John Thomson (1856-1940).

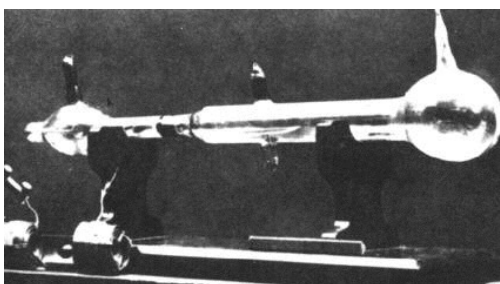
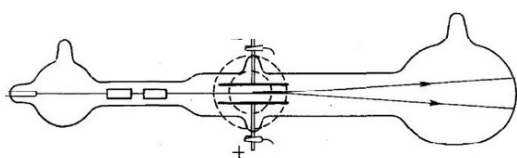


Abbildung 9.14: Vakuumröhre, mit der Thomson seine Messungen durchführte.

beobachtet werden können, sind für alle Arten von Atomen identisch. Sie tragen eine negative elektrische Ladung. Da die Atome elektrisch neutral sind, mussten sie also außer den Elektronen auch einen positiv geladenen Teil enthalten.

Lord Thomson stellte sich das in der zweiten Hälfte des 19. JH. so vor, dass der positiv geladene Teil eine Art Teig oder Pudding darstellte, in dem sich die Elektronen wie Rosinen aufhielten, wie in Abb. 9.15 gezeigt. Damit konnte er schon einige Punkte erklären. Allerdings gab es auch Diskrepanzen zum Experiment; so stimmten die berechneten Schwingungsfrequenzen nicht mit den beobachteten überein.

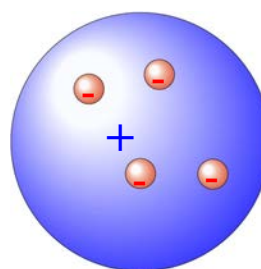


Abbildung 9.15: Atommodell "Pudding mit Rosinen".

## 9.2.2 Rutherford's Experiment

Zu Beginn des 20. Jahrhunderts wurden verschiedene Experimente durchgeführt, welche das Innere des Atoms erkunden sollten. Dünne Metallfolien, wurden mit subatomaren Partikeln, insbesondere Elektronen und  $\alpha$ -Teilchen beschossen.

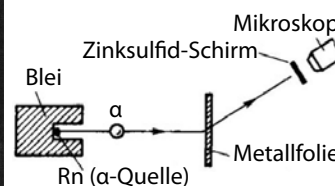
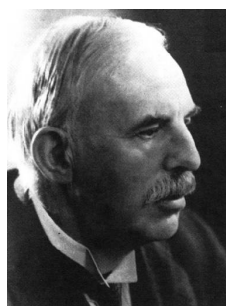
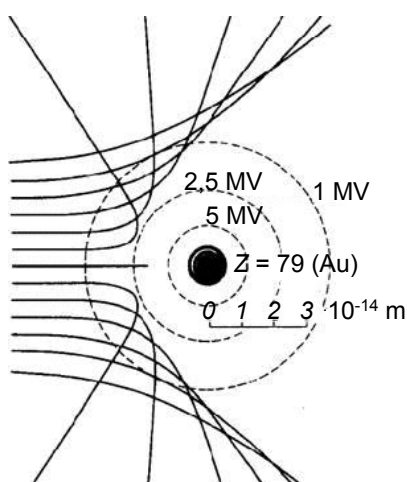


Abbildung 9.16: Rutherford und sein Experiment.

Die bekanntesten Experimente wurden von E. Rutherford (1871-1937, Abb. 9.16) in den Jahren 1911-1913 durchgeführt. Die Resultate zeigten, dass der größte Teil der Teilchen durch die Folien durchflog, ohne wesentlich abgelenkt zu werden.

Ein kleiner Teil aber wurde praktisch in die Richtung zurück gestreut, aus der sie gekommen waren. Abb. 9.17 fasst die Trajektorien zusammen. Dies war ein völlig unerwartetes Ergebnis, in krassem Gegensatz zu den Voraussagen aufgrund des Thomson'schen Modells des Atoms.

Rutherford beschrieb den Ausgang seiner Experimente so, dass es aussah als wäre eine Kanonenkugel an einem Blatt Papier abgeprallt. Die Resultate ließen sich nur interpretieren, wenn man annahm,

Abbildung 9.17: Trajektorien der  $\alpha$ -Teilchen.

dass der größte Teil der Masse des Atoms ist in einem sehr kleinen Gebiet konzentriert ist. Der Durchmesser dieses Atomkerns ist von der Größenordnung von  $4 - 10 \cdot 10^{-15}$  m, etwa 100'000 mal kleiner als das Atom als ganzes. Auf die Erde übertragen, würde dies bedeuten, dass die gesamte Masse der Erde in einer Kugel von wenigen Metern Durchmesser konzentriert wäre. Dieser Kern musste die positive Ladung des Atoms enthalten, während die negative Ladung in den Elektronen lokalisiert war.

### 9.2.3 Das klassische Atommodell

Daraus folgte, dass der Kern positiv geladen sein musste. Aufgrund der damals bekannten Naturgesetze konnte man annehmen, dass das Atom durch elektrostatische Kräfte zusammengehalten wurde, also die Anziehung zwischen entgegengesetzten Ladungen. Damit erinnerte dieses System stark an das Sonnensystem.

Die Elektronen sollten also auf kreisförmigen oder elliptischen Bahnen um den Atomkern kreisen, wobei sie von der elektrostatischen Anziehung auf der Bahn gehalten wurden, wie in Abb. 9.18 gezeigt. Da die Masse des Kerns sehr viel größer war als die der Elektronen, konnte man davon ausgehen, dass der Kern praktisch in Ruhe bleibt, während sich die Elektronen um ihn bewegen, analog zu Planeten um die Sonne.

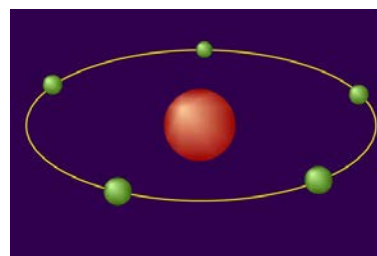


Abbildung 9.18: Modell eines Atoms in der Form eines Sonnensystems.

Dabei tauchte aber ein großes Problem auf: Eine Kreisbewegung ist eine beschleunigte Bewegung. Die Elektrodynamik, welche im 19. Jh. durch Maxwell festgeschrieben worden war, sagte aber voraus, dass beschleunigte elektrische Ladungen elektromagnetische Strahlung aussenden. Diese Strahlung würde Energie aus dem Atom abführen. Das Elektron müsste demgemäß immer näher zum Kern rücken, dabei schneller werden und mehr Energie abstrahlen und innert sehr kurzer Zeit in den Kern stürzen. Nach diesem Modell wären also Atome nicht stabil, es sollten gar keine Atome und deshalb auch keine Materie existieren. Es gab hier also einen Widerspruch zur experimentell beobachteten Tatsache, dass Materie existiert. Damit war klar, dass dieses Modell die Wirklichkeit nicht korrekt beschrieb.

### 9.2.4 Das Wasserstoff-Spektrum

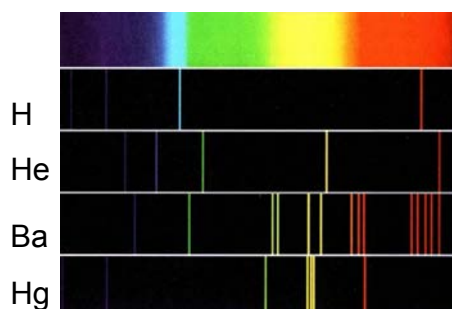


Abbildung 9.19: Spektrum einer thermischen Quelle und von vier atomaren Gasen.

Schon im 19. Jahrhundert hat man festgestellt, dass freie Atome Licht bei einigen wenigen, scharf bestimmten Wellenlängen absorbieren oder emittieren,

wie in Abb. 9.19 gezeigt. Dies war ebenfalls im Widerspruch zu einem Modell der Atome, welche gemäß der klassischen Elektrodynamik den Atomkern umkreisen: die dabei erzeugte Strahlung müsste ein kontinuierliches Spektrum aufweisen.

Um das Spektrum von Wasserstoff (→ Abb. 9.19) zu messen, werden Wasserstoffatome erzeugt und mit einem Elektronenstrahl zum Glühen gebracht. Wenn man das Licht, das insgesamt rosa aussieht, spektral analysiert, findet man eine Reihe von diskreten Emissionslinien. Diejenigen, die im sichtbaren Bereich des Spektrums liegen, können auf dem Bildschirm dargestellt werden. Weitere Linien finden sich im Ultravioletten und infraroten Bereich des Spektrums. Allgemein kann man die Frequenz der Resonanzlinien schreiben als

$$\nu = cR_y \left( \frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right) \text{ mit } n < m$$

$$R_y = \frac{m_e e^4}{8\epsilon_0^2 h^3 c} = 109677,581 \text{ cm}^{-1}.$$

Hier sind  $n$  und  $m$  sind ganzzahlige "Quantenzahlen" und  $R_y$  stellt die Rydbergkonstante dar. Dies entspricht einer Frequenz

$$cR_y = 3,29 \cdot 10^{15} \text{ Hz.}$$

In Energieeinheiten hat sie den Wert

$$hcR_y = 2,18 \cdot 10^{-18} \text{ J} = 13,6 \text{ eV.}$$

Sie gehört zu den wichtigsten Naturkonstanten und bestimmt u. A. die Energieskala chemischer Bindungen.

Rydberg constant $m_e c \alpha^2 / 2h$	$R_\infty$	10 973 731.534(13)	$\text{m}^{-1}$
in hertz: $R_\infty c$		3.289 841 949 9(39)	$10^{15} \text{ Hz}$
in joules: $R_\infty hc$		2.179 874 1(13)	$10^{-18} \text{ J}$
in eV: $R_\infty hc / \{e\}$		13.605 698 1(40)	eV

Abbildung 9.20: Numerische Werte für die Rydberg-Konstante.

Abb. 9.20 gibt die Rydbergkonstante in unterschiedlichen Energie-Einheiten an.

$n$  legt die "Serie" fest:  $n = 1$  definiert die Lyman Serie,  $n = 2$  die Balmer Serie etc. Somit gilt für die

Lyman-Serie

$$\mathcal{E}_m = R \left( 1 - \frac{1}{m^2} \right),$$

für die Balmer Serie

$$\mathcal{E}_m = R \left( \frac{1}{4} - \frac{1}{m^2} \right),$$

Ähnliche Linien findet man im Spektrum einer Quecksilberdampfampe. Ein besser bekanntes Beispiel sind die Natriumdampfampfen, welche als Straßenbeleuchtung verwendet werden. Wenn man die Auflösung des Spektrometers hoch genug wählt, sieht man, dass diese Linien sehr schmal sind.

Auch bei Molekülen, z.B.  $\text{N}_2$ , findet man diskrete Spektrallinien, doch sind sie in diesem Fall nicht mehr ganz so schmal, und ihre Zahl wird größer.

Gemäß der Beziehung zwischen Energie und Frequenz  $\mathcal{E} = h\nu$  bedeutet dies, dass Atome Energie nur in bestimmten Paketen aussenden oder absorbieren. Dies, sowie die Tatsache, dass die klassische Elektrodynamik die Existenz von stabilen Atomen nicht befriedigend erklären konnte, war eine der wichtigsten Triebfedern für die Entwicklung der Quantenmechanik.

Eine weitere wichtige Entdeckung war der Faraday Effekt. Faraday, einer der Pioniere der klassischen Elektrodynamik, hatte gezeigt, dass Magnetfelder die Wechselwirkung zwischen Licht und Atomen beeinflussen. Insbesondere können sie die Polarisationssebene des Lichtes drehen.

### 9.2.5 Das Bohr'sche Atommodell

Aus diesen Tatsachen entwickelte Niels Bohr (1885-1962) im Jahre 1913 ein Atommodell, welches schematisch in Abb. 9.21 dargestellt ist. Er sah sich gezwungen, dafür zusätzlich zu den bekannten physikalischen Gesetzen weitere Annahmen zu machen. Er postulierte insbesondere, dass die Bewegung der Elektronen um den Kern nicht durch die Maxwell Gleichungen beschrieben wurde, sondern dass es stationäre Bahnen geben sollte:



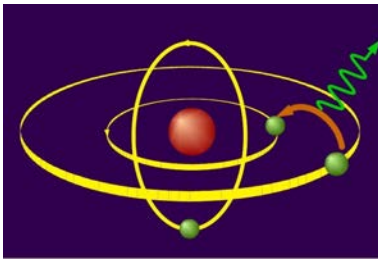


Abbildung 9.21: Schematische Darstellung des Bohr'schen Atommodells.

- es sind nur solche Bahnen erlaubt, deren Bahndrehimpuls ein ganzzahliges Vielfaches des Planck'schen Wirkungsquantums  $\hbar$  ist :

$$L = m_e r^2 \omega = n \hbar.$$

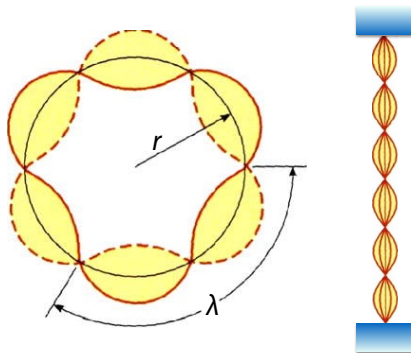


Abbildung 9.22: Stehwellen auf einem Kreis (links) und in einem Fabry-Perot Resonator (rechts).

Man kann dies mit Hilfe von

$$\lambda = \frac{2\pi}{k} = \frac{2\pi\hbar}{p} = \frac{\hbar 2\pi r}{L} = \frac{\text{Umfang}}{n}$$

so interpretieren, dass der Umfang der Kreisbahn gerade einem Vielfachen der Wellenlänge des Elektrons entspricht, wie in Abb. 9.22 gezeigt. Damit sind Radius und Energie des Elektrons festgelegt.

- Bewegung auf diesen Bahnen ist strahlungslos; Absorption und Emission finden beim Übergang zwischen unterschiedlichen Bahnen statt.

Wenn sich das Elektron auf einer dieser Bahnen befand, so sollte es keine Energie abstrahlen. Energie konnte hingegen zwischen Licht und den Atomen

ausgetauscht werden, indem ein Elektron von einer dieser stationären Bahnen auf eine andere sprang - auf diese Weise konnte Bohr das Linienspektrum des Wasserstoffs erklären. Mit Hilfe der Einstein'schen Beziehung  $\mathcal{E} = h\nu$  konnte man damit wiederum die Größe der Atome bestimmen.

Sommerfeld modifizierte die Bohr'schen Postulate: Die Bahn der Elektronen soll elliptisch sein; die große Halbachse ist bestimmt durch die Hauptquantenzahl  $n$ , die kleine durch die Nebenquantenzahl  $k$ ; für diese gilt:  $0 \leq k < n$ . Diese Zustände sind im einfachsten Modell entartet; genauere Betrachtungen zeigen, dass relativistische Effekte die Entartung aufheben: Bahnen, die näher beim Kern sind entsprechen höheren Geschwindigkeiten und damit stärker relativistischen Effekten.

Das Bohr'sche Atommodell wurde parallel zu den Anfängen der Quantenmechanik entwickelt. Dadurch war seine Lebensdauer wohl von Anfang an nur kurz. Insbesondere die Zuhilfenahme von ad hoc Annahmen stellte natürlich einen Schönheitsfehler dar. Wenige Jahre später wurde mit der Schrödinger-Gleichung, resp. der Quantenmechanik von Schrödinger und Heisenberg die Grundlage für eine Beschreibung des Atoms ohne zusätzliche ad hoc Annahmen geschaffen.

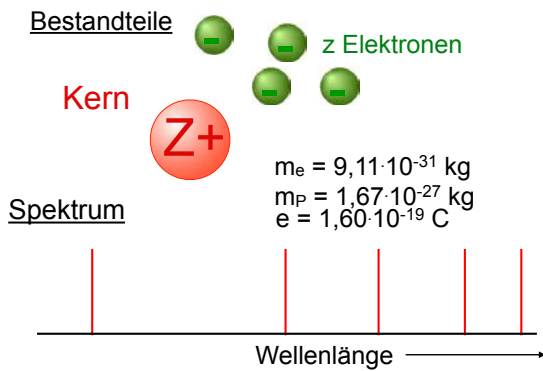


Abbildung 9.23: Fakten zum Wasserstoffatom.

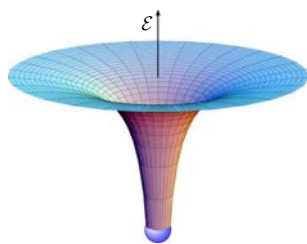


Abbildung 9.24: Coulomb-Potenzial des Kerns.

### 9.3 Die Quantenmechanik des Wasserstoffatoms

#### 9.3.1 Grundlagen, Hamiltonoperator

Das Wasserstoffatom besteht aus einem Proton (Ladung  $+e$ ) und einem Elektron (Ladung  $-e$ ). Der Kern des leichtesten Wasserstoffatoms besteht aus einem Proton; er besitzt die Masse  $m_p = 1,67 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$  und Ladung  $e = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ . Abb. 9.23 fasst die wichtigsten Fakten zusammen.

Die Elektronen wurden 1897 von J.J. Thomson entdeckt. Sie besitzen eine Ladung  $-e = -1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$  und eine Masse  $m_e = 9,11 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$ . Das Elektron kann als Punktpartikel betrachtet werden; man kann ihm aber auch einen Radius von  $2,8 \cdot 10^{-15} \text{ m}$  zuordnen.

Der Hamiltonoperator  $\mathcal{H}$  des Systems hat die Form

$$\mathcal{H} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r} - \frac{\hbar^2}{2m} \Delta. \quad (9.1)$$

Hier stellt der erste Term die Coulomb-Wechselwirkung zwischen Kern und Elektron dar, mit  $r$  als Abstand zwischen Kern und Elektron. Abb. 9.24 zeigt das Potenzial. Der zweite Term ist die kinetische Energie des Elektrons.

#### 9.3.2 Wasserstofforbitale

Die stationären Zustände des Wasserstoffs ergeben sich laut dem Bohr-Sommerfeld'schen Modell dadurch dass die elektronische Wellenfunktion gerade in ein Kreis-, resp. ellipsenförmige Umlaufbahn passt. In der Heisenberg-Schrödinger'schen Quantenmechanik stellen sie Eigenfunktionen des Hamiltonoperators dar. Diese Zustände sind für den Hamiltonoperator (9.1) exakt bestimmbar. Sie werden als Orbitale bezeichnet und mit drei Indizes  $n$ ,  $\ell$  und  $m$  indiziert. In Polarkoordinaten lauten sie

$$\Psi_{n\ell m}(r, \theta, \varphi) = R_{n\ell}(r) Y_{\ell m}(\theta, \varphi). \quad (9.2)$$

Die Radialfunktion ist

$$R_{n\ell}(r) = \frac{2}{n^2} \sqrt{\frac{(n-\ell-1)!}{((n+\ell)!)^3}} \frac{1}{a_0^{3/2}} e^{-r/na_0} \cdot \left(\frac{2r}{na_0}\right)^\ell L_{n+\ell}^{2\ell+1}\left(\frac{2r}{na_0}\right),$$

wobei  $L_{n+\ell}^{2\ell+1}$  das entsprechende Laguerre Polynom darstellt. Die Winkelfunktionen  $Y_{\ell m}(\theta, \varphi)$  sind die Kugel(flächen)funktionen.

Die Hauptquantenzahl  $n$  bestimmt die Energie des Systems und gibt gleichzeitig an, wie groß das entsprechende Orbital ist. Wie in anderen Systemen nimmt die Anzahl der Nulldurchgänge (=Knoten) der Funktion mit der Energie zu. Für Wasserstoff ist die Zahl der Knoten jeweils  $n - 1$ .

Für den oben angegebenen Hamiltonoperator ist die Energie aller Zustände mit gleichem  $n$  identisch. Man spricht von Entartung. Die Energie beträgt

$$\mathcal{E}_n = \frac{\mathcal{E}_1}{n^2} = -\frac{h R_y}{c n^2}.$$

Für  $n = 1$  erhält man den Grundzustand des Wasserstoffatoms

$$\mathcal{E}_1 = -13,6 \text{ eV}.$$

Abb. 9.25 zeigt die Energien.

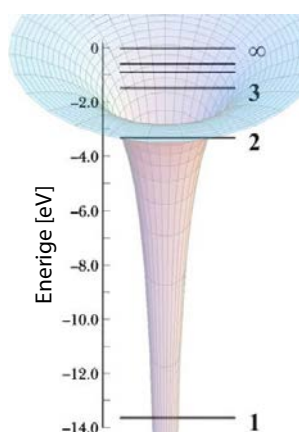


Abbildung 9.25: Energien der Zustände im H-Atom.

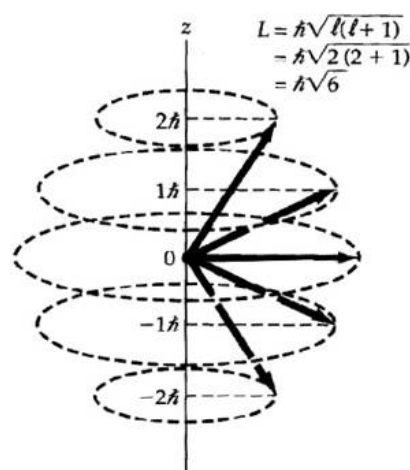


Abbildung 9.26: Quantisierung des Drehimpulses.

### 9.3.3 Drehimpuls

Die Drehimpuls-Quantenzahl  $\ell$  bezeichnet den Bahndrehimpuls des Zustandes  $\Psi_{n\ell m}$ :

$$L = \hbar \sqrt{\ell(\ell + 1)} \quad \ell = 0, 1, 2, \dots, n - 1.$$

Während die Bahn selber nicht scharf bestimmt ist, ist der Drehimpuls in jedem stationären Zustand eine exakte Größe, d.h. sämtliche Messungen des Bahndrehimpulses an einem Elektron in einem bestimmten Zustand würden den selben Wert ergeben. Für Elektronen in einem Zustand mit  $\ell = 0$  (sog. s-Elektronen) verschwindet der Bahndrehimpuls exakt. Dies ist offenbar ein Resultat, welches in einem klassischen Atom nicht möglich wäre.

Nicht nur der Betrag, sondern auch die Orientierung des Drehimpulses sind quantisiert (siehe Abb. 9.26). Deshalb bezeichnet die dritte Quantenzahl  $m$  in Gleichung (9.2) die Komponente des Drehimpulses entlang der z-Achse:

$$L_z = m\hbar; \quad m = -\ell, -\ell + 1, \dots, -1, 0, 1, 2, \dots, \ell.$$

Die z-Komponente kann somit positiv oder negativ sein, der Betrag kann jedoch nicht größer werden, als der gesamte Drehimpuls  $\ell$ .

