

1. Struktur der Kristalle

Ein idealer Kristall ist eine unendliche Wiederholung identischer Struktureinheiten im 3-dimensionalen Raum. = Periodizität

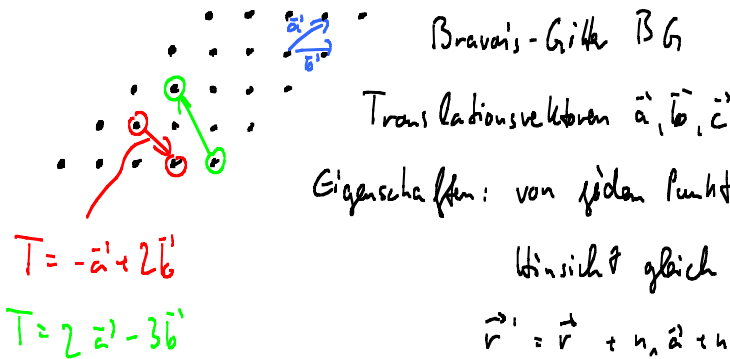
Beschreibung: * Struktureinheit = Basis

* Vorschrift für die Ananänderung (Bauvorschrift!)

Kristallgitter (engl. lattice) = Basis + Gitter (Bravais-Gitter; BG)

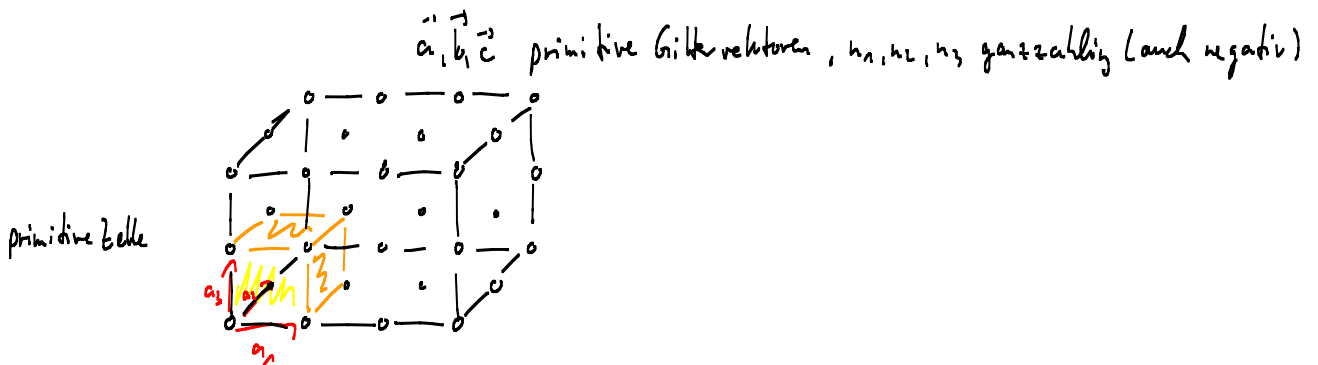
beliebig komplex
1 Atom z.B. Cu, Ag, Fe
2 Atome NaCl
13 Atome YBaCu₃O₇...
Raumgitter, auf dem die Basis-einheiten angeordnet sind.

Def.: (Gitter) ein unendliches Gitter von Raumpunkten mit einer Anordnung und Orientierung, die exakt gleich aussieht, egal von welchem Gitterpunkt wir das Gitter betrachten.



Eigenschaften: von jedem Punkt \vec{r} aus, die Anordnung der Atome in jeder Hinsicht gleich aussieht wie von einem Punkt \vec{r}'

$$\vec{r}' = \vec{r} + \underbrace{n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{b}_1 + n_3 \vec{c}_1}_T$$



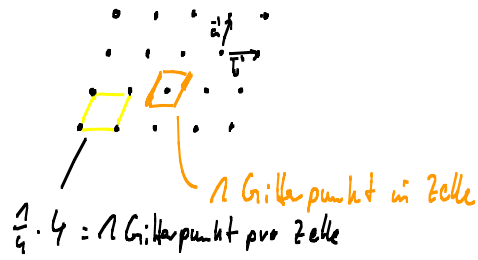
Kriterien für den Aufbau von Kristallstrukturen:

Raum muss sich lückenlos mit identischen Einheitszellen ausfüllen lassen. \rightarrow Translation in 3-Raumrichtungen reproduziert die Struktur

Zellen: a) primitive Zelle (Elementarzelle): Die Zelle mit dem kleinstmöglichen Volumen.

$$\text{Ihr Volumen } V_c = |\vec{a} \times \vec{b} \cdot \vec{c}|$$

* Sie muss nicht die Symmetrie des Gitters haben, aber sie enthält immer genau einen Gitterpunkt. Alle primitiven Zellen besitzen das gleiche Volumen.

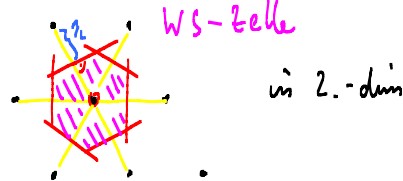


b) Konventionelle Zelle: Einheitszelle "unit cell": Ein Raumvolumen, das die Symmetrie der BG besitzt.

* Einheitszelle ist meist größer als die primitive Zelle. Die Längen, die die Einheitszelle beschreiben, werden Gitterkonstante genannt.

c) Wigner-Seitz-Zelle: (WS-Zelle) Die WS-Zelle ist eine primitive Zelle mit der vollen Symmetrie des BG.

Konstruktion:



Koordinationszahl

Jeder Gitterpunkt im BG hat die gleiche Zahl der nächsten Nachbarn \rightarrow Die Zahl ist eine Eigenschaft des Gitters

Beispiele: Kubisches Gitter 6 nn (nächste Nachbarn)

raumzentriert bcc (body-centered cubic) 8

flächenzentriert fcc (face-centered cubic) 12

Kristallsymmetrien:

bisher Translationssymmetrie

+ Symmetrioperationen: Symmetrien, welche das Punktgitter in sich selbst überführen.

- Drehung (um Drehachse)
- Spiegelung (an Ebene)
- Inversion (in Bezug auf ein Punkt $\vec{r} = -\vec{r}$)
- Drehinversion: Drehung & Inversion
- Drehspiegelung: Drehung um 180° & Spiegelung an Ebene \perp zur Drehachse