Die Orbitale können auf unterschiedliche Weise graphisch dargestellt werden, wie z.B. in Abb. 9.27. Auf diese Weise werden auch die Symmetrieeigenschaften besser sichtbar, welche z.B. für die Interpretation der Spektren eine große Rolle spielen. Berechnet

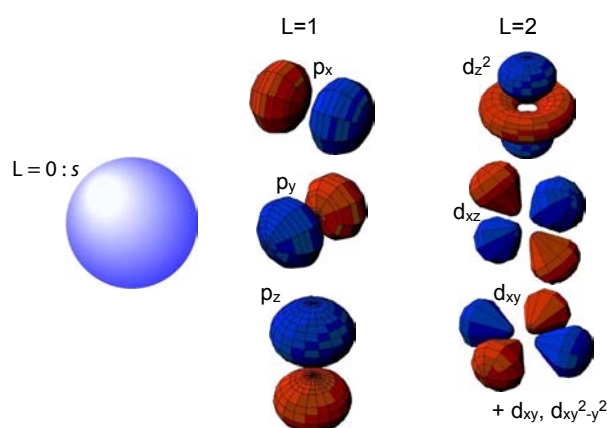


Abbildung 9.27: Graphische Darstellung einiger Wasserstofforbitale.

man den Erwartungswert des Ortsoperators  $\langle \vec{r} \rangle$ , so findet man, dass er für alle Orbitale identisch ist:

$$\langle \vec{r} \rangle_{\Psi_{n\ell m}} = 0,$$

d.h. das Elektron befindet sich im Schnitt beim Kern. Allerdings ist das Quadrat des Abstandes,

$$\langle \vec{r}^2 \rangle_{\Psi_{n\ell m}} > 0,$$

d.h. die mittlere Entfernung vom Kern ist  $> 0$ ; sie wächst mit der Hauptquantenzahl  $n$ .

### 9.3.4 Das Wasserstoffspektrum

Damit kann das Linienspektrum des Wasserstoffs interpretiert werden, welches in Abb. 9.28 dargestellt

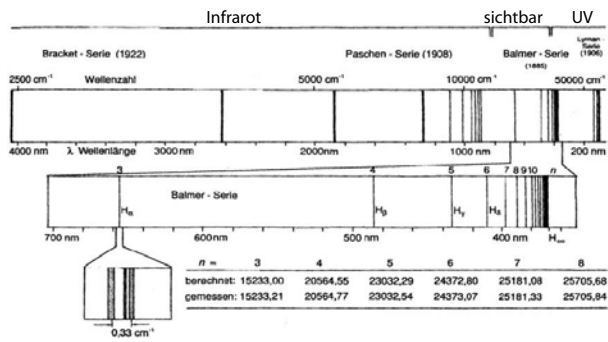


Abbildung 9.28: Übersicht über das Wasserstoffspektrum.

ist. Die einzelnen Linien entsprechen Übergängen zwischen Zuständen mit Hauptquantenzahl  $n_1, n_2$ . Die Lyman-Reihe entspricht den Übergängen in den Grundzustand,  $n = 2$  der Balmer Reihe,  $n = 3$  der Paschen Reihe und so weiter.

### 9.3.5 Elektronenspin

Dass Elektronen nicht nur eine Ladung und eine Masse besitzen, wurde aus der Untersuchung der atomaren Linienspektren sowie des periodischen Systems relativ bald klar. So konnten die beobachteten Aufspaltungen im Magnetfeld (der Zeeman-Effekt) nur erklärt werden, wenn man dem Elektron weitere Eigenschaften zuschrieb.



Abbildung 9.29: Wolfgang Pauli (1900-1958).

Wolfgang Pauli (→ Abb. 9.29) stellte die Vermutung auf, dass die Elektronen durch eine zusätzliche Quantenzahl beschrieben werden müssen, welche nur zwei mögliche Werte annehmen kann. Es

stellte sich heraus, dass diese Quantenzahl dem Spin entspricht, einem quantisierten internen Drehimpuls. Dieser Spin ist an ein magnetisches Moment gekoppelt.

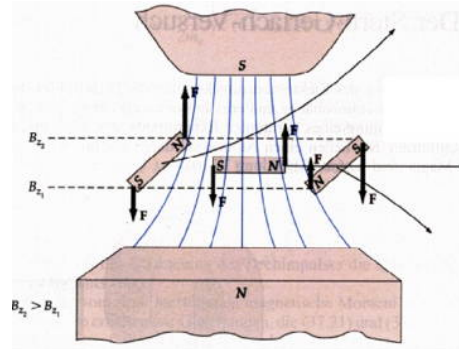


Abbildung 9.30: Kraft auf einen magnetischen Dipol in einem inhomogenen Magnetfeld.

Wie in Abb. 9.30 gezeigt, spürt ein magnetisches Moment, welches durch ein inhomogenes Magnetfeld fliegt, eine Kraft in Richtung des Magnetfeldes, welches von seiner Orientierung bezüglich dem Magnetfeld abhängt. Ist das Magnetfeld stärker beim magnetischen Südpol des inhomogenen Magneten, so wird der fliegende Magnet in die Richtung abgelenkt, in der sich sein magnetischer Nordpol befindet.

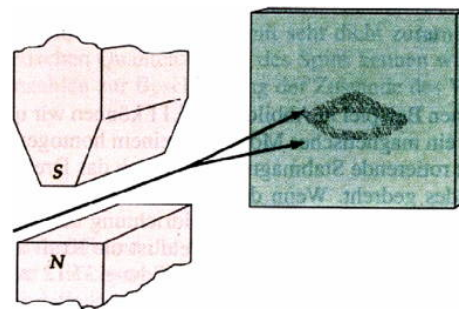


Abbildung 9.31: Resultat des Stern-Gerlach Experimentes.

Stern und Gerlach konnten als erste zeigen, dass diese magnetischen Momente tatsächlich durch Ablenkung in einem inhomogenen Magnetfeld gemessen werden konnten und dass sie praktisch nur zwei unterschiedliche Werte annehmen konnten. Abb. 9.31 zeigt schematisch das Experiment und das gemessene

ne Ergebnis. Ein Elektron besitzt einen internen Drehimpuls, welcher als Spin bezeichnet wird. Er hat die Größe

$$s = \frac{\hbar}{2} = 5,3 \cdot 10^{-35} \text{ Js.}$$

Man kann sich dies in einer ersten Annäherung als eine rotierende Kugel vorstellen. Allerdings ist der Drehimpuls fest, d.h. die Rotationsgeschwindigkeit ist fix.

Eine rotierende, elektrisch geladene Kugel bedingt einen Kreisstrom und damit ein magnetisches Moment. Dies trifft auch für das Elektron zu: es besitzt ein magnetisches Moment

$$\mu = g\mu_B = g \frac{e\hbar}{2m_e}.$$

Der Faktor  $g$  bezeichnet das Verhältnis zwischen dem magnetischen Moment aufgrund des Spins und demjenigen, welches für einen klassischen Kreisstrom erwartet würde. Dieses wird mit  $\mu_B = 9,3 \cdot 10^{-24} \text{ Am}^2$  bezeichnet.

Der Spin ist neben der Ladung und der Masse die dritte fundamentale Eigenschaft eines Elektrons (und vieler anderer Elementarteilchen). Er spielt auch eine wichtige Rolle für die Unterscheidung zwischen Zuständen, welche in der Natur vorkommen (erlaubten Zuständen) und solchen, welche nicht beobachtet werden. So gilt insbesondere, dass zwei Teilchen mit einem Spin, der ein ungeradzahliges Vielfaches von  $\hbar/2$  ist ("Fermionen") sich nie im gleichen Quantenzustand befinden dürfen. Wenn sich z.B. 2 Elektronen im gleichen räumlichen Zustand, z.B. dem Orbital eines Atoms befinden, müssen ihre Spins entgegengesetzt ausgerichtet sein. Für vollständig gefüllte Schalen existiert deshalb zu jedem Drehimpuls  $\vec{l}_i, \vec{s}_i$  auch der entgegengesetzte und der Gesamt-Drehimpuls  $\vec{L}, \vec{S}$  verschwindet:

$$\vec{L} = \sum_i \vec{l}_i = 0 \quad \vec{S} = \sum_i \vec{s}_i = 0.$$

Hier bezeichnet  $\vec{L}, \vec{l}_i$  den Bahndrehimpuls und  $\vec{S}, \vec{s}_i$  den Spindrehimpuls.

Ähnlich wie Elektronen besitzen auch Atomkerne einen Spin. Diesen kann man u.a. mit Hilfe der ma-

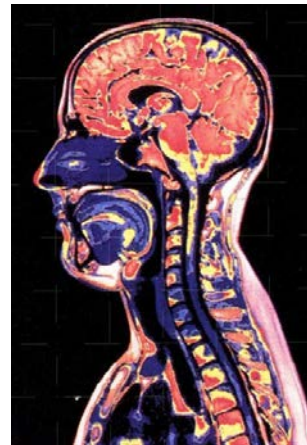


Abbildung 9.32: Kernspin-Tomographie bildet Protonendichte ab.

gnetischen Resonanz, resp. Kernspinresonanz untersuchen. Eine bildgebende Variante der Kernspinresonanz, die Kernspintomographie oder MRI (=Magnetic Resonance Imaging) wird in der Medizin verwendet. Abb. 9.32 zeigt ein Beispiel eines MRI Bildes.

### 9.3.6 Schwerere Atome

Atome mit mehreren Elektronen können ähnlich verstanden werden wie das Wasserstoff-Atom. Sie bestehen aus einem Kern mit Ladung  $+Ze$  und  $Z$  Elektronen, jeweils mit Ladung  $-e$ . In einer ersten Näherung kann man die Wechselwirkung der Elektronen untereinander vernachlässigen und die Zustände für die einzelnen Elektronen entsprechend den Zuständen des Wasserstoffatoms schreiben, mit den Quantenzahlen  $n, \ell, m$  und  $s$ . Die wichtigsten Unterschiede zum Wasserstoffatom sind

- In wasserstoffähnlichen Atomen (Kernladung =  $+Ze$ , ein Elektron) ist die Energie der Zustände

$$\mathcal{E}_n = -Z^2 \frac{\mathcal{E}_1}{n^2} = -hZ^2 \frac{R_y}{n^2}.$$

Bei mehreren Elektronen schirmen diese die Kernladung teilweise ab.

- Die Orbitale zu einer Hauptquantenzahl  $n$  sind nicht mehr entartet. Ihre Energie nimmt mit zunehmendem Drehimpuls  $\ell$  zu.

Dies kann so interpretiert werden, dass ein Elektron in einem s-Orbital sich näher beim Kern befindet und deshalb die vollständige Kernladungszahl "spürt" und aufgrund dieser Coulomb-Energie eine niedrigere Gesamtenergie besitzt, während ein Elektron in einem höheren Drehimpulszustand nur die effektive Kernladungszahl der Atomrumpfs (Kern + tiefer liegende Elektronen) "sieht". Man bezeichnet Zustände mit Drehimpuls  $\ell = 0, \hbar, 2\hbar, 3\hbar, \dots$  als s-, p-, d-, f-, ... Orbitale.

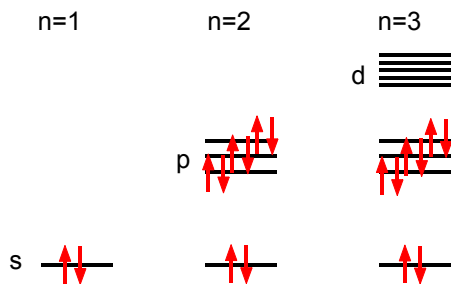


Abbildung 9.33: Konfiguration von Mehrelektronen-Atomen.

Gemäß Pauli-Prinzip kann jeder Zustand maximal von 2 Elektronen mit entgegengesetztem Spin besetzt sein. Im Grundzustand sind dementsprechend jeweils die  $Z/2$  energetisch niedrigsten Orbitale mit 2 Elektronen besetzt. Daraus ergibt sich die Struktur des Periodensystems. Abb. 9.33 zeigt einige Beispiele von besetzten Orbitalen.

### 9.3.7 Das Periodensystem

Bei der Betrachtung der Elemente als Funktion der Kernladungszahl fallen unterschiedliche Regelmäßigkeiten auf. Dmitri Iwanowitsch Mendelejew ( $\rightarrow$  Abb. 9.34) erarbeitete eine Systematik der chemischen Elemente, die er periodische Gesetzmäßigkeit nannte.

Sie werden deshalb in ein periodisches System eingeteilt, welches in Abb. 9.35 dargestellt ist. Am Beginn der Periode steht jeweils ein Alkalimetall (Ausnahme: Wasserstoff), am Ende ein Edelgas. Die Perioden haben unterschiedliche Länge: Sie betragen 2, 8, 8, 18, 18 und 32.

Die Zahlen entsprechen der Anzahl der Elektronen,

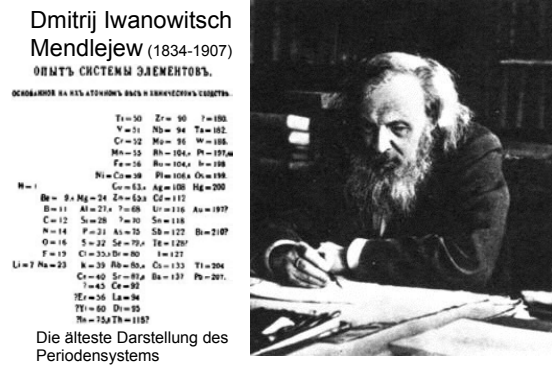


Abbildung 9.34: Dmitri Iwanowitsch Mendelejew (1834 - 1907) und seine Darstellung des Periodensystems.

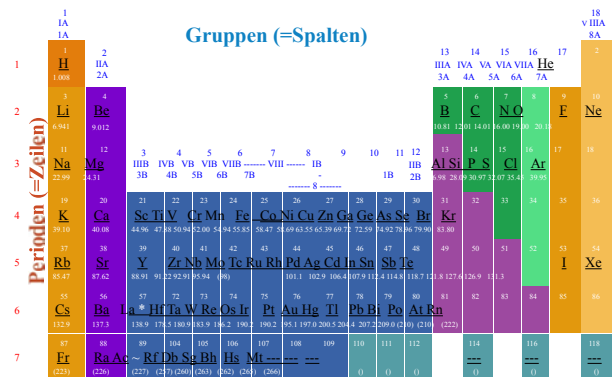


Abbildung 9.35: Aktuelle Darstellung des Periodensystems.

welche in einer vollständig gefüllten Schale untergebracht werden kann. Es ist jeweils die Reihenfolge zu berücksichtigen, in der die Orbitale gefüllt werden. Die Periodizität schlägt sich in unterschiedlichen Größen nieder. So erreicht der Atomradius jeweils bei den Alkalimetallen ein Maximum. Wenn weitere Elektronen in die gleiche Schale eingefüllt werden nimmt der Atomradius unter dem Einfluss der zunehmenden (effektiven) Kernladungszahl ab. Das Minimum wird kurz nach der Mitte der Periode erreicht, danach nimmt der Atomradius wieder zu.

Die Ionisierungsenergie zeigt ebenfalls ein periodisches Verhalten, wie in Abb. 9.36 dargestellt. Hier wird das Maximum bei den Edelgasen erreicht: Wenn eine Schale vollständig gefüllt ist wird für die Entfernung eines Elektrons eine besonders hohe Energie benötigt. Bei den Alkaliatomen hingegen ist

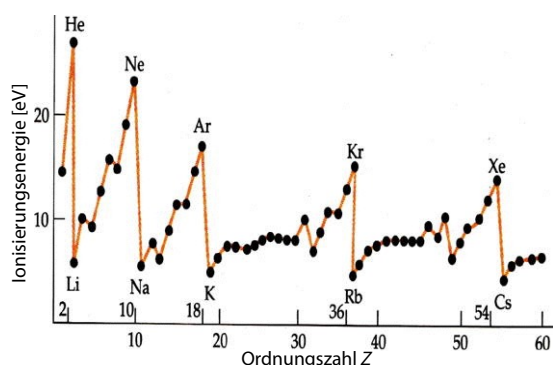


Abbildung 9.36: Abhängigkeit der Ionisierungsenergie von der Ordnungszahl.

die Bindungsenergie des äußersten Elektrons relativ gering. Jedes Atom besitzt ein charakteristisches Linienspektrum. Aus den Frequenzen dieses Spektrums kann man die Energien der elektronischen Zustände berechnen.

## 9.4 Bindungen und Moleküle

### 9.4.1 Wechselwirkung und Bindungsenergie

Atome haben die Tendenz, sich zu größeren Systemen wie Molekülen oder Festkörpern zu verbinden. Diese größeren Systeme bilden sich "spontan" durch die Wechselwirkung zwischen den Molekülen, und die Moleküle selber sind ebenfalls durch eine Anordnung minimaler Energie bestimmt. Man kann somit die Struktur bestimmen, indem man die Abstand-sabhängigkeit der Wechselwirkungsenergie berechnet und deren Minimum als Funktion des Abstandes bestimmt.

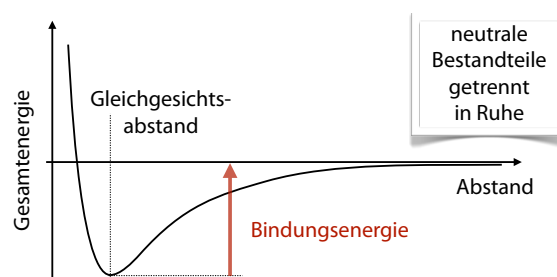


Abbildung 9.37: Definition der Bindungsenergie.

Bestimmt man die Gesamtenergie eines stabilen Moleküls als Funktion der interatomaren Abstände, so existiert bei einem endlichen Abstand ein Minimum. Dieser Abstand ist der Gleichgewichtsabstand, welcher die Struktur des Moleküls definiert und seine Energie bestimmt die Bindungsenergie.

Die Energie, die man benötigt, um ein Molekül in Atome zu zerlegen, wird als Bindungsenergie bezeichnet.

Bindungsenergien werden meist in der Einheit eV pro Molekül oder kJ pro Mol angegeben. Dabei entspricht 1eV/Molekül

$$1 \frac{\text{eV}}{\text{Molekül}} = 1,6 \cdot 10^{-19} \frac{\text{J}}{\text{Molekül}}$$

Die Energie pro Molekül kann man auch umrechnen in makroskopische Energien, z.B. Energie pro Mol, indem man sie mit der Avogadro-Konstante multipliziert:

$$1,6 \cdot 10^{-19} \frac{\text{J}}{\text{Molekül}} \cdot 6 \cdot 10^{23} \frac{\text{Moleküle}}{\text{Mol}} = 96 \frac{\text{kJ}}{\text{Mol}}$$

Für die Berechnung der Energie benötigt man eine quantenmechanische Beschreibung. Allerdings beschreibt man nie ein vollständiges Modell des Systems, sondern man geht aus von der Born-Oppenheimer Näherung. Diese Näherung behandelt nur die Elektronen rein quantenmechanisch, während die Position der Kerne als klassische Größen behandelt werden. Die Grundlage dafür ist, dass bei gleichem Impuls die Kerne sich um mindestens drei Größenordnungen langsamer bewegen als die Elektronen, bei schwereren Atomen bis zu 5 Größenordnungen. Außerdem vernachlässigt man in erster Näherung die Wechselwirkung zwischen den Elektronen und behandelt sie als unabhängige Teilchen. Für die Wechselwirkung mit den Kernen ist dann in erster Linie der mittlere Aufenthaltsort relevant. Die Elektronen bewegen sich in einem Potenzial, welches durch die Coulomb-Wechselwirkung mit den Kernen und den übrigen Elektronen gegeben ist.

Die quantenmechanische Beschreibung benötigt in der Born-Oppenheimer Näherung nur eine Zustandsfunktion für die Elektronen, in denen die Positionen der Kerne als klassische Parameter auftauchen. Um die Bewegung der Kerne zu diskutieren, kann man anschließend die gemittelte Gesamtenergie für unterschiedliche Kern-Konfigurationen berechnen. In diesem Potenzial folgt die Bewegung der Kerne einem Satz von harmonischen Oszillatoren.

#### 9.4.2 Bindungstypen

Anziehende Wechselwirkungen zwischen Atomen, welche zu einer stabilen Anordnung führen, können sich auf qualitativ sehr unterschiedliche Weise bemerkbar machen. Eine erste Klassifizierung unterscheidet vier Arten von Wechselwirkungen, welche in Tabelle 9.1 und Abb. 9.38 zusammengefasst sind..

- kovalente Bindung
- van der Waals Bindung
- Wasserstoffbrücken
- Coulomb-Wechselwirkung

Grob vereinfacht kann man sich vorstellen, dass im Fall der van der Waals Bindung die neutralen Bestandteile (z.B. Argon im Festkörper oder Lipidmo-

Typ	Beispiel	Bindungsenergie in kJ/Mol	Konstituenten
kovalent	Diamant	710	C
van der Waals	CH <sub>4</sub>	10	CH <sub>4</sub>
Wasserstoffbrücken	H <sub>2</sub> O	50	H <sub>2</sub> O
Coulomb	NaCl	780	Na <sup>+</sup> , Cl <sup>-</sup>

Tabelle 9.1: Einige Eigenschaften der wichtigsten Bindungstypen

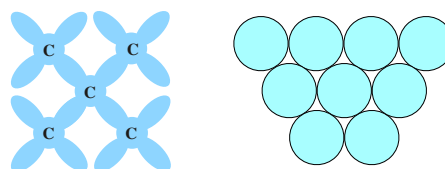


Abbildung 9.38: Schematischer Vergleich der Elektronendichteverteilung bei kovalenten Bindungen (links) und van der Waals Bindungen (rechts).

leküle in einer Membran) sich gerade berühren und durch schwache Kräfte aneinander gehalten werden. Im Fall der kovalenten Bindung existiert ein verstärkter Überlapp zwischen den Elektronen der einzelnen Atome, welcher zu einer starken, gerichteten Bindung führt. Die kovalente Bindung hält die Atome innerhalb der Moleküle zusammen, die van der Waals Bindung und die Wasserstoffbrücken wirken zwischen den Molekülen und sind verantwortlich für die Kondensation der Moleküle zu Flüssigkeiten und Festkörpern, sowie für die Bildung von supramolekularen Strukturen, wie z.B. Zellmembranen oder molekularen Aggregaten.

Die Coulomb-Wechselwirkung spielt eine wichtige Rolle in wässrigen Lösungen, nicht nur bei geladenen Molekülen (Ionen), sondern auch bei der Wechselwirkung zwischen Teil-Ladungen, d.h. polarisierten Molekülen.



### 9.4.3 Das Wasserstoffmolekül

Wir betrachten zunächst nur die Kräfte, welche bei der Wechselwirkung zwischen zwei Atomen auftreten. Das einfachste System, bei dem sich mehrere neutrale Teilchen zu einer bestimmten Struktur zusammenfinden, ist das Wasserstoffmolekül. Mit klassischer Mechanik allein ist es schwierig einzusehen, wie zwischen zwei neutralen Teilchen eine bindende Wechselwirkung zustande kommen soll. Um dies zu verstehen, muss das System also quantenmechanisch analysiert werden.

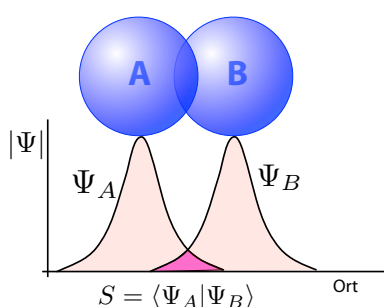


Abbildung 9.39: Überlapp der Atomorbitale im  $H_2$ -Molekül.

Ausgangspunkt sind zwei Wasserstoffatome A und B, deren Elektronenhüllen sich zum Teil überlagern. Die Wellenfunktionen der beiden Elektronen seien  $\Psi_A$  und  $\Psi_B$ . Sind die beiden Atome räumlich gut getrennt, so kann die Zustandsfunktion des Gesamtsystems in guter Näherung als das Produkt  $\Psi_A(1)\Psi_B(2)$  der beiden einzelnen Funktionen geschrieben werden; hier sind die Koordinaten (Ort und Spin) der beiden Elektronen zu den Indices (1, 2) zusammengefasst. Dies berücksichtigt nicht das Pauliprinzip, nach dem der Zustand der beiden Elektronen unter Vertauschung ihrer Koordinaten antisymmetrisch sein müsste.

Den Hamiltonoperator des Systems sei  $\mathcal{H}$ . Er enthält neben der kinetischen Energie die Coulomb-Wechselwirkung mit beiden Atomkernen. Eine vollständige Analyse des molekularen Hamiltonoperators ist sehr aufwändig. Für ein qualitatives Verständnis genügt jedoch eine relativ einfache Beschreibung. Dafür wird die Eigenfunktion  $\Psi$  des gesamten Hamiltonoperators benötigt, wobei nicht die explizite Darstellung des Hamiltonoperators ver-

wendet wird, sondern lediglich die (unbekannten) Matrixelemente in der Basis der Grundzustands-Eigenfunktionen der einzelnen Atome.

### 9.4.4 Zustandsenergie

Als Ansatz für die Berechnung der Eigenfunktion  $\Psi$  eines einzelnen Elektrons im Molekül verwendet man eine Linearkombination der beiden atomaren Zustände:

$$\Psi = c_A \Psi_A + c_B \Psi_B.$$

Die beiden Basisfunktionen sind für endliche Abstände nicht orthogonal, sondern besitzen ein endliches Überlappintegral

$$S = \langle \Psi_A | \Psi_B \rangle.$$

$S$  ist ein Maß für die Stärke der Wechselwirkung zwischen den beiden Atomen: je näher die Atome zusammen liegen, desto größer ist der Überlapp zwischen den beiden Orbitalen. Aufgrund der Normierung ist  $S < 1$ . Die Energie  $\mathcal{E}$  des Zustandes  $\Psi$  ist

$$\begin{aligned} \mathcal{E} &= \frac{\langle \Psi | \mathcal{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \\ &= \frac{c_A^2 \mathcal{H}_{AA} + c_B^2 \mathcal{H}_{BB} + 2c_A c_B \mathcal{H}_{AB}}{c_A^2 + c_B^2 + 2c_A c_B S}, \end{aligned} \quad (9.3)$$

wobei die Koeffizienten  $c_A$ ,  $c_B$  und die Matrixelemente  $\mathcal{H}_{AB} = \mathcal{H}_{BA}$  als reell angenommen wurden. Die Matrixelemente sind

$$\mathcal{H}_{xy} = \langle \Psi_x | \mathcal{H} | \Psi_y \rangle.$$

Das Überlappintegral  $S$  wurde ebenfalls als reell angenommen.

Erweitern von Gleichung (9.3) mit dem Nenner der rechten Seite ergibt

$$\begin{aligned} \mathcal{E}(c_A^2 + c_B^2 + 2c_A c_B S) \\ = c_A^2 \mathcal{H}_{AA} + c_B^2 \mathcal{H}_{BB} + 2c_A c_B \mathcal{H}_{AB}. \end{aligned}$$

Diese Gleichung erlaubt es, die Energie zu minimieren und so den Eigenzustand zu finden. Ableiten nach  $c_A$  ergibt

$$\frac{\partial}{\partial c_A} = c_A(\mathcal{H}_{AA} - \mathcal{E}) + c_B(\mathcal{H}_{AB} - \mathcal{E}S) = 0.$$

Die Ableitung nach  $c_B$  ergibt entsprechend

$$\frac{\partial}{\partial c_B} = c_A(\mathcal{H}_{AB} - \mathcal{E}S) + c_B(\mathcal{H}_{BB} - \mathcal{E}) = 0.$$

Da die beiden Atome identisch sind, muss  $\mathcal{H}_{AA} = \mathcal{H}_{BB}$  sein. Damit können die beiden Gleichungen in Matrixschreibweise geschrieben werden:

$$\begin{pmatrix} \mathcal{H}_{AA} - \mathcal{E} & \mathcal{H}_{AB} - \mathcal{E}S \\ \mathcal{H}_{AB} - \mathcal{E}S & \mathcal{H}_{AA} - \mathcal{E} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_A \\ c_B \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix}.$$

Damit dieses Gleichungssystem lösbar ist, muss die Determinante

$$(\mathcal{H}_{AA} - \mathcal{E})^2 - (\mathcal{H}_{AB} - \mathcal{E}S)^2 = 0$$

verschwinden. Dies ergibt eine Gleichung für die Energie

$$\mathcal{E}^2(1 - S^2) - 2\mathcal{E}(\mathcal{H}_{AA} + \mathcal{H}_{AB}S) + \mathcal{H}_{AA}^2 - \mathcal{H}_{AB}^2 = 0.$$

Die Lösungen dieser quadratischen Gleichung sind

$$\begin{aligned} \mathcal{E} &= \frac{(\mathcal{H}_{AA} - \mathcal{H}_{AB}S) \pm \sqrt{(\mathcal{H}_{AA} - \mathcal{H}_{AB}S)^2 - (\mathcal{H}_{AA}^2 - \mathcal{H}_{AB}^2)(1 - S^2)}}{1 - S^2} \\ &= \frac{(\mathcal{H}_{AA} - \mathcal{H}_{AB}S) \pm \sqrt{\mathcal{H}_{AA}^2 + \mathcal{H}_{AB}^2 S^2 - 2\mathcal{H}_{AA}\mathcal{H}_{AB}S - \mathcal{H}_{AA}^2 + \mathcal{H}_{AB}^2 + \mathcal{H}_{AA}^2 S^2 - \mathcal{H}_{AB}^2 S^2}}{1 - S^2} \\ &= \frac{(\mathcal{H}_{AA} - \mathcal{H}_{AB}S) \pm (\mathcal{H}_{AB} - \mathcal{H}_{AA}S)}{1 - S^2} \\ &= \frac{(\mathcal{H}_{AA} \mp \mathcal{H}_{AB})(1 \pm S)}{1 - S^2} \end{aligned}$$

oder

$$\mathcal{E}_{s,a} = \frac{\mathcal{H}_{AA} \mp \mathcal{H}_{AB}}{1 \mp S}.$$

### 9.4.5 Molekülorbitale

Die zugehörigen Eigenfunktionen, welche die möglichen Zustände eines Elektrons im Molekül beschreiben, sind

$$\begin{aligned} \Psi_s &= \frac{\Psi_A + \Psi_B}{\sqrt{2(1+S)}} \\ \Psi_a &= \frac{\Psi_A - \Psi_B}{\sqrt{2(1-S)}} \end{aligned}$$

d.h. die symmetrische und antisymmetrische Linearkombination der beiden Atomorbitale.

Die Energie  $\mathcal{E}_s$  des symmetrischen Zustandes ist gegenüber der Energie  $\mathcal{H}_{AA}$  der Atomorbitale um einen Betrag abgesenkt, der vom Wechselwirkungsterm  $\mathcal{H}_{AB}$  und dem Überlappintegral  $S$  abhängt. Die Energie  $\mathcal{E}_a$  des antisymmetrischen Zustandes liegt dagegen höher, um einen Betrag der von den gleichen Parametern abhängt.

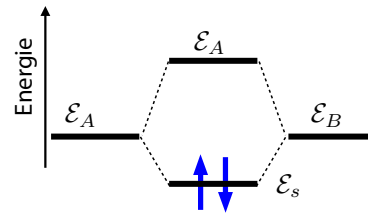


Abbildung 9.40: Energie der Orbitale im H<sub>2</sub>-Molekül.

Die Wechselwirkung zwischen den beiden Atomen führt also zu einer Aufspaltung der Energiezustände, die ohne Wechselwirkung entartet sind. Das symmetrische Molekülorbital  $\Psi_s$  liegt energetisch unterhalb der Atomorbitale, die antisymmetrische Linearkombination  $\Psi_{as}$  oberhalb. Wie im Atom kann jedes dieser Molekülorbitale mit maximal zwei Elektronen mit entgegengesetztem Spin besetzt werden. Offensichtlich weist das neutrale Wasserstoffmolekül, bei dem das tiefer liegende Orbital  $\Psi_s$  von zwei Elektronen besetzt wird, die stabilste Konfiguration auf.

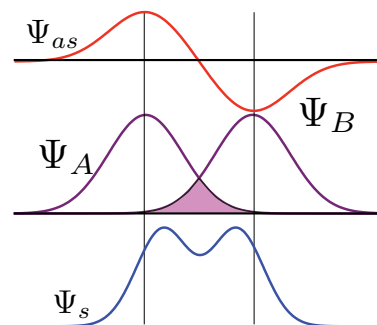


Abbildung 9.41: Molekülorbitale im H<sub>2</sub>-Molekül.

Beim symmetrischen Molekülorbital  $\Psi_s$  werden die beiden Atomorbitale mit dem gleichen Vorzeichen addiert. Es entsteht deshalb zwischen den beiden

Atomen eine positive Interferenz und die Elektronendichte steigt in diesem Gebiet. Das antibindende Orbital  $\Psi_a$  hingegen weist zwischen den beiden Kernen eine Knotenebene auf; in dieser Ebene verschwindet die Elektronendichte. Treten mehr als 2 Atome in Wechselwirkung, so ergeben sich weitere Aufspaltungen.

### 9.4.6 Kovalente Bindung

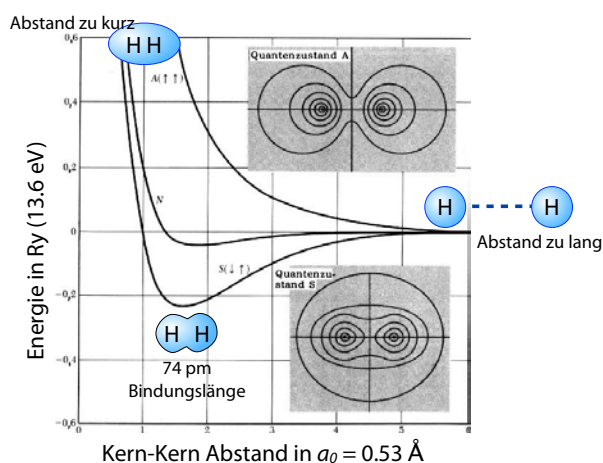


Abbildung 9.42: Energie der Molekülorbitale im  $\text{H}_2$ -Molekül als Funktion des Abstandes.

Das Überlappintegral und damit die Stärke der Wechselwirkung nimmt mit abnehmendem Abstand zu. Die Energie des antisymmetrischen Orbitals liegt für alle Abstände über der Energie der Atomorbitale. Bringt man das Molekül in diesen Zustand, so kann das System immer Energie gewinnen, indem die beiden Atome sich voneinander entfernen - es fliegt somit auseinander. Man nennt dieses Orbital deshalb antibindend.

Im Gegensatz dazu liegt die Energie des symmetrischen Molekülorbitals für einen großen Abstandsbe-  
reich unterhalb der Energie der freien Atome. Befindet sich das Atom in diesem Zustand, so müsste Energie aufgebracht werden, um die Atome voneinander zu trennen; sie bleiben deshalb aneinander gebunden. Erst wenn der Abstand unter den Gleichgewichtswert fällt, führt die Abstoßung zwischen den Kernen (und ev. zwischen den geschlossenen

Schalen) zu einer zusätzlichen abstoßenden Wechselwirkung, so dass die Gesamtenergie wieder ansteigt. Das Energieminimum entspricht dem Gleichgewichtsabstand.

Insgesamt kann das System seine Energie erniedrigen, wenn jedes der beiden Atome ein Elektron zur Bindung beiträgt. Solche Bindungen werden als kovalente Bindungen bezeichnet. Innerhalb von Molekülen werden die Atome durch kovalente Bindungen zusammengehalten. Sind es mehr als 2 Elektronen (z.B. bei gefüllten Schalen, wie den Edelgasen), so müssen auch antibindende Orbitale belegt werden. Dadurch erhöht sich die Gesamtenergie und eine Bindung findet nicht statt.

Kovalente Bindungen sind für alle Moleküle die wichtigste Wechselwirkung. Bei den meisten Molekülen arrangieren sich die Atome so, dass sie ihre Elektronen so teilen, dass jedes Atom lokal die Konfiguration eines Edelgasatoms annimmt. Dies bedeutet z.B. beim Kohlenstoff, welcher vier Elektronen in der äußersten Schale besitzt, dass er bevorzugt vier einfache Bindungen eingeht und dadurch auf insgesamt 8 Elektronen kommt. Sauerstoff benötigt noch 2 Elektronen, Wasserstoff eines.

### 9.4.7 Polare Bindungen

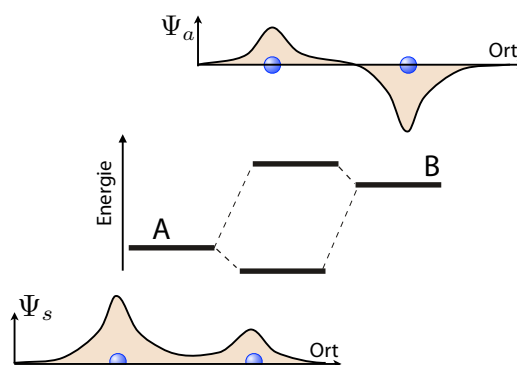


Abbildung 9.43: Energie und Form der Molekülorbitale in einem polaren Molekül.

Die obige Diskussion ging aus von der Annahme, dass es sich um zwei identische Atome handelt. Kovalente Bindungen können aber auch bei ungleichen

Partnern entstehen. In diesem Fall sind auch die Koeffizienten  $c_A$  und  $c_B$  der Atomorbitale bei der Kombination zu Molekülorbitalen

$$\Psi_s = c_A \Psi_A + c_B \Psi_B$$

(und analog für  $\Psi_a$ ) nicht mehr vom gleichen Betrag, wie Abb. 9.43 zeigt. Das tiefer liegende Orbital ist dominiert durch das energetisch tiefer liegende Atomorbital. Ist nur das bindende Orbital besetzt, ist dementsprechend die Elektronendichte ist auf diesem Atom konzentriert. Beim antibindenden Orbital ist der größte Teil der Elektronendichte auf dem energetisch höher liegenden Atom, wie in Abb. 9.43 gezeigt.

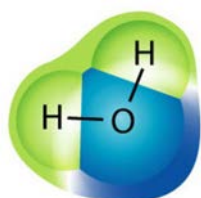


Abbildung 9.44: Ladungsverteilung im Wassermolekül: negative Ladungsdichte ist blau, positive grün.

Abb. 9.44 zeigt als Beispiel die Ladungsverteilung in einem Wassermolekül. In der O-H Bindung werden die Bindungselektronen näher zum Sauerstoff verschoben. Dieser erhält dadurch eine partiell negative Ladung, die Wasserstoffatome eine positive Partialladung.

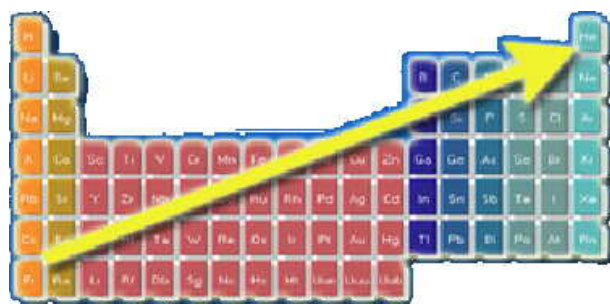


Abbildung 9.45: Verlauf der Elektronegativität im Periodensystem.

Elektronegativität ist ein relatives Maß für die Kraft, mit der ein Atom ein gemeinsames Elektron an sich

bindet und damit ein Maß für die Asymmetrie bei polaren Bindungen. Sie ist für kleine Atome auf der rechten Seite des Periodensystems am höchsten (Bsp.: Fluor 3,98), während große Atome mit nur wenigen Elektronen in der äußersten Schale (Bsp.: Cs 0,79) diese leichter abgeben. Je nach Differenz der Elektronegativitäten kann dieser Transfer vollständig sein (siehe auch Kapitel 9.4.12). Dies entspricht dem Fall der ionischen Bindung. 2 Beispiele:

$$\text{Wasser: } \chi_O - \chi_H = 3,44 - 2,2 = 1,24$$

→ polare kovalente Bindung

$$\text{NaCl: } \chi_{Cl} - \chi_{Na} = 3,16 - 0,93 = 2,23$$

→ ionische kovalente Bindung

### 9.4.8 Van der Waals Bindung

Atome oder Moleküle können aber auch eine bindende Wechselwirkung eingehen, bei der keine Elektronen transferiert werden. Dies geschieht immer dann, wenn die Bausteine schon gefüllte Elektronenschalen aufweisen, sodass keine Elektronen zur Verfügung stehen, welche geteilt werden könnten und dadurch eine Bindung erzeugen könnten. Diese Art der Wechselwirkungen tritt auch in realen (van der Waals-) Gasen auf und wird als van der Waals Wechselwirkung, London-Wechselwirkung oder induzierte Dipol-Dipol Wechselwirkung bezeichnet. Sie kann so verstanden werden, dass die beiden Atome gegenseitig Dipole induzieren, welche sich anziehen. Allerdings handelt es sich nicht um statische Dipole. In einem klassischen Bild (das notwendigerweise unvollständig ist) müssten die Atome oszillierende Dipolmomente besitzen. Wenn diese in Phase oszillieren, stellt sich insgesamt eine anziehende Wechselwirkung ein.

Um zu verstehen, wie die van der Waals Wechselwirkung zustande kommt, kann man das einfache elektrostatische Modell betrachten, welches in Abb. 9.46 dargestellt ist. Zwei Atome bestehen aus jeweils einem Kern und einer Elektronenhülle, die sich gegenüber dem Kern verschieben kann. Die elektrostatische Anziehung zwischen Kern und Elektronenhülle stellt eine rücktreibende Kraft dar, welche zu

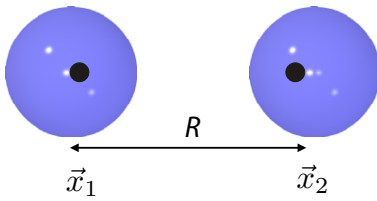


Abbildung 9.46: Schwingung benachbarter Atome.

einer oszillatorischen Bewegung führt. Die Schwingungsfrequenz entspricht einer optischen Resonanz mit Frequenz  $\omega_0$ . Der Abstand zwischen den beiden Atomen sei  $R$  und die Auslenkungen der Elektronenhülle aus der Ruhelage seien  $x_1$  und  $x_2$ . In guter Näherung können die Positionen der Kerne als konstant betrachtet werden.

### 9.4.9 Wechselwirkung

Die anziehende Wechselwirkung zwischen den beiden Systemen entsteht, wenn man zusätzlich die Coulomb-Wechselwirkungen zwischen Kern und Elektronenhülle des ersten Systems mit den Komponenten des zweiten Systems berücksichtigt:

$$\frac{q^2}{4\pi\epsilon_0} \left[ \frac{1}{R} + \frac{1}{R-x_1+x_2} - \frac{1}{R-x_1} - \frac{1}{R+x_2} \right]$$

Hier ist die Ladung des Kerns  $+q$  und diejenige der Elektronenhülle  $-q$ . Die beiden ersten (positiven) Terme stellen die Abstoßung zwischen den Kernen und zwischen den Elektronen dar, die beiden negativen Terme die Anziehung zwischen der Elektronenhülle des einen Atoms und dem Kern des andern Atoms. Offenbar sind alle vier Terme von der Größenordnung

$$\frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 R}$$

Um zu verstehen, ob die abstoßende oder anziehende Wechselwirkung dominiert, entwickelt man diesen Ausdruck für kleine Auslenkungen,  $x_1, x_2 \ll R$ . Dazu verwendet man sinnvollerweise eine dimensionslose Schreibweise:

$$\frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 R} \left[ 1 + \frac{1}{1 - \frac{x_1}{R} + \frac{x_2}{R}} - \frac{1}{1 - \frac{x_1}{R}} - \frac{1}{1 + \frac{x_2}{R}} \right]$$

In erster Ordnung, d.h. für  $1/(1+\epsilon) \approx 1 - \epsilon$ , mit  $\epsilon = x_{1,2}/R$ , verschwindet der Ausdruck in der Klammer. In zweiter Ordnung, d.h. mit

$$\frac{1}{1+\epsilon} \approx 1 - \epsilon + \epsilon^2$$

erhält man

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_1 &\approx \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 R} \frac{1}{R^2} [(x_1 - x_2)^2 - x_1^2 - x_2^2] \\ &= -\frac{q^2}{2\pi\epsilon_0} \frac{x_1 x_2}{R^3}. \end{aligned} \quad (9.4)$$

Offenbar ist der Kopplungsterm proportional zum Produkt  $x_1 x_2$  der beiden Auslenkungen. Er ist negativ, d.h. anziehend, wenn die beiden Auslenkungen das gleiche Vorzeichen haben, d.h. wenn beide Elektronenhüllen in die gleiche Richtung verschoben sind.

### 9.4.10 Eigenmoden

Der gesamte Hamiltonoperator ist die Summe

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_1$$

des ungestörten Systems  $\mathcal{H}_0$  und des Kopplungsterms  $\mathcal{H}_1$ . Die Eigenwerte dieses Operators, d.h. die Energien des Systems, erhält man durch Verwendung von symmetrieangepassten Koordinaten

$$x_s = \frac{1}{\sqrt{2}}(x_1 + x_2) \quad x_a = \frac{1}{\sqrt{2}}(x_1 - x_2),$$

wobei  $s$  und  $a$  für symmetrische und antisymmetrische Linearkombination stehen. In diesen Koordinaten sind

$$x_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(x_s + x_a) \quad x_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(x_s - x_a).$$

In dieser Form besteht der Hamiltonoperator aus zwei unabhängigen Termen, welche jeweils einen harmonischen Oszillator darstellen. Der eine enthält die Variablen  $x_s$  und  $p_s$ , der andere  $x_a$  und  $p_a$ . Beim symmetrischen Term ist die Kraftkonstante reduziert, beim antisymmetrischen erhöht. Die beiden

Terme besitzen deshalb unterschiedliche Frequenzen. Das System spaltet somit auf, wie bei gekoppelten klassischen Pendeln. Die beiden Eigenmoden haben die Frequenzen

$$\omega = \sqrt{\frac{C}{m} \left( 1 \pm \frac{q^2}{2\pi\epsilon_0 R^3 C} \right)}.$$

Mit Hilfe der Taylor-Reihe

$$\sqrt{1 \pm x} = 1 \pm \frac{x}{2} - \frac{x^2}{8} + \dots$$

erhalten wir für  $x = q^2/(2\pi\epsilon_0 R^3 C)$  in zweiter Ordnung die Näherung

$$\omega \approx \omega_0 \left[ 1 \pm \frac{1}{2} \frac{q^2}{2\pi\epsilon_0 R^3 C} - \frac{1}{8} \left( \frac{q^2}{2\pi\epsilon_0 R^3 C} \right)^2 \right].$$

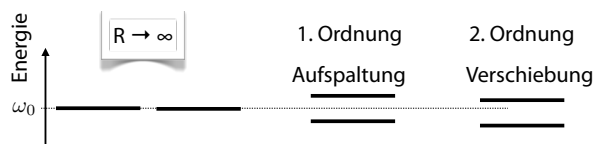


Abbildung 9.47: Energieverschiebung durch die Kopplung.

Offenbar sind die Frequenzen der beiden Eigenmoden leicht verschoben. Die Verschiebung erster Ordnung ist für die beiden Frequenzen entgegengesetzt, die Verschiebung zweiter Ordnung ist für beide zu kleineren Frequenzen.

### 9.4.11 Das Lennard-Jones Potenzial

Die bindende Wechselwirkung kommt dadurch zustande, dass der Zustand niedrigster Energie, also der Schwingungs-Grundzustand, nicht die Energie 0 besitzt, sondern  $\hbar\omega/2$  (pro Freiheitsgrad). Die Energie des Gesamtsystems ist somit

$$\frac{\hbar}{2}(\omega_s + \omega_a) = \hbar\omega_0 \left[ 1 - \frac{1}{8} \left( \frac{q^2}{2\pi\epsilon_0 R^3 C} \right)^2 \right].$$

Diese ist etwas geringer als die Grundzustandsenergie  $\hbar\omega_0$  der beiden getrennten Atome, zwar um den Beitrag zweiter Ordnung

$$\Delta U = -\hbar\omega_0 \frac{1}{8} \left( \frac{q^2}{2\pi\epsilon_0 R^3 C} \right)^2 = -\frac{A}{R^6}. \quad (9.5)$$

Da diese Energie mit abnehmendem Abstand im Betrag zunimmt, stellt dies einen bindenden Beitrag zur gesamten Energie des Systems dar. Die anziehende Wechselwirkung ist indirekt proportional zur sechsten Potenz des Abstandes. Da es sich um eine Änderung der Nullpunktenergie handelt, sollte dieser induzierte Dipol nicht als schwingender Dipol verstanden werden. Offensichtlich verschwindet die Wechselwirkung im statischen Grenzfall ( $\omega_0 \rightarrow 0$ ), wie auch im klassischen Grenzfall ( $\hbar \rightarrow 0$ ).

Die Wechselwirkung (9.5) ergibt mit abnehmendem Abstand eine immer stärkere Bindung  $\propto R^{-6}$ . Es existieren jedoch auch abstoßende Kräfte, welche bei geringen Abständen dominieren. Ein wichtiger Beitrag kommt dazu, wenn sich die Elektronendichteverteilungen zweier Atome mit gefüllten Elektronenschalen überlappen: dann muss auf Grund des Pauli-Prinzips eines der beiden Elektronenpaare in ein höher gelegenes Orbital ausweichen. Weil dafür eine hohe Energie aufgebracht werden muss, entspricht dies einer starken abstoßenden Wechselwirkung. Empirisch hat man für Edelgase ein Potenzial gefunden, das etwa mit  $R^{-12}$  von der Distanz  $R$  abhängt. Das gesamte Potenzial für die Wechselwirkung zwischen zwei Atomen mit gefüllten Orbitalen kann damit geschrieben werden als

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

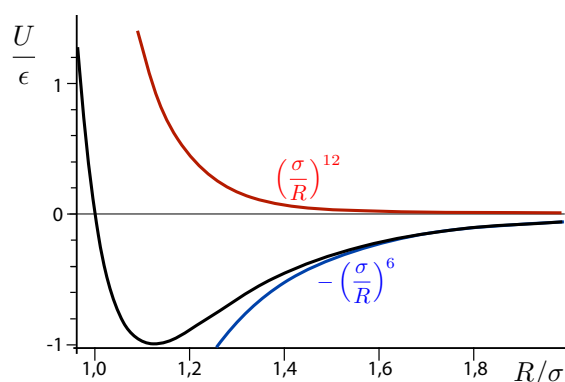


Abbildung 9.48: Abstandsabhängigkeit der Energien im Lennard-Jones Potenzial.

Dieses Potenzial ist als Lennard-Jones Potenzial bekannt. Die genaue Form sollte nicht als Naturgesetz

betrachtet werden. Sie bildet jedoch die folgenden wichtigen Punkte ab:

- Bei großen Abständen ist die Energie proportional to  $R^{-6}$ .
- Bei kurzen Distanzen ist das Potenzial stark abstoßend.
- Der Parameter  $\sigma$  bestimmt die Distanz, bei der das Potenzial zwischen anziehend und abstoßend wechselt, während  $\epsilon$  die Stärke der Wechselwirkung skaliert. Beide Parameter können in der Gasphase gemessen werden.

Dieses Potenzial beschreibt qualitativ korrekt die Wechselwirkung zwischen Edelgas-Atomen und apolaren Molekülen. Typische Bindungsenergien liegen im Bereich 0,01 .. 0,1 eV und typische Gleichgewichtsabstände bei  $\sim 4 \text{ \AA}$ . Damit sind sie deutlich schwächer als z.B. die kovalente Bindung. Die van der Waals Wechselwirkung spielt jedoch eine wichtige Rolle bei der Kondensation von Molekülen zu Flüssigkeiten oder Festkörpern, oder auch als anziehende Wechselwirkung zwischen biologischen Molekülen.

#### 9.4.12 Metallische und ionische Bindung

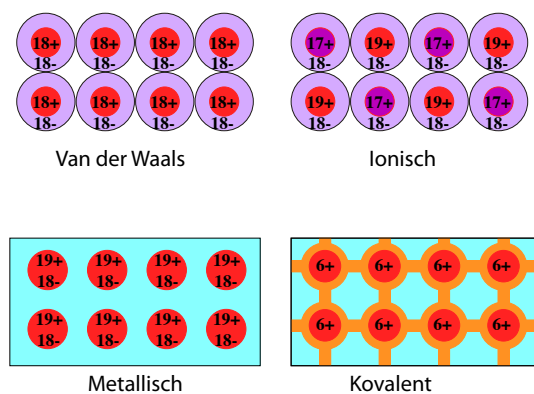


Abbildung 9.49: Schematische Darstellung von Atomrümpfen und Valenzelektronen für unterschiedliche Bindungstypen. Die Zahlen beziehen sich auf Ar, KCl, K und Diamant.

In Metallen sind die Valenzelektronen weitgehend delokalisiert und können sich frei durch den gesam-

ten Kristall bewegen. Typische Metalle zeigen deshalb eine hohe elektrische Leitfähigkeit. Die Bindung kann im Wesentlichen so verstanden werden, dass die Delokalisierung der Elektronen ihre kinetische Energie erniedrigt. Die Bindung ist, im Gegensatz zur kovalenten Bindung, nicht gerichtet, so dass die Metalle häufig in dichtester Kugelpackung kristallisieren.

Die metallische Bindung ist schwächer als die kovalente oder ionische Bindung. Alkalimetalle haben deshalb einen relativ niedrigen Schmelz- und Siedepunkt, da hier lediglich die metallische Bindung eine Rolle spielt. Bei den Übergangsmetallen hingegen tragen auch die nur teilweise gefüllten d-Orbitale zur Bindung bei. Deren Beitrag ist eher kovalenter Natur und ergibt deshalb eine sehr viel stärkere Bindung und dementsprechend höhere Schmelzpunkte.

Die hier diskutierte Klassifizierung von Bindungstypen ist hilfreich. Wirkliche Materialien lassen sich aber selten exakt einer dieser Kategorien zuordnen. Stattdessen tragen im allgemeinen unterschiedliche Bindungsarten bei, wie das Beispiel der Übergangsmetalle zeigt: hier spielen kovalente wie auch metallische Bindung eine Rolle.

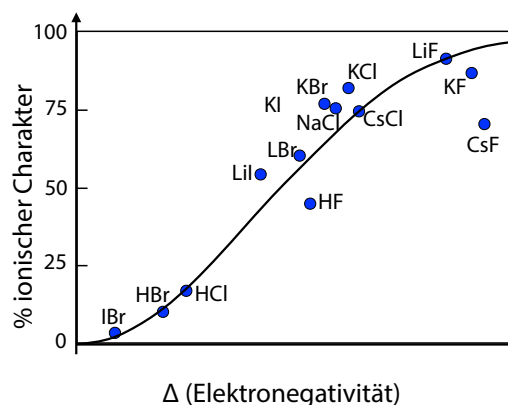


Abbildung 9.50: Elektronegativität und ionischer Charakter.

Auch zwischen kovalenter und ionischer Bindung findet man alle Übergangsformen. So kann man bei binären Verbindungen einen kontinuierlichen Übergang von kovalenter zu ionischer Bindung beobachten (siehe Abb. 9.50). Der relevante Parameter ist die Differenz der Elektronegativitäten der beiden Part-

ner. Elemente wie z.B. Si, Ge sind naturgemäß nicht ionisch gebunden, aber Alkalihalogenide sind praktisch ideale ionische Verbindungen. Als Beispiel ist RbF 96% ionisch.

### 9.4.13 Wasserstoffbrücken

Wasserstoffatome gehen in bestimmten Verbindungen eine besondere Art von Bindungen ein. Mit seinem einzelnen Elektron kann es nicht nur mit einem Partner eine kovalente Bindung eingehen. Statt dessen geht es eine sehr stark polare Bindung ein, bei der das Elektron größtenteils an den stärker elektronegativen Partner (F, O oder N) abgegeben wird, während das verbleibende Proton sich gleichzeitig an ein weiteres Atom bindet, welches ein freies Elektronenpaar aufweist.

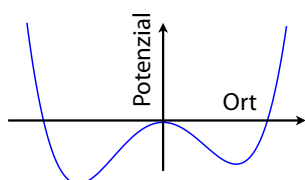


Abbildung 9.51: Typische Form des Potentials für ein Wasserstoffatom in einer Wasserstoffbrücke.

Diese Art der Bindung wird als Wasserstoffbrücke bezeichnet. Wasserstoffkerne (=Protonen) können solche Bindungen leichter eingehen als andere Kerne, da ihr geringes Gewicht sie beweglicher macht und da sie keine Rumpfelektronen besitzen. Wie in Abb. 9.51 gezeigt, existieren häufig zwei Potentialminima für den Wasserstoffkern.

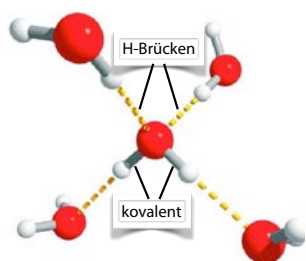


Abbildung 9.52: Wasserstoffbrücken in Eis.

H-Brücken sind sehr wichtig für die besondere

Struktur von Eis oder die hohe Verdampfungswärme von Wasser. Die Wasserstoffbrücken führen dazu, dass ein Sauerstoff tetraedrisch von vier Wasserstoffatomen umgeben ist, wobei zwei der Bindungen lang sind (=H-Brücken), zwei kurz (=kovalent). Die Wasserstoffatome befinden sich in einem (meist asymmetrischen) Doppelminimumpotential und können leicht von einem zum anderen Sauerstoff wechseln. Wasserstoffbrücken werden dann gebildet, wenn der Wasserstoff an einen Sauerstoff oder einen Stickstoff gebunden ist und sich ein weiteres Sauerstoff oder Stickstoffatom mit einem freien Elektronenpaar in der Nähe befindet.

### 9.4.14 Bedeutung von H-Brücken

Die Wasserstoffbrücken sind für die hohen Schmelz- und Siedepunkte von Wasser verantwortlich: Bei einem Molekulargewicht von 18 siedet Wasser bei  $+100^{\circ}\text{C}$ . Als Vergleich kann man Neon betrachten, welches ein Atomgewicht von 20 aufweist und bei  $-246^{\circ}\text{C}$  verdampft.

Wasserstoffbrücken spielen auch in der Biologie eine große Rolle. So werden z.B. die beiden Stränge des DNS-Moleküls durch Wasserstoffbrücken zusammengehalten. Wie in Abb. 9.53 gezeigt, kann das Basenpaar Guanin/Cytosin 3 Wasserstoffbrücken bilden, das Basenpaar Adenin/Thymin nur zwei. Dies ist ein wesentlicher Grund für die Ausbildung der Paare. Auch bei der Proteinfaltung spielen Wasserstoffbrücken eine wichtige Rolle.

Wasserstoffbrücken sind stark orientiert: die Bindungsenergie ist maximal wenn die drei beteiligten Atome (z.B. N-H-O) auf einer Linie sind, d.h. wenn der Bindungswinkel beim Wasserstoff  $\approx 180^{\circ}$  beträgt. Dies ist wichtig für die Wechselwirkung von Molekülen, z.B. zwischen Substrat und Enzym oder zwischen Antigen und Antikörper, welche nach dem "Schlüssel-Schloss" Prinzip funktioniert, wie in Abb. 9.54 gezeigt.



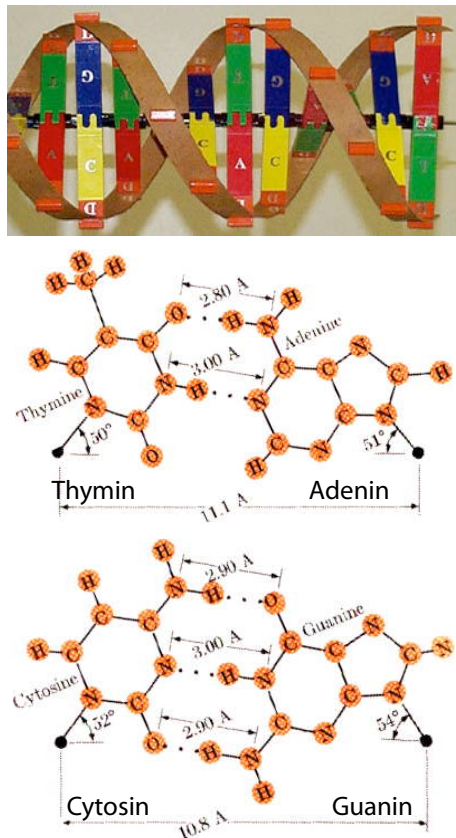


Abbildung 9.53: Wasserstoffbrücken in DNA Molekülen.

## 9.5 Kristalline Festkörper

### 9.5.1 Symmetrie

In kristallinen Festkörpern werden Atome nicht nur durch kovalente Wechselwirkungen zusammengehalten, sondern auch durch ionische oder metallene Bindungen. Der wichtigste Unterschied zu Molekülen liegt jedoch darin, dass die Struktur eines Kristalls nicht nur durch die Paar-Wechselwirkung bestimmt wird, sondern durch die Minimierung der Gesamtenergie des Systems. Wir müssen deshalb nicht nur einzelne Paare betrachten, sondern auch das Gesamtsystem. Zum Glück findet man, dass sich die Eigenschaften des Gitters in vielen Fällen auf die Paarwechselwirkungen zurückführen lassen. Dies gilt insbesondere bei der van der Waals und bei der ionischen Bindung, nicht jedoch bei der metallischen Bindung.

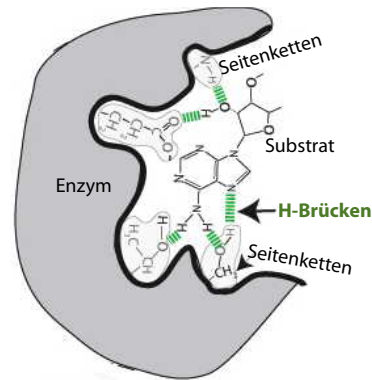


Abbildung 9.54: Gerichtete H-Brücken in der molekularen Erkennung.

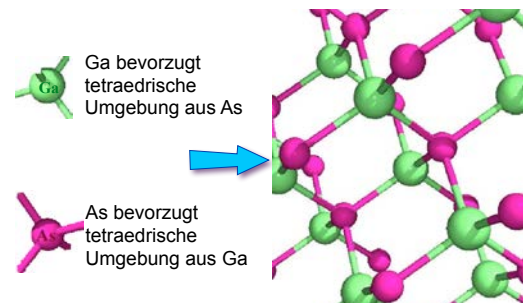


Abbildung 9.55: Translationssymmetrie als Folge von lokalen Wechselwirkungen.

Viele Festkörper besitzen im Zustand niedrigster Energie eine Translationssymmetrie: verschiebt man alle Bestandteile um bestimmte Vektoren (die sogenannten Gittervektoren), so wird jedes Atom auf ein identisches Atom abgebildet. Wie in Abb. [9.55](#) gezeigt, kann man dies als Konsequenz der lokalen Wechselwirkungen jedes Atoms betrachten. Aus der Translationssymmetrie ergeben sich wichtige Eigenschaften und ihre Berücksichtigung erleichtert die theoretische Behandlung sehr stark.

Bei Metallen kann man die Gitterenergie nicht in Paarwechselwirkungen zerlegen. Sie werden deshalb hier nicht diskutiert. Ebenfalls nicht diskutiert werden hier kovalent gebundene Kristalle. Deren Gitterenergie ist vom Betrag her vergleichbar mit derjenigen von ionischen Kristallen. Während die ionischen Kristalle möglichst dicht gepackt sind, findet man bei kovalenten Kristallen offenere Strukturen, damit die ausgeprägte Richtungsabhängigkeit der kovalenten Bindung befriedigt werden kann.

### 9.5.2 Van der Waals

Für Festkörper, bei denen die Van der Waals Wechselwirkung dominiert, erhält man die Gitterenergie, indem man über alle Paarwechselwirkungen summiert. Die Stärke der Wechselwirkung

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

fällt mit der sechsten, respektive zwölften Potenz des Abstandes ab, sodass hauptsächlich die Wechselwirkung zwischen nächsten Nachbarn eine Rolle spielt.

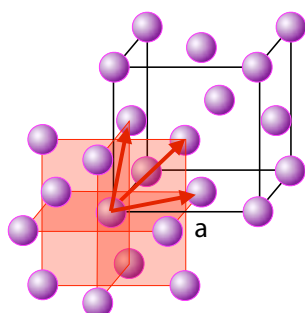


Abbildung 9.56: Nächste Nachbarn im fcc Gitter.

Abbildung 9.56 zeigt als Beispiel eine sogenannte kubisch flächenzentrierte (fcc) Struktur. Hier bilden die Atome ein kubisches Gitter, wobei sich zusätzlich im Zentrum jeder Würfel­fläche ein weiteres Atom befindet. Damit besitzt jedes Atom 12 nächste Nachbarn im Abstand  $a/\sqrt{2}$  (4 in jeder der drei rot markierten Ebenen von Abb. 9.56). Von der Stelle  $(0,0,0)$  aus sind dies die Positionen  $(\pm 1/2, \pm 1/2, 0)$ ,  $(\pm 1/2, 0, \pm 1/2)$ ,  $(0, \pm 1/2, \pm 1/2)$ . In der zweiten Schale mit Abstand  $a$  befinden sich 6 Nachbarn an den Positionen  $(\pm 100)$ ,  $(0, \pm 1, 0)$ ,  $(0, 0, \pm 1)$ .

Für die Berechnung der Gitterenergie schreiben wir für  $R_{ij} = p_{ij}a$ , so dass  $p_{ij}$  den Abstand in Einheiten des Abstandes  $R$  zwischen nächsten Nachbarn darstellt. Für die nächsten Nachbarn ist damit die anziehende Wechselwirkungsenergie  $\propto 12/R^6$  und für die zweitnächsten Nachbarn  $\propto 6/(\sqrt{2}R)^6 = 6/(8R)^6$ . Eine Summierung über alle Paarwechselwirkungen

ergibt für diese Struktur

$$\begin{aligned} \sum_j \frac{1}{R_{ij}^6} &= \frac{1}{R^6} \sum_j \frac{1}{p_{ij}^6} \\ &= \frac{1}{R^6} \left[ 12 + \frac{6}{8} + \frac{24}{27} + \frac{12}{16} + \frac{8}{216} \right. \\ &\quad \left. + \frac{48}{343} + \frac{6}{512} + \dots \right] \\ &= \frac{1}{R^6} 14,45. \end{aligned}$$

Analog erhält man

$$\sum_j \frac{1}{R_{ij}^{12}} = \frac{1}{R^{12}} 12,13.$$

Bei der abstoßenden Wechselwirkung spielen somit praktisch nur die nächsten Nachbarn eine Rolle, während bei der anziehenden Wechselwirkung auch etwas entferntere Schalen eine Rolle spielen. Die Gesamtenergie wird damit

$$\begin{aligned} U(R) &= \frac{1}{2} \sum_{ij} U_{ij}(R_{ij}) \\ &= 2N\epsilon \left[ 12,13 \left(\frac{\sigma}{R}\right)^{12} - 14,45 \left(\frac{\sigma}{R}\right)^6 \right], \end{aligned}$$

wobei  $N$  die Anzahl der Gitteratome darstellt.

### 9.5.3 Gleichgewichtsabstand

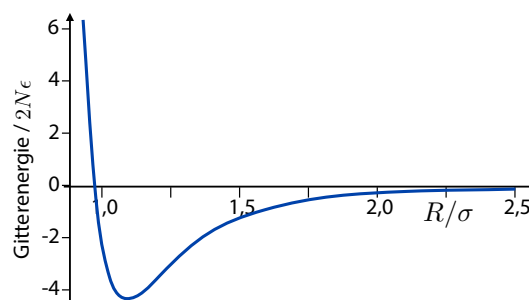


Abbildung 9.57: Gitterenergie als Funktion des Abstandes.

Die Gitterenergie verhält sich als Funktion des Abstandes zwischen nächsten Nachbarn qualitativ identisch zur Paar-Wechselwirkung. Allerdings sind die

Achsen durch die Gittersumme umskaliert und das Minimum leicht verschoben worden.

Den Gleichgewichtsabstand  $R_0$  erhält man aus der Minimierung der Gitterenergie bezüglich des Abstandes:

$$\begin{aligned} \left. \frac{dU}{dR} \right|_{R_0} &= 0 \\ &= -2N\varepsilon \left[ 12 \cdot 12,13 \frac{\sigma^{12}}{R^{13}} - 6 \cdot 14,45 \frac{\sigma^6}{R^7} \right]. \end{aligned}$$

Somit muss der Ausdruck in eckigen Klammern verschwinden:

$$145,56\sigma^6 = 86,7R_0^6.$$

Dies entspricht einem Gleichgewichtsabstand  $R_0 = 1,09\sigma$ . Da sich der Parameter  $\sigma$  aus Messungen in der Gasphase bestimmen lässt, kann diese Vorhersage experimentell überprüft werden. Tatsächlich liegen die Gitterkonstanten für alle Edelgase im Bereich zwischen  $1,09\sigma$  und  $1,14\sigma$ .

Indem man diesen Gleichgewichtsabstand in das Potenzial einsetzt, erhält man die Bindungsenergie  $U = -8,6N\varepsilon$ . Die Energieskala  $\varepsilon$  kann man wiederum aus Messdaten der Gasphase entnehmen, aber auch aus Messungen am Festkörper, z.B. über die Kompressibilität

$$\kappa = -\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial p}.$$

Dabei ändert sich die Energie bei einer Volumenänderung um

$$dU = -pdV.$$

Daraus folgt

$$\frac{\partial p}{\partial V} = -\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}$$

und

$$\frac{1}{\kappa} = V \frac{\partial^2 U}{\partial V^2}.$$

Bei dieser Rechnung ist die Nullpunktenergie der Bewegung der Atome noch nicht berücksichtigt, welche insbesondere bei den leichten Atomen eine signifikante Reduktion der Bindungsenergie von bis zu 28% ergeben.

### 9.5.4 Ionische Bindung

Im Falle der ionischen Bindung gehen wir aus von der Paarwechselwirkung

$$U_{ij} = \lambda e^{-p_{ij}R/\rho} + \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \frac{q_i q_j}{p_{ij}R}.$$

Der erste Term ist positiv und wirkt somit abstoßend, während der zweite Term je nach Vorzeichen der Ladungen positive und negative Beiträge enthält. Da der Abstoßungsterm exponentiell mit der Distanz abfällt, kann er für alle Paare außer den nächsten Nachbarn vernachlässigt werden. Dieser Teil der Gittersumme wird damit für das  $i$ -te Ion

$$U_i = z\lambda e^{-R/\rho},$$

wobei  $z$  die Zahl der nächsten Nachbarn beschreibt.

Beim Coulomb Term schreiben wir die Summe als

$$U_C = -\frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \frac{\alpha e^2}{R},$$

wobei die Madelung-Konstante<sup>6</sup>

$$\alpha = -\sum_j \frac{q_i q_j}{p_{ij}}$$

eine Summe über alle Atome des Gitters darstellt.  $q_{i,j}$  sind jetzt die Ladungen in Einheiten der Elementarladung. Die Summe hängt nur von den relativen Koordinaten  $p_{ij}$  ab und kann deshalb für einen bestimmten Gittertyp berechnet werden, unabhängig davon, durch welche Atome dieses Gitter gebildet wird. Unterschiedliche Substanzen, welche im gleichen Gittertyp kristallisieren, besitzen somit die gleiche Madelung-Konstante. Die Unterschiede in der Gitterenergie sind (in dieser Näherung) lediglich auf die unterschiedlichen Abstände  $R$  zurückzuführen.

Die Gitterkonstante  $a$ , resp. der Abstand  $R$  wird bestimmt durch die Minimierung der Energie bezüglich  $R$ . Der Gleichgewichtsabstand  $R_0$  ist bestimmt durch

$$\left. \frac{\partial U}{\partial R} \right|_{R_0} = 0 = -z\lambda \frac{e^{-R_0/\rho}}{\rho} + \alpha \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \frac{e^2}{R_0^2}$$

<sup>6</sup>Nach Erwin Madelung (1881 - 1972).

oder

$$z\lambda 4\pi\epsilon_0 R_0^2 e^{-R_0/\rho} = \rho\alpha e^2.$$

Diese Gleichung kann man nach dem Gleichgewichtsabstand  $R_0$  auflösen. Wir können daraus auch den exponentiellen Term aus der Abstoßungsenergie ausrechnen:

$$z\lambda e^{-R_0/\rho} = \frac{\rho\alpha e^2}{z\lambda 4\pi\epsilon_0 R_0^2} = -U_C \frac{\rho}{R_0}.$$

Damit erhalten wir auch die Gesamtenergie:

$$U_{tot} = -\frac{N\alpha e^2}{4\pi\epsilon_0 R_0} \left(1 - \frac{\rho}{R_0}\right).$$

Die Energie ist somit proportional zur Madelung-Konstante, und diese muss positiv sein, damit das Gitter stabil ist.

### 9.5.5 Berechnung der Madelung-Konstanten

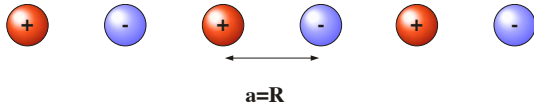


Abbildung 9.58: Berechnung der Madelung-Konstanten für einen eindimensionalen Kristall.

Im eindimensionalen Fall kann die Madelung-Konstante relativ einfach berechnet werden. Wir summieren über eine alternierende Kette mit konstantem Abstand und erhalten

$$\alpha = 2\left(1 - \frac{1}{2} + \frac{1}{3} - \frac{1}{4} \dots\right).$$

Für die Berechnung der Summe kann man die Reihenentwicklung

$$\ln(1+x) = x - \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{3} - \frac{x^4}{4} + \dots$$

verwenden und erhält

$$\alpha = 2 \ln 2$$

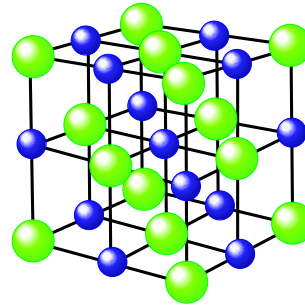


Abbildung 9.59: Struktur von Kochsalz.

In drei Dimensionen ist die analytische Berechnung der Summe im Allgemeinen sehr schwierig.

Wir betrachten als Beispiel zunächst das Natriumchlorid (Kochsalz), dessen Struktur in Abb. 9.59 dargestellt ist. Wir können entweder ein  $\text{Na}^+$  oder ein  $\text{Cl}^-$ -Ion als Referenz benutzen und wählen  $\text{Na}^+$ . Jedes  $\text{Na}^+$  Ion ist von 6  $\text{Cl}^-$  Ionen in oktaedrischer Anordnung umgeben, wobei der Abstand die Hälfte der Gitterkonstante beträgt.

Schale	$\pm p_{ij}$	# Nachbarn	$\sum_i \frac{1}{p_{ij}}$
1	+1	6	6
2	$-\sqrt{2}$	12	-2.49
3	$+\sqrt{3}$	8	2.13
4	-2	6	-0.87
5	$+\sqrt{5}$	24	9.87
6	$-\sqrt{6}$	24	0.07
7	$-\sqrt{8}$	12	-4.17
8	+3	30	5.83

Abbildung 9.60: Beiträge der Schalen zur Madelung-Konstanten.

Die erste Schale steuert somit einen Beitrag 6 zur Madelung-Konstante bei. Die zweitnächsten Nachbarn sind wieder  $\text{Na}^+$  Ionen: 12 sitzen im  $\sqrt{2}$ -fachen Abstand. Bis zu dieser Koordinationshülle gerechnet ist die Madelung-Konstante deshalb  $6-12/\sqrt{2} \approx -2,49$ . Die nächsten beiden Hüllen bestehen aus 8  $\text{Cl}^-$  Ionen im Abstand  $\sqrt{3}$  und 6  $\text{Na}^+$  Ionen im Abstand 2. Die Konvergenz ist offenbar sehr langsam.

Eine etwas bessere Konvergenz erhält man durch Aufsummieren über die Beiträge von entgegengesetzten Ionenpaaren. Auch hier muss man jedoch

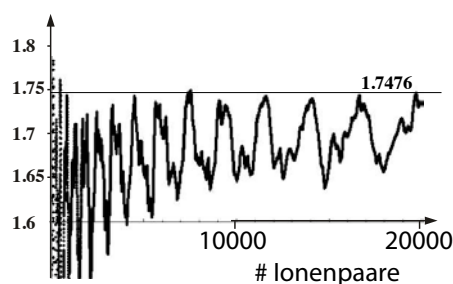


Abbildung 9.61: Konvergenz bei der Berechnung der Madelung-Konstanten.

über viele Tausend Ionenpaare summieren, bis die Schwankungen gering werden. Generell sind die Abweichungen bei der Berechnung von Energien endlicher Kristalle physikalisch leicht interpretierbar: sie entsprechen der Energie von Oberflächenladungen.

Diese Technik kann man verfeinern und anstelle von Ionenpaaren andere neutrale Einheiten aufsummieren, welche die Oberflächenladungen verkleinern. Der Vorteil bei der Verwendung von neutralen Einheiten liegt darin, dass deren Potenzial eine kürzere Reichweite hat, so dass die Konvergenz schneller ist. Eine weitere Methode ist diejenige von Ewald, bei der man kurzreichweitige Beiträge im direkten Raum aufsummiert, langreichweitige im reziproken Raum. Dort erscheinen langreichweitige, d.h. langsam variierende Beiträge, in der Nähe des Ursprungs, so dass die Integrationsgrenzen eng gesetzt werden können.

Für unterschiedliche Gittertypen erhält man die Werte

Kristall	NaCl	ZnS	CsCl	CaF <sub>2</sub>
$\alpha$	1,7476	1,6381	1,7627	5,0388

## 9.6 Elektronen im Festkörper

Metalle zeichnen sich dadurch aus, dass Elektronen in diesen Materialien eine sehr hohe Beweglichkeit besitzen. Sie sind somit nicht an einzelne Atomrümpfe gebunden. Dies kann man mit Hilfe der Quantenmechanik verstehen. Ein erstes Modell ist jedoch etwas älter als die Quantenmechanik.

### 9.6.1 Das klassische Drude-Modell

Die klassische Theorie entstand drei Jahre nach der Entdeckung des Elektrons durch J.J. Thomson (1897). Im 19. Jh. hatte die kinetische Gastheorie eine befriedigende Erklärung für viele bekannte Effekte im Bereich der Thermodynamik geliefert. Dies mag ein Motiv gewesen sein dafür, dass Drude<sup>7</sup> die Elektronen in einem Metall als Gas modellierte [4, 5]. Seine Annahme war, dass die äußersten Elektronen jedes Atoms sich im Metall praktisch frei bewegen können. Zu diesen Leitungselektronen tragen die Atome, welche das Gitter bilden normalerweise ein oder zwei Elektronen bei. Diese Elektronen sind im gesamten Kristall frei beweglich, wobei die positiv geladenen Atomrümpfe ein Potenzial bilden.

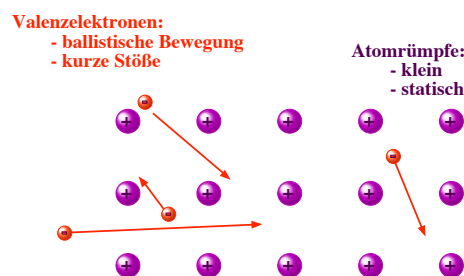


Abbildung 9.62: Das Drude-Modell des freien Elektronengases.

Nach Drude verhalten sich diese Elektronen ähnlich wie ungeladene Teilchen in einem klassischen Gas:

- Die Atomrümpfe sind klein und statisch.
- Die Elektronen sollen eine freie Weglänge zwischen Stößen haben, welche vielen Gitterkonstanten entspricht.

<sup>7</sup>Paul Karl Ludwig Drude (1863 – 1906)

- Zwischen den Stößen ist die Bewegung frei, d.h. unabhängig von den anderen Elektronen (unabhängige Elektronen) und von den Atomrümpfen (freie Elektronen). Sind äußere Felder vorhanden, so beeinflussen diese die Bewegung wie in der Mechanik diskutiert.
- Stöße finden im Drude-Modell vor allem mit den Ionenrümpfen statt; Stöße zwischen Elektronen sind sehr selten. Die Stöße werden als kurz angenommen und die Geschwindigkeit der Elektronen nach dem Stoß ist unabhängig von der Geschwindigkeit vor dem Stoß, sondern wird durch die Temperatur des Kristalls bestimmt.

Mit Hilfe dieses einfachen klassischen Modells können unterschiedliche Aspekte der Phänomenologie von Metallen erklärt werden. Beispiele dafür sind die Herleitung der qualitativen Aspekte des Ohm'schen Gesetzes, oder die Beziehung zwischen elektrischer und thermischer Leitfähigkeit. Wir diskutieren diese Resultate jedoch nicht im Rahmen des klassischen Modells, sondern erst nach der Einführung des quantenmechanischen Modells.

Element	Z	n (10 <sup>22</sup> /cm <sup>3</sup> )	r (Å)
Li (78 K)	1	4.70	1.72
Na (5K)	1	2.65	2.08
K (5K)	1	1.40	2.57
Be	2	24.7	0.99
Mg	2	8.61	1.41
Al	3	18.1	1.1
Ga	3	15.4	1.16

Abbildung 9.63: Dichte  $n$  des Elektronengases für verschiedene Elemente.

Ein wesentlicher Unterschied zwischen dem Elektronengas eines Metalls und einem echten Gas ist die Dichte: Im Vergleich zu einem echten Gas ist die Dichte des Elektronengases um rund einen Faktor 1000 größer: Pro Leitungselektron steht lediglich ein Volumen zur Verfügung das etwa einem Atomvolumen entspricht. Für ein Atom mit Radius 2 Å erhält man ein Volumen von ca.  $3 \cdot 10^{-29} \text{m}^3$ , entsprechend einer Teilchendichte von  $3 \cdot 10^{28} \text{m}^{-3}$ . Dies ist eine typische Größenordnung (ca.  $1 - 20 \cdot 10^{28} \text{m}^{-3}$ ).

Die positiv geladenen Atomrümpfe sind relativ klein und füllen lediglich einen kleinen Teil des Raumes.

Bei Natrium umfasst das Volumen der Atomrümpfe rund 15 % des gesamten Festkörpervolumens; bei Edelmetallen wie Ag, Au steigt der Anteil. Sie sind aber sehr viel schwerer als die Elektronen und bleiben unbeweglich auf ihren Plätzen.

Behandelt man das Elektronengas rein klassisch, gelangt man aber an Grenzen, ab denen ein wirkliches Verständnis nur mit Hilfe der Quantenmechanik erreicht werden kann. Zu den qualitativen Unterschieden zwischen den Voraussagen der klassischen und der quantenmechanischen Theorie gehört die Berechnung der Stöße, die ein Elektron bei der Durchquerung des Kristalls erleidet. Im klassischen Bild würde man eine große Anzahl Stöße mit den Gitteratomen erwarten. Experimentell findet man, dass die Distanz, über die sich die Elektronen frei bewegen können, von der Qualität des Kristalls abhängt, sowie von der Temperatur. Während in gewöhnlichen Metallen bei Raumtemperatur (z.B. Kupferdrähte) die Elektronen nach wenigen Gitterperioden gestreut werden und sich deshalb insgesamt diffusionsartig bewegen, kann bei tiefen Temperaturen und guten Kristallen die mittlere freie Weglänge größer als die Kristalldimension werden. Aus experimentellen Daten ist bekannt, dass die freie Weglänge bis zu einem Zentimeter betragen kann. In diesem Fall bewegt sich somit das Elektron ohne Streuung durch rund  $10^8$  atomare Lagen; offenbar breiten sie sich dann ballistisch aus, also ohne Streuung im Kristall.

Weitere experimentelle Befunde, die mit dem Drude-Modell nicht erklärt werden konnten, waren die Temperaturabhängigkeit der elektrischen und thermischen Leitfähigkeit. Außerdem sollten in einem idealen Gas die Elektronen einen Beitrag  $3/2RT$  zur spezifischen Wärme liefern; der experimentell beobachtete Beitrag ist um rund 2 Größenordnungen kleiner.

Ein besonders wichtiger Punkt ist eine Aussage darüber, welche Festkörper metallischen Charakter haben (hohe elektrische Leitfähigkeit) und welche Halbleiter oder Isolatoren sind. Ein klassisches Modell, welches (teilweise) erklären kann, welche Elemente metallischen Charakter haben, wurde 1927 durch Herzfeld vorgeschlagen<sup>8</sup>. Ein wirkliches Ver-

<sup>8</sup>Phys. Rev. 29, 701-705

ständnis ist jedoch nur im Rahmen einer quantenmechanischen Behandlung möglich.

### 9.6.2 Das Sommerfeld-Modell

Die wichtigsten Beschränkungen des Drude Modells können dadurch überwunden werden, dass man die Elektronen als quantenmechanische Teilchen, d.h. als Teilchen mit Wellencharakter behandelt. Ein entsprechendes Modell wurde 1928 von Sommerfeld vorgeschlagen, kurz nach der Entdeckung des Pauli-Prinzips. Damit gelang es, die wichtigsten Inkonsistenzen des Drude-Modells aufzulösen.

Ein Festkörper umfasst rund  $10^{20}$  miteinander wechselwirkende Teilchen. Natürlich ist die exakte Behandlung eines solchen Systems nicht möglich. Wir müssen deshalb zunächst einige drastische Vereinfachungen durchführen: wir lassen Wechselwirkungen zwischen den Elektronen wie auch von Kernen zu Elektronen vorläufig vollständig weg und betrachten zunächst nur freie und unabhängige Elektronen. Ihre Zustände sind somit auch nur Einelektronen-Zustände, die wir auch als Orbitale bezeichnen.

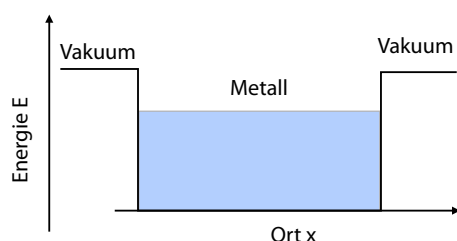


Abbildung 9.64: Potenzial für Elektronen im Sommerfeld-Modell.

Damit brauchen wir lediglich freie Elektronen in einem (unendlich ausgedehnten) Kristall zu betrachten. Die Ränder des Kristalls sind Potenzialwände. Als Eigenzustände solcher freier Elektronen kann man bekanntlich ebene Wellen verwenden; diese sind allerdings im gesamten Raum nicht normierbar. Man kann zu normierbaren Funktionen gelangen, indem man periodische Randbedingungen einführt. Die entsprechende Periode, welche groß gegen die Gitterkonstante sein sollte, kann anschließend gegen Unendlich geführt werden.

Die Atomrümpfe bilden ein Hintergrundpotenzial. Sie bestehen aus den Kernen plus den stark gebundenen Elektronen in den gefüllten Schalen. Je nach Metall sind diese Rümpfe relativ klein und weit voneinander entfernt, oder sie berühren sich und bilden teilweise kovalente Bindungen.

Das Sommerfeld'sche Modell der freien Elektronen passt am besten auf die Alkalimetalle. Hier entsprechen die Atomrümpfe den abgeschlossenen Schalen mit Edelgaskonfiguration, das eine Valenzelektron im  $s$ -Orbital ist das freie Elektron, welches ein Leitungsband mit  $s$ -Charakter bildet.

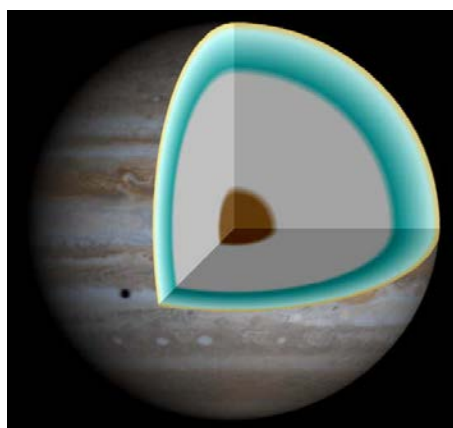


Abbildung 9.65: Aufbau des Planeten Jupiter.

Wasserstoff, das leichteste und häufigste Element des Universums, gehört zur gleichen Gruppe des Periodensystems wie die Alkaliatome. Gemäß theoretischen Vorhersagen sollte es bei hohen Drücken metallisch werden. Versuche, im Labor Wasserstoff in die metallische Form zu bringen, haben jedoch bisher keine eindeutigen Resultate geliefert. Theoretische Vorhersagen gehen davon aus, dass dafür Drücke im Bereich von 500 GPa ( $5 \cdot 10^6$  atm) notwendig sind. Solche Drücke im Labor zu erzeugen ist schwierig. Es gibt jedoch Hinweise, dass auf dem Jupiter, welcher zu einem wesentlichen Teil aus Wasserstoff besteht, der Druck auf Grund der Schwerkraft hoch genug ist, um metallischen Wasserstoff zu erzeugen.

### 9.6.3 Das Teilchen im Potenzialtopf

Um die quantenmechanischen Zustandsfunktionen der Elektronen im Kristall zu bestimmen, rekapitulieren wir zunächst das Problem eines Teilchens in einem eindimensionalen Potenzialtopf. Man führt zunächst Randbedingungen ein, welche in erster Linie dazu dienen, die Zustände zu normieren und die Zustandsdichte zu berechnen.

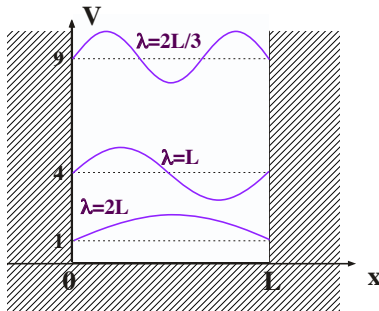


Abbildung 9.66: Eindimensionaler Potentialtopf.

Das Potenzial verschwindet auf der Strecke  $[0, L]$  und ist unendlich hoch außerhalb. Der Hamiltonoperator dieses Systems beinhaltet im Bereich  $[0, L]$  lediglich die kinetische Energie

$$\mathcal{H} = \frac{p^2}{2m} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2}.$$

Die Eigenfunktionen dieses Operators sind die ebenen Wellen

$$\Psi_k = e^{ikx}$$

oder

$$\Psi_k = a \sin kx + b \cos kx$$

und die Eigenwerte sind

$$\mathcal{E}_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{p^2}{2m}.$$

Der Hamiltonoperator ist nur gültig für  $0 < x < L$ .

Wir berücksichtigen das Potenzial über die Randbedingung und verlangen, dass  $\Psi(0) = \Psi(L) = 0$ . Damit erhalten wir als Lösungen

$$\Psi_n = A \sin \left( n\pi \frac{x}{L} \right)$$

und

$$\mathcal{E}_n = \frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{n\pi}{L} \right)^2.$$

Wenn sich mehrere Elektronen in diesem Potenzial befinden und wir deren elektrostatische Wechselwirkung zunächst vernachlässigen, so kann gemäß dem Ausschließungsprinzip von Pauli jeder dieser Zustände mit zwei Elektronen mit entgegengesetztem Spin besetzt werden. Das Gesamtsystem ist demnach im Grundzustand wenn die niedrigsten  $N/2$  Zustände mit jeweils 2 Elektronen besetzt sind.

### 9.6.4 Drei Raumdimensionen

In Kristallen entspricht der Potenzialtopf der Randbedingung, dass die Elektronen sich innerhalb des Kristalls befinden müssen. Wir berücksichtigen dies wiederum über periodische Randbedingungen

$$\begin{aligned} \Psi(x, y, z) &= \Psi(x+L, y, z) = \Psi(x, y+L, z) \\ &= \Psi(x, y, z+L), \end{aligned}$$

wobei  $L$  groß gegenüber einer Einheitszelle sein soll.

Im dreidimensionalen Raum lautet der Hamiltonoperator für ein freies Elektron

$$\mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{d^2}{dx^2} + \frac{d^2}{dy^2} + \frac{d^2}{dz^2} \right).$$

Elektronen in einem Potenzialtopf mit Kantenlänge  $L$  haben dann die Zustände

$$\Psi_n = A \sin \left( \frac{2\pi}{L} n_x x \right) \sin \left( \frac{2\pi}{L} n_y y \right) \sin \left( \frac{2\pi}{L} n_z z \right)$$

und Energien

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_n &= \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) \\ &= \frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{2\pi}{L} \right)^2 (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2). \end{aligned} \quad (9.6)$$

Der Impuls der Elektronen ist somit

$$\vec{p} = \frac{1}{Lh} \begin{pmatrix} n_x \\ n_y \\ n_z \end{pmatrix}. \quad (9.7)$$



Da wir uns hier in einem endlichen Bereich (mit Volumen  $L^3$ ) befinden, sind diese Zustände normierbar und die möglichen Werte des Impulses diskret. Die Energie steigt proportional zum Quadrat des Impulses.

### 9.6.5 Fermi-Energie

Wir untersuchen nun die Frage, welche dieser Zustände besetzt sind.

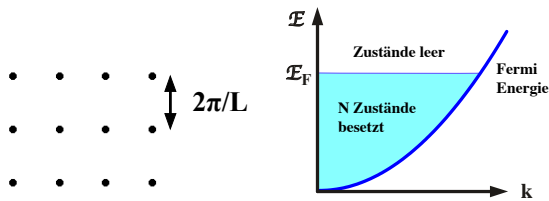


Abbildung 9.67: Links: Zustände im  $k$ -Raum; rechts: Besetzung der Zustände bei  $T = 0$ .

Da wir periodische Randbedingungen angenommen haben, ist der Impulsraum diskret, mit Einheitszellen der Seitenlänge  $2\pi/L$ . Das Volumen pro Zustand beträgt somit im  $k$ -Raum  $(2\pi/L)^3$ .

Am absoluten Nullpunkt besetzen  $N$  Elektronen die  $N/2$  energetisch niedrigsten Zustände. Da die Energie (im Rahmen dieses Modells) nur vom Betrag des Impulses abhängt, bilden diese Zustände im Impulsraum eine Kugel mit Radius  $k_F$  und Volumen  $k_F^3 4\pi/3$ . Die Anzahl der Zustände in dieser Kugel, d.h. die Zahl der besetzten Zustände, muss der Zahl der Elektronen entsprechen. Da Elektronen einen Spin  $1/2$  besitzen, unterliegen sie der Fermi-Dirac Statistik und jeder räumliche Zustand kann maximal von 2 Elektronen mit entgegengesetztem Spin besetzt sein. Die Zahl der Zustände innerhalb der Fermikugel erhält man, indem ihr Volumen durch das Volumen pro Zustand dividiert. Die Zahl  $N$  der Elektronen ist dann das doppelte:

$$N = 2 \frac{\frac{4\pi}{3} k_F^3}{\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3} = \frac{V k_F^3}{3\pi^2}. \quad (9.8)$$

Bei  $N$  Elektronen muss damit der Radius der Kugel

$$k_F = \sqrt[3]{\frac{3\pi^2 N}{V}}$$

sein. Die entsprechende Energie beträgt

$$\mathcal{E}_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{3\pi^2 N}{V} \right)^{2/3} \quad (9.9)$$

und wird als Fermi-Energie bezeichnet. Die Fermi-Energie ist somit die Energie der Elektronen im höchsten besetzten Eielektronenzustand. In der Fermi Energie tritt die Anzahl Elektronen und das Volumen nicht mehr unabhängig auf, sondern sie hängt lediglich von der Dichte  $N/V$  der Elektronen ab. Damit muss die Fermienergie mit der Dichte der Elektronen zunehmen.

	Wertigkeit	Elektronenzahldichte [cm <sup>-3</sup> ]	Fermi-Energie [eV]	Fermi-Temperatur [K]
Li	1	4,70 · 10 <sup>22</sup>	4,72	54800
Rb	1	1,15 · 10 <sup>22</sup>	1,85	21500
Cu	1	8,45 · 10 <sup>22</sup>	7,00	81200
Au	1	5,90 · 10 <sup>22</sup>	5,51	63900
Be	2	24,20 · 10 <sup>22</sup>	14,14	164100
Zn	2	13,10 · 10 <sup>22</sup>	9,39	109000
Al	3	18,06 · 10 <sup>22</sup>	11,63	134900
Pb	4	13,20 · 10 <sup>22</sup>	9,37	108700

Abbildung 9.68: Beispiele von Fermi-Energien.

Abb. 9.68 zeigt, dass die experimentellen Werte dies bestätigen. Typische Größenordnungen für die Elektronenzahldichte liegen bei  $10^{29} \text{ m}^{-3}$ , für die Fermienergie bei 10 eV.

Häufig parametrisiert man die Fermi-Energie auch über die Temperatur:

$$k_B T_F = \mathcal{E}_F.$$

Typische Werte für die Fermi-Temperatur liegen bei  $10^5 \text{ K}$ , also bei Temperaturen weit oberhalb des Schmelzpunktes. Somit ist  $T \ll T_F$  immer eine sehr gute Näherung.

Wenn wir den Impuls der Elektronen in eine Geschwindigkeit umrechnen, erhalten wir für die Geschwindigkeit der Elektronen an der Fermi-Oberfläche

$$v_F = \frac{\hbar k_F}{m} = \frac{\hbar}{m} \sqrt[3]{\frac{3\pi^2 N}{V}}$$

Typische Werte liegen im Bereich von  $10^6 \text{ m/s}$ , also bei  $0.003 c$ . Allerdings sollte man dies nicht mit einem entsprechend schnellen Massentransport assoziieren.

Insgesamt ist die kinetische Energie der Leitungselektronen deutlich niedriger, als die entsprechende kinetische Energie in einem isolierten Atom. Diese Absenkung der kinetischen Energie ist im Wesentlichen für die metallische Bindung verantwortlich.

### 9.6.6 Die Fermi-Dirac Verteilung

Die Fermi-Energie bezeichnet die höchste Energie eines besetzten Zustandes im Grundzustand des Systems, also bei der Temperatur  $T = 0$  K. Bei endlicher Temperatur ändert sich die Besetzungswahrscheinlichkeit. Sie ist gegeben durch die Fermi-Dirac Statistik, welche für Fermionen gilt, also für Teilchen, welche dem Pauli-Prinzip unterliegen. Sie kann geschrieben werden als

$$f_i^N = \frac{1}{e^{(\varepsilon_i - \mu)/k_B T} + 1}.$$

Hier ist  $\varepsilon_i$  die Energie des Zustandes und

$$\mu = \frac{\partial U}{\partial N}$$

das chemische Potenzial, also die Energieänderung, welche durch Hinzufügen eines Elektrons zustande kommt. Der Term  $+1$  im Nenner stellt sicher, dass die Funktion nicht größer als 1 wird, dass also kein Zustand mehr als einmal besetzt werden kann. Die Bose-Einstein Statistik, welche die Besetzungswahrscheinlichkeit für Bosonen beschreibt, unterscheidet sich durch ein Minus an dieser Stelle. In diesem Fall kann die Besetzungswahrscheinlichkeit sehr groß werden. Bei tiefen Temperaturen kondensieren Bosonen deshalb alle in den Grundzustand. Solche Phänomene sind für kollektive Quantenphänomene verantwortlich, wie z.B. Supraleitung, Suprafluidität oder Bose-Einstein Kondensation.

Da die Fermi-Temperatur sehr viel höher ist als die Raumtemperatur und für niedrige Temperaturen  $\mu \approx k_B T_F$ , gilt meistens  $T \ll \mu k_B$ . Wir betrachten die folgenden Grenzfälle:

- a)  $\varepsilon_i \rightarrow 0$  : Die Exponentialfunktion geht gegen null und  $f_i^N \rightarrow 1$ .
- b)  $\varepsilon_i \gg \mu$ : Die Exponentialfunktion wird groß gegen 1 und  $f_i^N \rightarrow e^{-(\varepsilon_i - \mu)/k_B T}$ . In diesem Bereich nähert sich die Fermi-Dirac Verteilung der Boltzmann-Verteilung an und fällt exponentiell gegen Null ab.

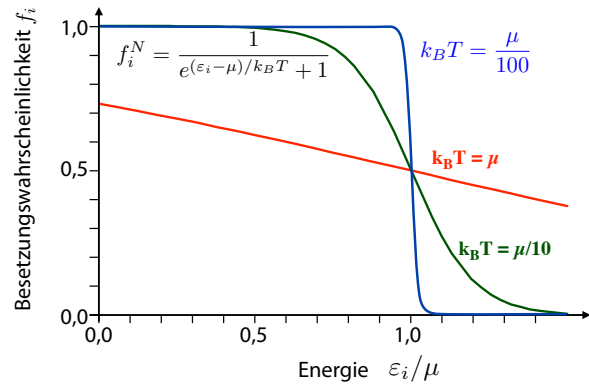


Abbildung 9.69: Fermi-Dirac Besetzungswahrscheinlichkeit bei verschiedenen Temperaturen.

Bei der Temperatur 0 K beschreibt sie einen abrupten Übergang von der 1 nach 0 an der Fermikante. Bei höheren Temperaturen wird Population aus der Nähe der Fermikante in energetisch höhere Zustände verschoben, wie in Abb. 9.69 gezeigt. Die Breite dieses Übergangsbereiches ist von der Größenordnung  $k_B T$ . Das Zentrum des Übergang wird durch das chemische Potenzial  $\mu$  bestimmt, welches am absoluten Nullpunkt der Fermienergie entspricht.

### 9.6.7 Leitfähigkeit

Die Fähigkeit, elektrischen Strom zu leiten, gehört zu den charakteristischen Eigenschaften der Metalle. Sowohl die klassische Drude-Theorie wie auch die quantenmechanische Theorie bieten einen Ansatz für die Erklärung dieses Phänomens. Wir diskutieren hier einen halbklassische Beschreibung, d.h. wir verwenden klassische Bewegungsgleichungen, berücksichtigen aber die Fermi-Dirac Verteilung.

Elektrischer Strom wird durch die freien Elektronen getragen. Deren Reaktion auf das angelegte elektrische Feld bestimmt deshalb die Beziehung zwischen Strom und Spannung, welche im Rahmen dieser Theorie mit dem Ohm'schen Gesetz übereinstimmt. Die meisten freien Elektronen bewegen sich mit einer relativ hohen Geschwindigkeit; die Fermigeschwindigkeit liegt bei rund  $10^6$  m/s. Da die Verteilung der Geschwindigkeiten ohne ein äußeres

Feld isotrop ist, findet jedoch netto kein Ladungstransport statt.

Perfekte Metalle können prinzipiell Strom leiten auch wenn kein elektrisches Feld anliegt. Reale Metalle weisen jedoch immer einen endlichen Widerstand auf – mit Ausnahme der Supraleiter, welche nicht als normale Metalle beschrieben werden können und in einem späteren Kapitel noch behandelt werden.

Werden äußere Felder an ein Metall angelegt, so bewirken diese auf die Elektronen eine zusätzliche Kraft

$$\vec{F} = m \frac{d\vec{v}}{dt} = \hbar \frac{d\vec{k}}{dt} = -e\vec{E}. \quad (9.10)$$

Das Resultat ist somit eine lineare Zunahme des Impulses:

$$\vec{k}(t) - \vec{k}(0) = -e\vec{E}t/\hbar.$$

Diese Beschleunigung hält an bis die Elektronen einen Stoß ausführen. Bei einem Stoß wird kinetische Energie vom Elektron auf das Gitter übertragen. Im Rahmen dieses Modells wird dabei angenommen, dass die Geschwindigkeit des Elektrons thermalisiert wird, d.h. sie kehrt zur Fermi-Dirac Verteilung zurück. Wenn die Thermalisierung im Mittel eine Zeit  $\tau$  beansprucht, erreichen die Elektronen im Mittel einen Impuls, der sich um

$$\delta\vec{k} = -\frac{e\vec{E}\tau}{\hbar}$$

vom thermischen Gleichgewicht unterscheidet. Die Fermikugel im  $k$ -Raum wird somit um diesen Betrag gegenüber dem Ursprung verschoben.

Da die Geschwindigkeit der Elektronen direkt proportional zum  $k$ -Vektor ist,

$$\vec{v} = \frac{\hbar\vec{k}}{m} = -\frac{e\vec{E}\tau}{m},$$

können wir daraus die Stromdichte berechnen:

$$\vec{j} = n(-e)\vec{v} = ne^2\tau\vec{E}/m.$$

Hier stellt  $n$  die Anzahl Leitungselektronen pro Volumeneinheit dar. Der Strom ist somit proportional

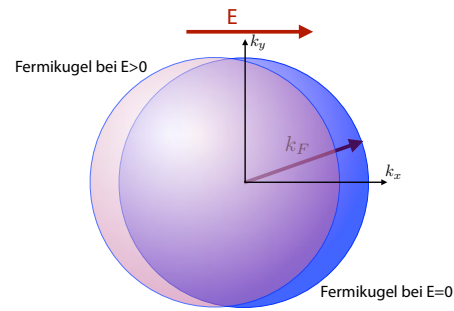


Abbildung 9.70: Verschobene Fermikugel im elektrischen Feld.

zur Feldstärke, wie im Ohm'schen Gesetz. Die Proportionalitätskonstante ist die spezifische elektrische Leitfähigkeit

$$\sigma = ne^2 \frac{\tau}{m}; \quad [\sigma] = \frac{1}{\Omega m}. \quad (9.11)$$

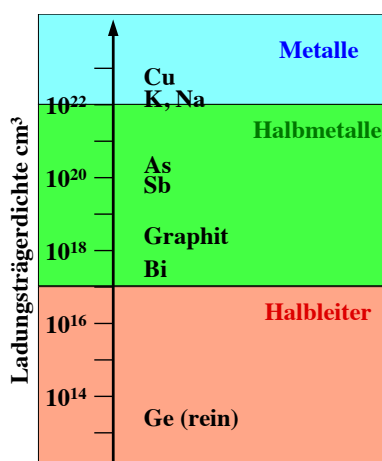


Abbildung 9.71: Größenordnung der Ladungsträgerdichten.

## 9.7 Bänder

### 9.7.1 Probleme des Modells freier Elektronen

Im Modell der freien Elektronen werden Wechselwirkungen zwischen Valenzelektronen und Atomrümpfen vollständig vernachlässigt. Dies ist auch in den meisten Fällen eine gute Näherung. Sie hat allerdings auch ihre Grenzen. Die wichtigsten Diskrepanzen zwischen der Näherung der freien Elektronen und der experimentellen Wirklichkeit sind:

- **Elektrische Leitfähigkeit.** Experimentell beobachtet man vor allem drei Klassen von Materialien, die sich qualitativ unterscheiden: Metalle, Halbleiter, und Isolatoren. Bei Isolatoren ist die elektrische Leitfähigkeit sehr klein, der spezifische Widerstand beträgt typischerweise mehr als  $10^{12} \Omega\text{m}$ . Die unterschiedliche Leitfähigkeit verschiedener Materialien kann direkt auf die Ladungsträgerdichte zurückgeführt werden. Diese variiert zwischen Isolatoren und Metallen um mehr als 10 Größenordnungen. Das Modell der freien Elektronen sagt voraus, dass die Zustandsdichte mit der Wurzel aus der Energie zunimmt,

$$\frac{dN(\mathcal{E})}{d\mathcal{E}} = \frac{\sqrt{2}Vm^{3/2}}{\pi^2\hbar^3} \sqrt{\mathcal{E}}.$$

Dies gibt keinen Hinweis darauf, dass die Zahl freier Elektronen in einem Material 10 Größenordnungen

höher liegt, als in einem anderen oder darüber, weshalb ein Teil der Elektronen frei ist, andere aber gebunden.

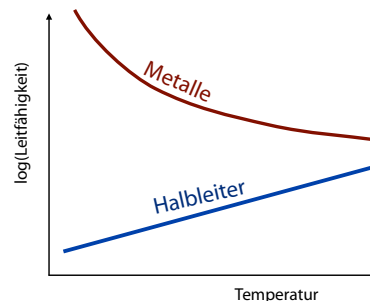


Abbildung 9.72: Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit von Metallen und Halbleitern.

Halbleiter verhalten sich am absoluten Nullpunkt wie Isolatoren, doch ihre Leitfähigkeit nimmt mit steigender Temperatur zu. Bei Metallen ist die Leitfähigkeit bei allen Temperaturen hoch, nimmt aber mit steigender Temperatur ab. Offenbar ist die Sommerfeld'sche Theorie nur auf Metalle anwendbar.

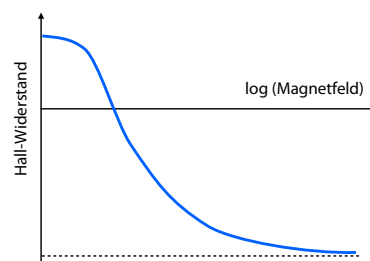


Abbildung 9.73: Magnetfeldabhängigkeit des Hall-Widerstandes in Aluminium.

- **Hall-Widerstand:** Gemäß dem Modell der freien Elektronen sollte der Hall-Koeffizient  $R_H = -1/ne$  sein, unabhängig von Temperatur, Magnetfeld etc. In vielen Metallen findet man jedoch Abweichungen, welche von Temperatur und Magnetfeldstärke abhängen. Teilweise unterscheiden sich berechnete und experimentelle Werte um Faktoren im Bereich 1-10.

- **Anisotropie:** Die elektrische Leitfähigkeit ist in einigen Metallen von der Richtung abhängig. Dies ist im Rahmen des Modell freier Elektronen nicht er-

klärbar, da dort keine bevorzugten Richtungen existieren: Die Fermikugel ist isotrop.

### 9.7.2 Das periodische Potenzial

Alle diese Unterschiede können letztlich auf die Wechselwirkung der Elektronen mit dem periodischen Potenzial  $U(\vec{r})$  erklärt werden, welches die Atomrümpfe (Kerne plus stark gebundene Elektronen) erzeugen. Diese bricht die vollständige Translationssymmetrie, so dass der Impuls der Elektronen keine Erhaltungsgröße mehr ist.

Wie üblich beschränken wir uns auf ideale Kristalle. Hier ist das effektive Potenzial periodisch,

$$U(\vec{r} + \vec{T}) = U(\vec{r}),$$

wenn  $\vec{T}$  ein Vektor des Gitters ist.

Wir diskutieren den Effekt dieses Potenzials in störungstheoretischer Näherung und machen die üblichen idealisierenden Annahmen (keine Kristallfehler, Fremdatome etc.). Wir verwenden weiterhin die Näherung, dass die Elektronen unabhängig voneinander betrachtet werden können, d.h. wir berechnen nur Zustandsfunktionen und Energien für einzelne Elektronen. Die Wechselwirkung mit den übrigen Elektronen erfolgt nur über ein effektives Potenzial.

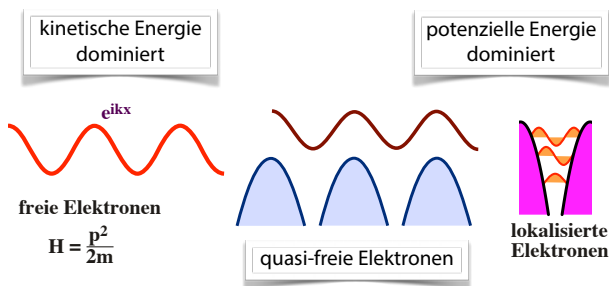


Abbildung 9.74: Freie, gestörte und lokalisierte Elektronen.

Die Berücksichtigung des periodischen Potenzials stellt eine Interpolation zwischen zwei Grenzfällen dar: Das eine Extrem ist das System freier Elektronen. Hier ist der Hamiltonoperator eine Funktion des Impulsoperators und die Eigenfunktionen des Hamiltonoperators dementsprechend die Eigenfunktionen des Impulsoperators. Das andere Extrem ist das

jenige isolierter Atome. Hier dominiert die potentielle Energie über die kinetische und die Eigenfunktionen des Hamiltonoperators sind deshalb lokalisiert. Ein wirklicher Kristall befindet sich zwischen diesen beiden Extremen: Die kinetische Energie fördert die Delokalisierung, die potentielle Energie der Atomrümpfe eine Lokalisierung. Da die beiden Operatoren für Potenzial (d.h. der Ortsoperator) und kinetische Energie (d.h. Impulsoperator) nicht miteinander vertauschen,  $[\mathcal{H}_{kin}, V] \neq 0$ , sind die Eigenfunktionen weder durch diejenigen des freien Elektrons, noch durch diejenigen der vollständig gebundenen Elektronen gegeben.

Die wirkliche Situation liegt also zwischen diesen beiden Extremen. Man nähert sich dieser Situation entweder vom Modell der freien Elektronen, was in diesem Kapitel geschehen soll, oder von der Seite der lokalisierten Elektronen, was z.B. bei der "starken Lokalisierung" gemacht wird, also bei Systemen mit relativ stark gebundenen Elektronen. Geht man von dieser Seite aus, so kann man die Zustände des Bandes durch Linearkombination aus Atomorbitalen erzeugen (LCAO-Methode), ähnlich wie in Kap. 9.4.5 für Molekülorbitale diskutiert.

### 9.7.3 Eigenfunktionen im periodischen Potenzial

Unter Berücksichtigung des periodischen Potenzials sind die Eigenfunktionen nicht mehr die harmonischen ebenen Wellen. Die allgemeine Form, welche diese besitzen, wird durch ein Theorem von Felix Bloch bestimmt: Die Zustandsfunktion  $\Psi_{\vec{k}}(\vec{r})$  kann als Produkt

$$\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = u_{\vec{k}}(\vec{r}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}$$

geschrieben werden, wobei  $u_{\vec{k}}(\vec{r})$  die gleiche Periodizität hat wie das Potenzial,

$$u_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{T}) = u_{\vec{k}}(\vec{r}),$$

und  $\vec{T}$  einen Gittervektor darstellt. Diese wird mit einer ebenen Welle  $e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}$  multipliziert.

Abb. 9.75 zeigt ein Beispiel einer Blochfunktion: oben die ebene Welle, in der Mitte die periodische Funktion, und unten das Produkt.

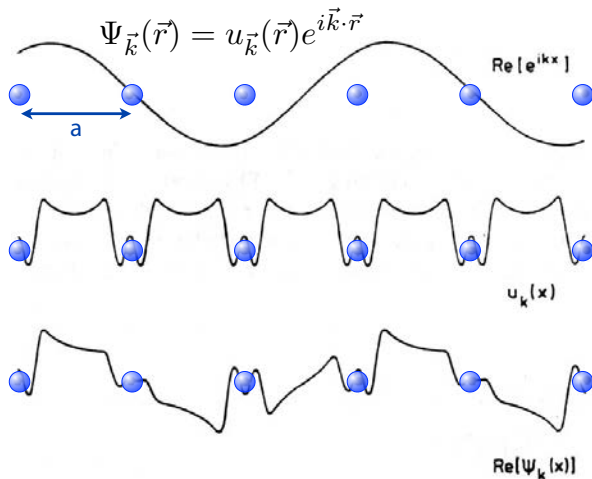


Abbildung 9.75: Blochfunktion und ihre Bestandteile. Die blauen Kugeln sind Atomrümpfe.

Die Funktion  $u_{\vec{k}}(\vec{r})$ , welche die ebene Welle moduliert, stellt die Korrektur gegenüber den freien Elektronen dar, wo diese Funktion als konstant angenommen wurde. Sie stellt die Lösung einer Schrödingergleichung für eine primitive Einheitszelle dar. Wie bei Atomen existiert eine unendliche Reihe solcher Lösungen, welche mit einem Index bezeichnet werden kann, der in der Folge ein elektronisches Band kennzeichnen wird. Der Wellenvektor  $\vec{k}$  kann immer so gewählt werden, dass die Wellenlänge  $\lambda$  größer ist als zwei Gitterkonstanten,  $\lambda > 2a$ . Eine äquivalente Formulierung des Bloch'schen Theorems ist

$$\Psi_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{T}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{T}} \Psi_{\vec{k}}(\vec{r}),$$

d.h. bei einer Translation um einen Gittervektor ändert sich der Zustand nur um einen Faktor mit Betrag eins.

### 9.7.4 Zonenrand

Eine Näherungslösung für den Fall eines endlichen Potentials lässt sich finden, wenn das Potenzial  $U$  klein ist im Vergleich zur kinetischen Energie des Elektrons an der Zonengrenze, d.h. bei  $\vec{k} = \vec{G}/2$ . Hier ist  $\vec{G}$  ein Vektor des reziproken Gitters. Ein Wellenvektor  $\vec{k} = \vec{G}/2$  entspricht einer Wellenlänge, die doppelt so groß ist wie die entsprechende Gitterperiode.

Die Energie eines freien Elektrons ist

$$\lambda_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}.$$

Dann lautet die Bedingung für die Gültigkeit der folgenden Rechnung  $U \ll \lambda_k$ . In dieser Näherung kann man zeigen, dass das periodische Potenzial nur Zustände aneinander koppelt, deren Wellenvektor sich um einen Vektor des reziproken Gitters unterscheiden und die gleiche Energie haben. Dies ist z.B. der Fall für Zustände mit den Wellenvektoren  $\vec{k} = \pm \vec{G}/2$  an der Zonengrenze. Die folgende Rechnung bezieht sich deshalb auf diese beiden Zustände.

Für diese beiden Zustände kann man eine Eigenwertgleichungen aufstellen:

$$\begin{aligned} (\lambda_k - \mathcal{E})C(\vec{G}/2) + UC(-\vec{G}/2) &= 0 \\ (\lambda_{k-G} - \mathcal{E})C(-\vec{G}/2) + UC(\vec{G}/2) &= 0. \end{aligned}$$

Hier stellen  $C$  die Koeffizienten für die entsprechenden Basisfunktionen dar,  $\mathcal{E}$  die Energie und  $U$  die Amplitude des Potentials. Für eine Lösung muss die Determinante verschwinden. An der Zonengrenze gilt  $\lambda_k = \lambda_{k-G} = \lambda$  und

$$(\lambda - \mathcal{E})^2 = U^2$$

oder

$$\mathcal{E} = \lambda \pm U = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \pm U.$$

Die Energien sind also um  $2U$  aufgespalten.

Wenn wir nicht nur die Zustände direkt an der Zonengrenze betrachten, sondern in der Nähe, erhalten wir aus der Eigenwertgleichung

$$\begin{aligned} (\lambda_k - \mathcal{E})C(\vec{k}) + UC(\vec{k} - \vec{G}) &= 0 \\ (\lambda_{k-G} - \mathcal{E})C(\vec{k} - \vec{G}) + UC(\vec{k}) &= 0. \end{aligned}$$

Die Säkulargleichung wird dann

$$\begin{aligned} 0 &= (\lambda_k - \mathcal{E})(\lambda_{k-G} - \mathcal{E}) - U^2 \\ &= \mathcal{E}^2 - \mathcal{E}(\lambda_{k-G} + \lambda_k) + \lambda_k \lambda_{k-G} - U^2. \end{aligned}$$

Diese Gleichung hat die beiden Lösungen

$$\mathcal{E} = \frac{\lambda_{k-G} + \lambda_k}{2} \pm \frac{1}{2} \sqrt{(\lambda_{k-G} - \lambda_k)^2 + 4U^2}.$$

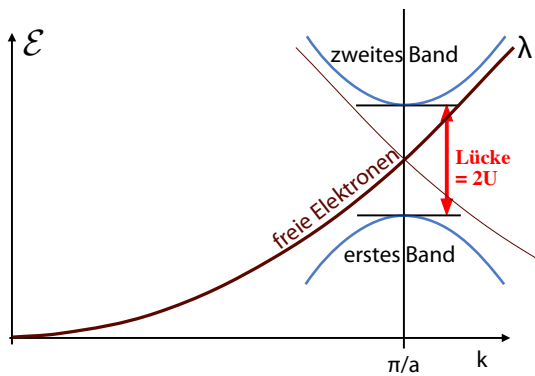


Abbildung 9.76: Bandaufspaltung an der Zonengrenze.

An der Zonengrenze, wo  $\lambda_{k-G} = \lambda_k$ , wird die Energie der Eigenzustände um den Betrag  $U$  der potenziellen Energie nach unten, respektive nach oben verschoben - die Aufspaltung beträgt somit  $2U$ . Weiter von der Zonengrenze entfernt nähern sich die Energien quadratisch mit dem Abstand den ungestörten Zuständen an. In der Nähe der Zonengrenze kann man die Näherung

$$\mathcal{E}(\pm) = \mathcal{E}_1(\pm) + \frac{\hbar^2 (\delta k)^2}{2m} \left( 1 \pm \frac{2\lambda}{U} \right)$$

benutzen, mit

$$\delta k = k - \frac{1}{2}G$$

für die Differenz zwischen dem Wellenvektor und der Zonengrenze.  $\mathcal{E}_1$  stellt die Energie an der Zonengrenze dar. Bei  $\vec{k} = \pm \vec{G}/2$  erreicht die Energie ein Maximum (respektive Minimum). Somit ist die Gruppengeschwindigkeit  $v_g = d\omega/dk = 0$ : die Elektronen werden am periodischen Gitter reflektiert und bilden stehende Wellen.

### 9.7.5 Bandstruktur

Im Modell freier Elektronen hatten wir gesehen, dass die Zustandsdichte mit der Wurzel aus der Energie zunimmt. Dies ist im periodischen Potenzial offenbar nicht mehr der Fall.

An der Zonengrenze werden die beiden Bänder aufgespalten, es entsteht ein Bereich der Energieachse,

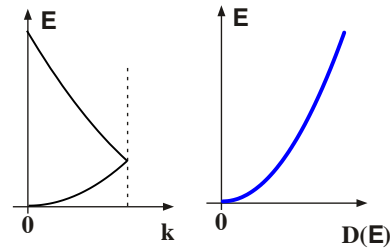


Abbildung 9.77: Dispersion und Zustandsdichte für freie Elektronen.

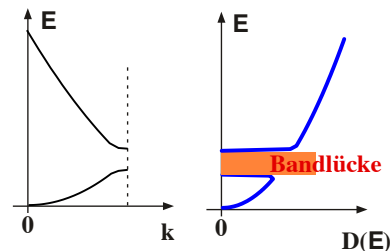


Abbildung 9.78: Dispersion und Zustandsdichte für Elektronen in Bändern.

welcher keine Zustände enthält. Man spricht von einer Energielücke oder Bandlücke (engl. band gap). Im einfachsten Fall enthält jedes der beiden Bänder  $2N$  Zustände, wobei  $N$  die Anzahl Einheitszellen darstellt und der Faktor 2 von der Spin-Entartung herrührt.

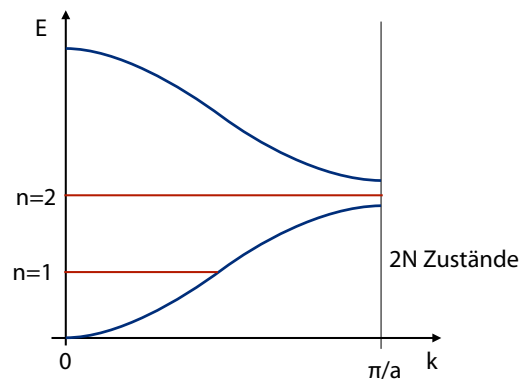


Abbildung 9.79: In einem Band finden maximal  $2N$  Elektronen Platz.

Falls pro Einheitszelle ein Atom jeweils ein Elektron in dieses Band abgibt, so ist es genau halb gefüllt ( $n = 1$  in Abb. 9.79). In diesem Bereich ist die Nä-

herung freier Elektronen recht gut, weil die Fermi-Oberfläche relativ weit vom Zonenrand entfernt ist.

können und somit kein Strom fließen kann.

Umfasst die Einheitszelle ein zweiwertiges oder zwei einwertige Atome, d.h. stehen pro Einheitszelle 2 freie Elektronen zur Verfügung, so ist das erste Band genau gefüllt. Die Fermi-Energie fällt dann gerade in eine Energielücke. In einem solchen Fall gilt die Theorie der Leitfähigkeit, welche für die freien Elektronen diskutiert wurde, nicht mehr. Dort hatten wir gesehen, dass das externe Feld zu einer Änderung des Elektronenimpulses führt. Dies ist aber nur möglich wenn entsprechende unbesetzte Impulszustände zur Verfügung stehen. In der Energielücke ist dies nicht möglich. Ein vollständig besetztes Band liefert deshalb keinen Beitrag zur Leitfähigkeit - weder zur elektrischen noch zur thermischen.

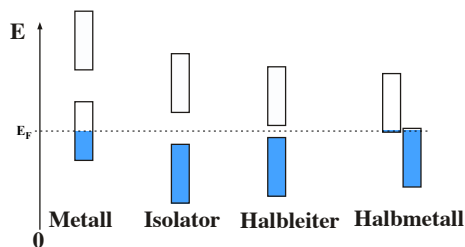


Abbildung 9.80: Bandlücke und Besetzung für Metall, Isolator, Halbleiter und Halbmetall.

Daraus folgt die qualitative Unterscheidung der Materialien in Metalle und Isolatoren: Bei Metallen ist die Fermioberfläche etwa in der Mitte des Bandes. Die Elektronen in der Nähe der Fermioberfläche sind in diesem Fall weit von der Zonengrenzen entfernt und spüren deshalb den Einfluss des periodischen Potentials kaum. Ein elektrisches Feld kann damit relativ ungestört die Fermikugel verschieben und es fließt ein Strom.

Anders die Situation bei einem Isolator: Hier ist die Fermioberfläche zwischen zwei Bändern. Die Elektronen spüren deshalb das periodische Potenzial maximal, sie werden aufgrund der Bragg Bedingung daran reflektiert. Das Modell freier Elektronen ist hier deshalb nicht anwendbar. Dies kann man auch so verstehen, dass in der Nähe der Fermioberfläche keine Impulszustände verfügbar sind, so dass äußere Felder den Impuls der Elektronen nicht verändern



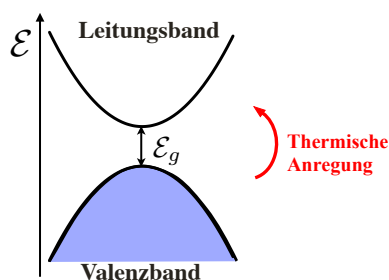


Abbildung 9.82: Thermische Anregung über die Bandlücke.

## 9.8 Halbleiter

### 9.8.1 Grundlagen

Bei Halbleitern und Isolatoren befindet sich die Fermienergie in der Mitte zwischen zwei Bändern. Halbleiter unterscheiden sich von Isolatoren dadurch, dass der Abstand zwischen den Bändern relativ klein ist, so dass freie Ladungsträger einerseits durch thermische Anregung, andererseits durch Verunreinigungen in der Nähe der Bandkante erzeugt werden können. Daraus folgt, dass ein Isolator oder ein Halbleiter, also Materialien bei denen die Fermienergie in eine Bandlücke fällt, immer eine gerade Anzahl Elektronen in der primitiven Elementarzelle haben muss. Dies ist aber keine hinreichende Bedingung, da unterschiedliche Bänder nicht immer durch eine Energielücke voneinander getrennt sind.

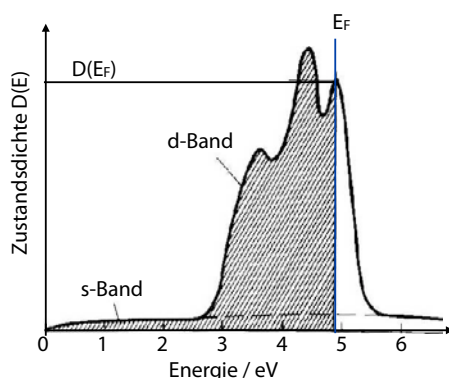


Abbildung 9.81: Überlappende Bänder.

Überlappen mehrere Bänder, so können sie teilweise gefüllt sein und das Material kann elektrischen

Strom leiten.

Halbleiter sind Kristalle mit einer Bandlücke, d.h. ein Band ist vollständig gefüllt und das nächsthöhere ist leer. Das untere Band wird als Valenzband bezeichnet, das obere als Leitungsband. Am absoluten Nullpunkt sind Halbleiter deshalb Isolatoren, d.h. sie leiten keinen Strom. Wir beschreiben die Halbleiter im Folgenden mit Hilfe des Modells quasi-freier Elektronen, also Einelektronenzuständen, welche in unterschiedliche Bänder aufgespalten sind. Diese sind durch Bandlücken getrennt.

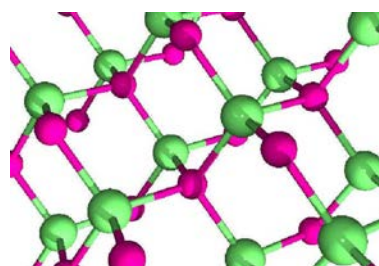


Abbildung 9.83: Struktur von GaAs.

Wie bereits diskutiert, müssen Halbleiter (wie Isolatoren) immer eine gerade Anzahl Elektronen pro Elementarzelle besitzen. Diese Bedingung ist z.B. bei den Elementen der vierten Gruppe (C, Si, Ge, ...) erfüllt. Diese sind typische Beispiele für elementare Halbleiter. Ebenso ist die Bedingung erfüllt für Verbindungen der Gruppen III und V des Periodensystems wie GaAs, AlAs, GaN, oder InP, Verbindungen der Gruppen II und VI wie ZnS, CdTe. Die Bindung in diesen Materialien hat einen stark kovalenten Charakter.

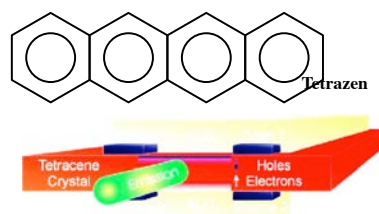


Abbildung 9.84: Tetracene als organischer Halbleiter.

Auch organische Materialien können Halbleitereigenschaften aufweisen. Abb. 9.84 zeigt als ein Beispiel Tetracene. Diese Materialien werden erst seit

wenigen Jahren untersucht, haben aber schon eine erhebliche Bedeutung, z.B. in der Form von organischen Leuchtdioden (OLEDs), welche für Bildschirme oder Beleuchtungen verwendet werden. Gegenüber den klassischen Flüssigkristallbildschirmen bieten sie höheren Kontrast und geringeren Stromverbrauch.

### 9.8.2 Ladungsträger-Statistik

Halbleiter haben die gleiche Bandstruktur wie Isolatoren. Da die Bandlücke aber nur eine endliche Breite hat, können bei endlichen Temperaturen einzelne Elektronen aus dem Valenzband ins Leitungsband angeregt werden. Dabei entstehen bewegliche Ladungsträger, und zwar sowohl im Leitungsband, wo die Elektronen sich bewegen können, wie auch im Valenzband, wo Zustände frei werden, so dass benachbarte Elektronen unter dem Einfluss eines elektrischen Feldes ihren Impuls ändern können.

Die Anzahl der Elektronen, welche durch thermische Anregung ins Leitungsband gelangen, ist gegeben durch die Zustandsdichte  $D(\epsilon)$  und die Besetzungswahrscheinlichkeit  $f(\epsilon)$ :

$$N_c = \int_0^\infty d\epsilon D(\epsilon) f(\epsilon) = \int_0^\infty d\epsilon D(\epsilon) \frac{1}{e^{(\epsilon-\mu)/k_B T} + 1}.$$

Ist die thermische Energie klein im Vergleich mit der Bandlücke,  $k_B T \ll \epsilon - \mu$ , sind praktisch nur Zustände im Bereich des Leitungsband-Minimums besetzt und die Gesamtzahl der Ladungsträger wird proportional zum Boltzmannfaktor  $e^{-\epsilon_g/2k_B T}$ , wobei  $\epsilon_g$  die Bandlücke darstellt und wir angenommen haben, dass das Fermi-niveau in der Mitte der Bandlücke liegt. Eine etwas genauere Rechnung ergibt einen zusätzlichen Faktor  $T^{3/2}$ ,

$$N_c \propto T^{3/2} e^{-\epsilon_g/2k_B T}.$$

Die Dichte der Ladungsträger nimmt deshalb mit zunehmender Temperatur exponentiell zu. Je kleiner die Bandlücke, desto rascher die Zunahme. Bei Germanium ist die Bandlücke kleiner als bei Silizium,

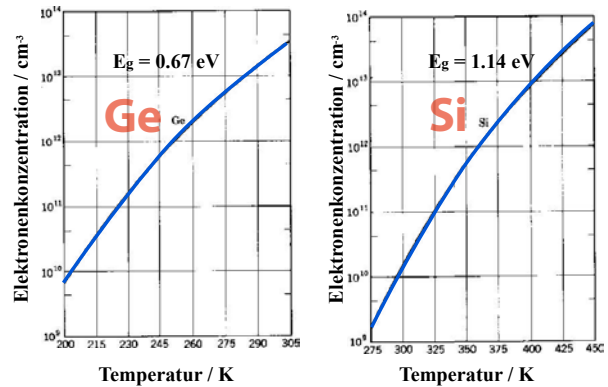


Abbildung 9.85: Temperaturabhängige Ladungsträgerdichte für Si und Ge.

deshalb ist die Zunahme rascher und die Leitfähigkeit bei Raumtemperatur um rund drei Größenordnungen höher als bei Silizium. Beträgt die Bandlücke z.B. 4 eV so ist die Anregungswahrscheinlichkeit  $10^{-35}$ , d.h. praktisch null. Für eine Bandlücke von 0.25 eV hingegen beträgt der Boltzmannfaktor bei Raumtemperatur rund 1%, so dass die Ladungsträgerdichte schon fast den Wert eines Metalls erreichen kann.

Kristall	Lücke	$E_g, \text{ eV}$		Kristall	Lücke	$E_g, \text{ eV}$	
		0 K	300 K			0 K	300 K
Diamant	<i>i</i>	5,4		HgTe <sup>a</sup>	<i>d</i>	-0,30	
Si	<i>i</i>	1,17	1,14	PbS	<i>d</i>	0,286	0,34 – 0,37
Ge	<i>i</i>	0,744	0,67	PbSe	<i>d</i>	0,165	0,27
$\alpha$ Sn	<i>d</i>	0,00	0,00	PbTe	<i>d</i>	0,190	0,30
InSb	<i>d</i>	0,24	0,18	CdS	<i>d</i>	2,582	2,42
InAs	<i>d</i>	0,43	0,35	CdSe	<i>d</i>	1,840	1,74
InP	<i>d</i>	1,42	1,35	CdTe	<i>d</i>	1,607	1,45
GaP	<i>i</i>	2,32	2,26	ZnO		3,436	3,2
GaAs	<i>d</i>	1,52	1,43	ZnS		3,91	3,6
GaSb	<i>d</i>	0,81	0,87	SnTe	<i>d</i>	0,3	0,18
AlSb	<i>i</i>	1,65	1,52	AgCl		–	3,2
SiC (hex)		3,0	–	AgI		–	2,8
Te	<i>d</i>	0,33	–	Cu <sub>2</sub> O		2,172	–
ZnSb		0,56	0,56	TiO <sub>2</sub>		3,03	–

Abbildung 9.86: Bandlücken der wichtigsten Halbleitermaterialien.

Wie in Abb. 9.86 gezeigt, liegen die Bandlücken der wichtigsten Halbleitermaterialien im Bereich von rund einem eV. Diamant hat eine wesentlich größere Lücke und man findet deshalb erst bei Temperaturen von mehreren hundert Grad eine wesentliche Eigenleitfähigkeit. Die Bandlücke hängt auch von der Temperatur ab, sie nimmt bei zunehmender Temperatur ab. Dies ist u.a. eine Folge der Ausdehnung des

Kristalls und der dadurch abnehmenden Bindungsstärke zwischen den Atomen.

### 9.8.3 Dotierung

Während bei Metallen die Leitfähigkeit abnimmt wenn das Material verunreinigt wird, ist bei Halbleitern das Gegenteil der Fall. Auch kleine Verunreinigungen können die Leitfähigkeit dramatisch verändern. Dabei werden Fremdatome eingebracht, welche mehr oder weniger Elektronen enthalten als das Wirtsmaterial. Die zusätzlichen, respektive fehlenden Elektronen sind relativ gut beweglich und stehen als freie Ladungsträger im Leitungs- respektive im Valenzband zur Verfügung.

Bei Silizium oder Germanium kann man z.B. Stickstoff oder Phosphor (5 Elektronen in der äußeren Schalte) verwenden, um zusätzliche Elektronen einzubringen. Man spricht dann von *n*-Dotierung. Verwendet man Bor (3 Elektronen), so fehlt ein Elektron. Dies entspricht einem freien Platz im Valenzband. Dieses verhält sich wie ein Ladungsträger mit positiver Ladung. Man spricht deshalb von *p*-Dotierung.

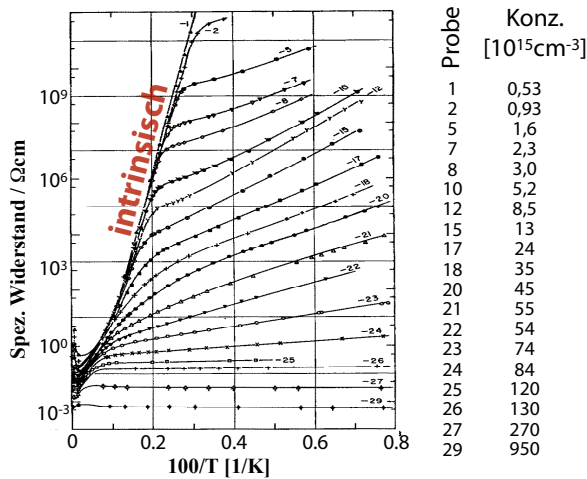


Abbildung 9.87: Einfluss von Dotierung und Temperatur auf den spezifischen Widerstand.

Abb. 9.87 zeigt die Ladungsträgerdichte von Germanium, das mit Antimon dotiert wurde<sup>9</sup>. Je höher

<sup>9</sup>H. Fritzsche, J. Phys. Chem. Solids, 6, 69 (1958).

die Konzentration der Verunreinigungen, desto höher die Ladungsträgerdichte. Bei einer Variation der Dichte der Verunreinigungen um 3 Größenordnungen variiert der Widerstand um mehr als 10 Größenordnungen. Diese großen Unterschiede findet man allerdings nur bei niedrigen Temperaturen. Für höhere Temperaturen steigt die Leitfähigkeit in allen Fällen auf den gleichen Grenzwert an - man nennt diesen den "intrinsischen" Wert, also die Leitfähigkeit, die das Material ohne Verunreinigungen aufweist.

### 9.8.4 Absorption von Licht

Ein weiterer interessanter Aspekt ist, dass die Leitfähigkeit durch einfallendes Licht wesentlich gesteigert werden kann. Diesen Effekt, den man als Photo-Leitfähigkeit bezeichnet, deutet darauf hin, dass Ladungsträger nicht nur thermisch erzeugt werden, sondern auch durch Energiezufuhr über die Absorption von Photonen. Diese müssen eine Energie aufweisen, die mindestens so groß ist wie die Bandlücke. Für die Bandlücken der Halbleiter benötigt man deshalb Photonen mit einer Wellenlänge im Sichtbaren oder nahen Infraroten, also ca. 500 nm bis 2 μm. Bei Silizium z.B. muss die Wellenlänge des Lichtes kleiner als 1.1 μm sein. Diese Eigenschaften, die Photovoltaik und die Photoleitfähigkeit, haben heute eine große technische Bedeutung, indem Halbleiter als Solarzellen und Detektoren für Licht zum Einsatz kommen, z.B. als Photodioden und CCD's in Kameras. Umgekehrt können Halbleiter auch Licht erzeugen; dies wird in LED's und Laserdioden benutzt.

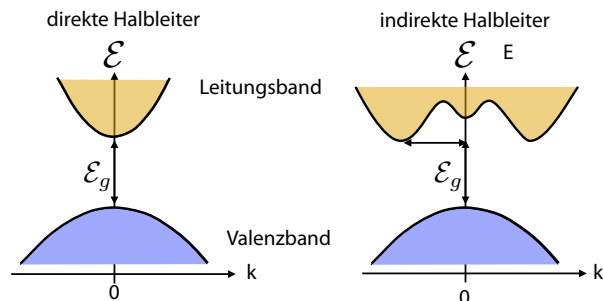


Abbildung 9.88: Lichtabsorption bei direkten und indirekten Halbleitern.

Bei der Anregung vom Valenzband ins Leitungsband muss der Impuls des Systems erhalten bleiben. Die Wellenlänge von optischem Licht ist sehr viel größer als eine typische Gitterkonstante; der Impuls  $p_\nu = \hbar k = h/\lambda$  eines optischen Photons ist deshalb klein im Vergleich zu einem typischen Impuls eines Elektrons  $p_e = h/a$ . Die Absorption eines Photons ändert deshalb den Impuls des Elektrons kaum, er bleibt praktisch konstant. Das Elektron wechselt deshalb bei der Absorption auf einen Zustand gleicher Wellenzahl; man nennt dies einen vertikalen Übergang.

Bei Energien am Rande der Bandlücke ist dies aber nicht immer möglich. So ist es möglich, dass das Minimum des Leitungsbandes bei einem Wert  $k \neq 0$  auftritt, wie in Abb. 9.88 in der rechten Hälfte dargestellt. Photonen mit dieser Energie können somit nur dann absorbiert werden, wenn die Impulsänderung des Elektrons durch das System kompensiert werden kann. Dies geschieht normalerweise durch die Erzeugung eines Phonons, d.h. einer quantisierten Anregung einer Gitterschwingung. Gemäß der Beziehung von de Broglie besitzen auch diese Wellen eine Energie  $\hbar\omega$  und einen Impuls  $\hbar k$ . Somit kann die Impulserhaltung erfüllt werden durch die Erzeugung eines Phonons mit dem richtigen Impuls, respektive durch die Vernichtung eines Phonons mit entgegengesetztem Impuls, falls entsprechende Phononen auf Grund thermischer Anregung vorhanden sind. Da die Energie der Phononen sehr viel kleiner ist als die Photonenenergie, braucht sie bei der Energieerhaltung nicht berücksichtigt werden.

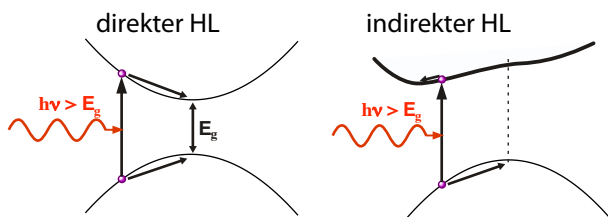


Abbildung 9.89: Lichtabsorption und Relaxation bei direkten und indirekten Halbleitern.

Absorptionsprozesse können nicht nur an der Bandkante stattfinden, sondern auch bei höheren Photonen-Energien. Dabei wird ein Loch im In-

nern des Valenzbandes erzeugt, zusammen mit einem Elektron im Innern des Leitungsbandes. Die auf diese Weise erzeugten Ladungsträger relaxieren über Stöße rasch zum Energieminimum ihrer Bänder (Abb. 9.89).

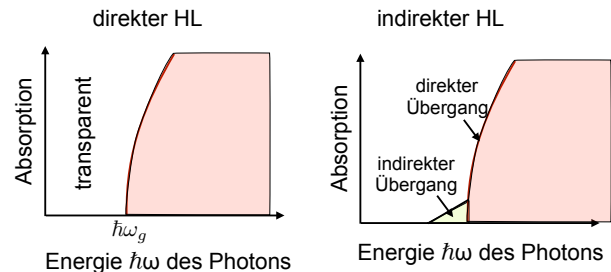


Abbildung 9.90: Absorptionswahrscheinlichkeit bei direkten und indirekten Halbleitern.

Aus der Wahrscheinlichkeit für solche Absorptionsprozesse erhält man ein Absorptionsspektrum. Wie in Abb. 9.90 gezeigt, ist die Absorptionskante bei einem direkten Halbleiter schärfer als bei einem indirekten.

### 9.8.5 Lichtemission

Der Umkehrprozess der Absorption ist die Emission von Licht. Dabei geht ein Elektron aus dem Leitungsband ins Valenzband über und strahlt die Energiedifferenz in der Form eines Photons ab. Auch hier muss die Erhaltung von Energie und Impuls gewährleistet sein. Bei einem Übergang von Bandkante zu Bandkante wird somit ein Photon mit Energie  $\hbar\omega = \mathcal{E}_g$  frei. Bei der Emission ist diese Bedingung jedoch schwieriger zu erfüllen als bei der Absorption: Ein Elektron aus dem Leitungsband muss mit einem Loch im Valenzband rekombinieren, welches den gleichen Impuls besitzen. Dies ist bei direkten Halbleitern unproblematisch, bei indirekten Halbleitern jedoch nicht, da dort die freien Zustände (= besetzten Lochzustände) nicht bei der gleichen Wellenzahl auftreten. Der Unterschied zwischen direkten und indirekten Halbleitern spielt deshalb für die optischen Eigenschaften eine zentrale Rolle.

Silizium, z.B. ist ein indirekter Halbleiter, wie in Abb. 9.91 gezeigt. Das entartete Valenzband hat sein

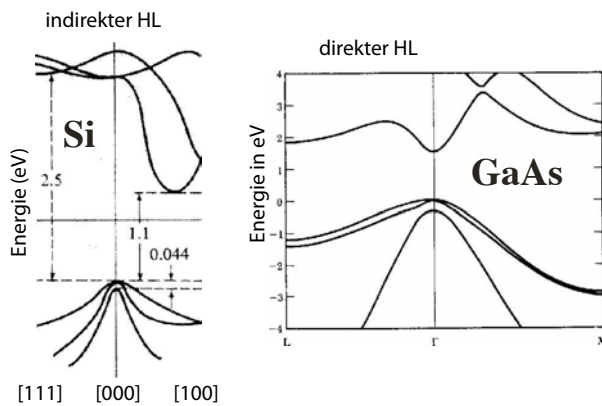


Abbildung 9.91: Bandstruktur von Si und GaAs.

Maximum im Zentrum der Brillouin-Zone, während das Leitungsband-Minimum relativ weit vom Zentrum entfernt ist, nämlich ca. 80 % der Brillouin-Zone in Richtung 100. Aus Symmetriegründen existieren 6 äquivalente Richtungen entlang der 6 Koordinatenachsen. Unter typischen Bedingungen ist die Dichte von Elektronen im Leitungsband in der Nähe des Leitungsband-Minimums am größten. Bei einem senkrechten Übergang ins Valenzband würden diese Elektronen aber nur besetzte Zustände antreffen. Dadurch ist in Si die Emission von Licht stark erschwert. Si wird deshalb z.B. nicht für den Bau von Leuchtdioden oder Halbleiterlasern verwendet. Ein typischer direkter Halbleiter, welcher hauptsächlich für optoelektronische Komponenten wie z.B. Halbleiterlaser verwendet wird, ist GaAs.

Erst seit kurzem kann man auch eine Modifikation von Si herstellen, welche leuchtet. Während man sich über den Mechanismus noch nicht ganz einig ist, scheint es dafür nötig zu sein, dass das Material auf so kleinen Skalen strukturiert ist, dass die übliche Beschreibung des Materials als unendlich ausgedehnter Kristall, die wir hier verwenden, nicht mehr gültig sind.

## 9.9 Supraleitung

### 9.9.1 Entdeckung

In normalen Metallen findet man, dass der elektrische Widerstand bei tiefen Temperaturen abnimmt, bis er einen Grenzwert erreicht, der durch Kristallfehler bestimmt ist. Diesen experimentellen Befund kann man durch die Theorie der Leitfähigkeit gut verstehen und auf Stöße zwischen Elektronen und Gitterfehlern oder Gitterschwingungen zurückführen. Wie jedes Modell hat jedoch auch dieses seine Grenzen. Experimentelle Tests dieser Aussage in einem Bereich nahe des absoluten Nullpunkts waren erstmals ab 1908 möglich, als es Kamerlingh Onnes<sup>10</sup> in Leiden gelang, ein Kühlmittel zu erzeugen, welches sehr tiefe Temperaturen erlaubt, nämlich flüssiges Helium, das bei Normaldruck einen Siedepunkt von 4 K besitzt. Er benutzte dieses Kühlmittel bald um die elektrische Leitfähigkeit bei tiefen Temperaturen zu messen. Im Jahre 1911 fand er ein merkwürdiges Verhalten, das sich von der oben genannten Erwartung qualitativ unterscheidet.

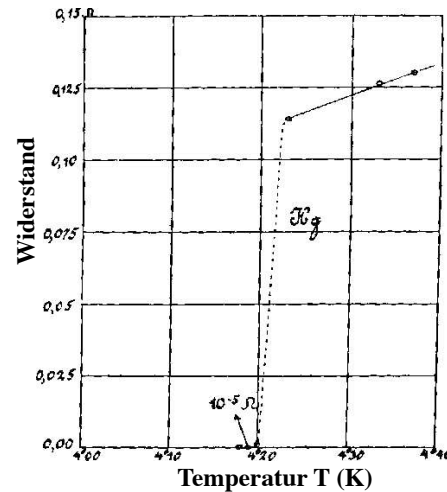


Abbildung 9.92: Spezifischer Widerstand von Quecksilber als Funktion der Temperatur.

Wie in Abbildung 9.92 gezeigt, nahm der elektrische Widerstand von Quecksilber zunächst linear mit der Temperatur ab, bis er bei 4.2 K plötzlich

<sup>10</sup>Heike Kamerlingh Onnes (1853 – 1926)

auf einen sehr kleinen Wert sprang. Genauere Messungen zeigten, dass dieser Wert innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen mit Null übereinstimmt. Das heißt, dass es z.B. möglich ist, in einer geschlossenen Leiterspule einen Strom fließen zu lassen ohne, dass dieser abklingt.

Ein vergleichbares Phänomen findet man auch bei den Fließeigenschaften von flüssigem Helium 4: Unterhalb einer Temperatur von 2,17 K verschwindet die Viskosität. Man nennt diesen Zustand Suprafluidität.

### 9.9.2 Leitfähigkeit

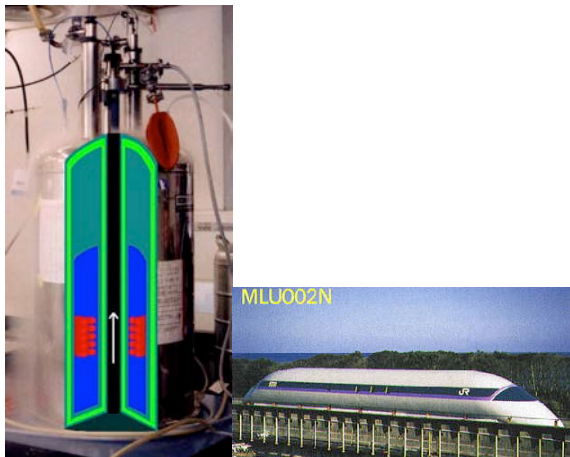


Abbildung 9.93: Anwendungen: supraleitender Magnet für die Kernresonanz (links) und Hochgeschwindigkeitszug (rechts).

Die Supraleitung benutzt man z.B. für die Erzeugung starker Magnetfelder: Man wickelt einen Draht zu einer Spule und regt darin einen Strom an. Dadurch können permanente Magnetfelder von mehreren Tesla erzeugt werden, wie man sie z.B. in der Kernspinresonanz oder in der Kernspintomographie benötigt. Supraleitende Magneten werden auch in einem japanischen Hochgeschwindigkeitszug eingesetzt.

Während der Widerstand eines supraleitenden Materials nicht direkt messbar ist, kann man ihn in einem Magneten indirekt messen: das Magnetfeld ist

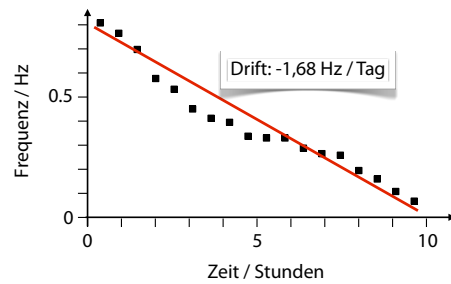


Abbildung 9.94: Abschwächung des Magnetfeldes eines supraleitenden Magneten als Funktion der Zeit.

nicht exakt konstant, sondern es schwächt sich langsam ab. Abb. 9.94 zeigt eine typische Messung über Kernspinresonanz: Die Resonanzfrequenz der Kernspins sinkt um etwa 1,68 Hz/Tag. Bei einer absoluten Frequenz von 360 MHz sinkt das Magnetfeld also mit einer Rate

$$\frac{1}{B} \frac{dB}{dt} = \frac{1,68}{3,6 \cdot 10^8 \text{ Tag}} = \frac{4,67 \cdot 10^{-9}}{\text{Tag}} = \frac{1,7 \cdot 10^{-7}}{\text{Jahr}},$$

d.h. die Zerfallszeit beträgt etwa 17 Millionen Jahre.

### 9.9.3 Diamagnetismus

Diese Klasse von Materialien wird als Supraleiter und der Zustand als Supraleitung bezeichnet. Damit charakterisiert man zunächst die elektrischen Eigenschaften dieser Materialien. Sie besitzen aber auch sehr charakteristische magnetische Eigenschaften. Der wichtigste ist, dass sie sich wie perfekte Diamagneten verhalten, d.h., dass das Magnetfeld in ihrem Inneren verschwindet.

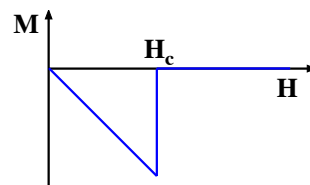


Abbildung 9.95: Magnetisierung als Funktion des äußeren Feldes.

Dies ist bekannt als Meißner-Ochsenfeld Effekt<sup>[1]</sup>

<sup>[1]</sup>entdeckt 1933 durch Walther Meißner (1882 - 1974) und Robert Ochsenfeld (1901 - 1993)

Die Magnetisierung  $M$  des Materials beträgt dann

$$M = -H \rightarrow \chi = -1.$$

Der Diamagnetismus eines Supraleiters ist damit um etwa 5 Größenordnungen stärker als der eines normalen diamagnetischen Materials (z.B. Wasser:  $\chi = -7 \cdot 10^{-6}$ ).

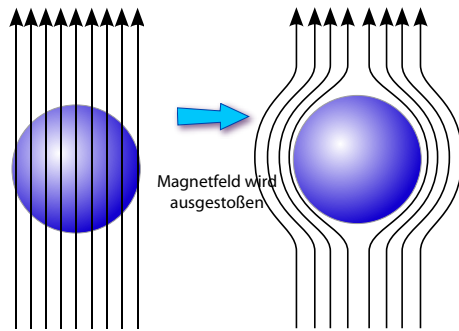


Abbildung 9.96: Meissner-Effekt: Ein Supraleiter ist ein perfekter Diamagnet.

Ein perfekter Diamagnet erzeugt eine Magnetisierung, die das externe Feld innerhalb des Magneten vollständig kompensiert. Die Magnetfeldlinien werden deshalb aus dem Material ausgestoßen. Dies geschieht, indem am Rand des supraleitenden Bereichs ein Strom fließt, dessen Magnetfeld gerade das äußere Magnetfeld kompensiert.

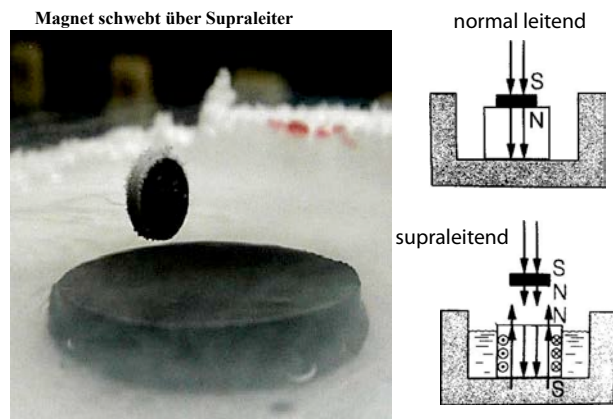


Abbildung 9.97: Der Meissner-Effekt lässt den Magneten über dem Supraleiter schweben.

Oberhalb der kritischen Temperatur ist das Material normalleitend und praktisch nichtmagnetisch.

Das Feld eines externen Magneten durchdringt deshalb das Material. Kühlt man das Material unter die Sprungtemperatur, so wird es zu einem perfekten Diamagneten. Man kann dies z.B. dadurch sichtbar machen, dass ein kleiner Permanentmagnet über einem Stück Supraleiter schwebt, welcher mit flüssigem Stickstoff gekühlt wird.

Im Raum zwischen dem Magneten und dem supraleitenden Material werden sie deshalb konzentriert und das System kann seine Energie erniedrigen, indem der Supraleiter über dem Magneten schwebt. Dies ist nicht einfach eine Folge der verlustlosen Leitung von elektrischem Strom. Ein perfekter Leiter würde zwar durch Eddy-Ströme einer Änderung des Magnetfeldes in seinem Innern widerstehen. Dies bedeutet, dass das Magnetfeld in seinem Innern zeitlich unveränderlich sein muss,  $d\vec{B}/dt = 0$ . Damit müsste aber das vorher vorhandene Feld erhalten bleiben, während es beim Meißner-Effekt ausgestoßen wird, so dass  $\vec{B} = 0$ .

### 9.9.4 Kritische Temperatur und kritisches Feld

Dies funktioniert allerdings nur bei Magnetfeldern unterhalb einer gewissen Stärke. Überschreitet die Stärke des äußeren Feldes das kritische Feld  $H_c$ , so bricht der perfekte Diamagnetismus wie auch die Supraleitung zusammen. Supraleitung tritt somit nur bei genügend tiefen Temperaturen und genügend schwachem Magnetfeld auf.

Zwischen der normal leitenden Phase und der supraleitenden Phase liegt ein Phasenübergang, der vom Magnetfeld und der Temperatur (und, in Abb. 9.98 nicht eingezeichnet, der Stromdichte) abhängt. Eine etwas genauere Betrachtung zeigt, dass der Übergang vom supraleitenden in den normalleitenden Zustand auch von der Form des Körpers abhängt. So ist bei der in Abb. 9.96 gezeigten Kugel die Feldstärke an der Kugeloberfläche teilweise höher als im ungestörten Feld. Das Feld beginnt deshalb an den entsprechenden Stellen schon unterhalb der kritischen Feldstärke einzudringen. Dies ist nicht der Fall, wenn die Probe eine dünne Schicht ist, die parallel zu den Feldlinien angeordnet ist. Die kritische

**kritische Temperaturen**

Stoff	$T_c/K$
Al	1.19
Be	0.026
Hg	4.15
Zn	0.9
Wo	0.012
Pb	7.2
V <sub>3</sub> Si	17.1
Nb <sub>3</sub> Sn	18.0
Nb <sub>3</sub> Al <sub>8</sub> Ge <sub>0.2</sub>	20.7
YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>6+x</sub>	90
HgBa <sub>2</sub> CuO <sub>4+δ</sub>	133
CsRb <sub>2</sub> C <sub>60</sub>	31

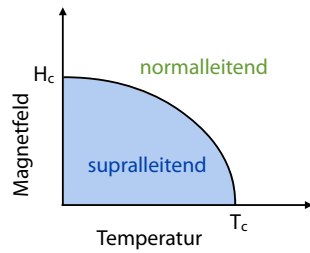


Abbildung 9.98: Zustandsdiagramm und kritische Temperatur einiger Supraleiter.

Temperatur, unterhalb der ein Material supraleitend wird, kann von mK bis zu 133 K variieren. Abb. 9.98 listet sie für einige Materialien.

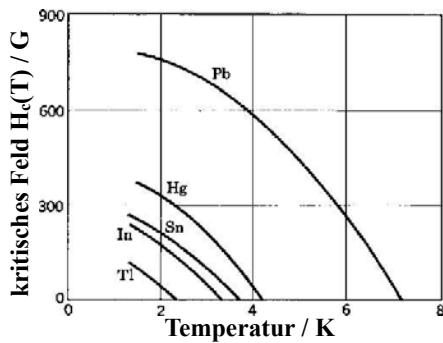


Abbildung 9.99: Temperaturabhängigkeit des kritischen Feldes bei Typ I Supraleiter.

Der Betrag des kritischen Feldes hängt ebenfalls vom Material ab, variiert aber auch mit der Temperatur. Beim Überschreiten des kritischen Feldes bricht auch der Meißner-Effekt zusammen. Beim kritischen Feld sinkt die Magnetisierung abrupt auf Null, d.h. das Feld dringt in das Material ein.

Diese Verhalten kann erklärt werden, wenn man annimmt, dass sich die Elektronen paarweise zu einer neuen Form von Teilchen zusammenfinden. Diese Elektronenpaare werden als "Cooper-Paare" bezeichnet. Sie besitzen die Ladung  $-2e$ , einen verschwindenden Impuls und einen verschwindenden Spin. Damit sind sie Bosonen und können alle

den gleichen Quantenzustand einnehmen. Dieser gemeinsame Zustand ist der Grundzustand des Supraleiters.

**9.9.5 Typ II Supraleiter**

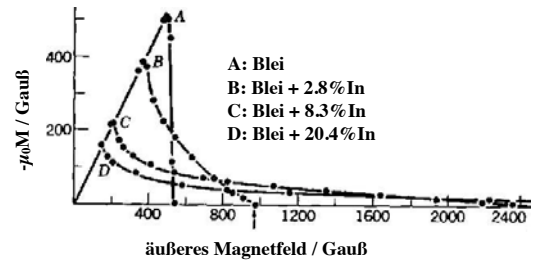


Abbildung 9.100: Magnetisierung als Funktion der Temperatur für Blei mit unterschiedlicher Dotierung.

Das bisher diskutierte Verhalten bezieht sich auf sogenannte Typ I Supraleiter oder Supraleiter der ersten Art der Fall. Dementsprechend existieren Supraleiter der zweiten Art. Diese Materialien verhalten sich unterhalb des kritischen Feldes  $H_{c1}$  wie die Supraleiter der 1. Art. Beim kritischen Feld dringen die Feldlinien ebenfalls in das Material ein, aber die Magnetisierung sinkt nicht auf Null.

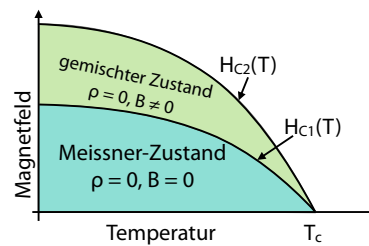


Abbildung 9.101: Unterschiedliche Phasen bei einem Typ II Supraleiter.

Diese teilweise supraleitende Eigenschaft bleibt bis zu einem zweiten kritischen Feld  $H_{c2}$  erhalten. Das Material bleibt auch bis zu diesem kritischen Feld supraleitend. Dieses zweite kritische Feld kann um mehrere Größenordnungen oberhalb des ersten kritischen Feldes liegen. Dieses kritische Feld ist deshalb dasjenige, das für technische Anwendungen wichtig ist.



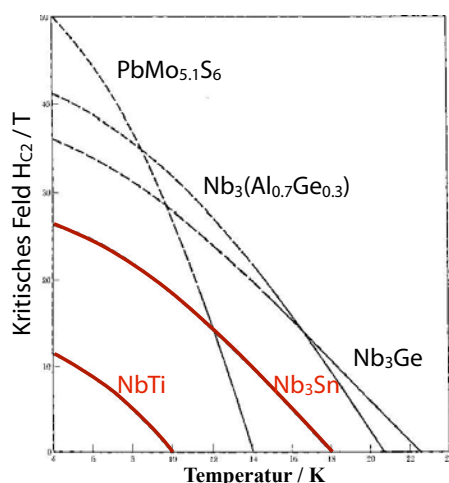


Abbildung 9.102: Temperaturabhängigkeit des oberen kritischen Feldes bei Typ II Supraleiter.

Für Typ 2 Supraleiter liegt das obere kritische Feld im Bereich von bis zu 50 Tesla. Im Bereich zwischen den beiden kritischen Feldern findet ein teilweises Eindringen des Magnetfeldes in den Supraleiter statt.

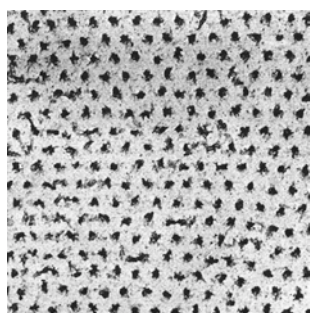


Abbildung 9.103: Hexagonales Gitter aus Flussquanten.

Diese teilweise Durchdringung erfolgt durch einzelne Flussquanten. Wie in Abb. 9.103 gezeigt, ordnen sich diese in der Form eines Gitters an, welches durch kleine ferromagnetische Teilchen sichtbar gemacht werden kann. Heute kann man sie auch durch Raster-Kraftmikroskopie sichtbar machen.

Typ II Supraleiter sind größtenteils Legierungen, während Typ I Supraleiter eher Elemente sind. Es ist möglich, Typ I Supraleiter durch die Zugabe geringer Anteile an legierenden Elementen zu Typ II Supraleitern zu machen.

Die meisten Supraleiter sind Metalle, aber seit einigen Jahren gibt es auch organische Supraleiter, also Polymere, die unterhalb einer bestimmten Temperatur supraleitend werden. Die wichtigste Ausnahme aber sind die 1986 entdeckten Hochtemperatur-Supraleiter<sup>12</sup>. Hier handelt es sich um keramische Materialien, die oberhalb der kritischen Temperatur Isolatoren sind.

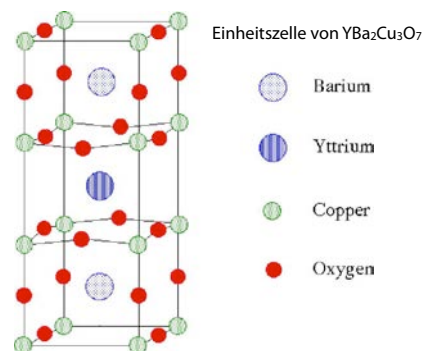


Abbildung 9.104: Typische Struktur eines Hochtemperatur-Supraleiters.

Diese Klasse von Materialien hat eine ziemlich einheitliche Struktur: es handelt sich um schichtförmige Materialien, bei denen Ebenen von CuO Schichten sich mit anderen Schichten abwechseln.

<sup>12</sup>Karl Alexander Müller und Johannes Georg Bednorz, Nobelpreis 1987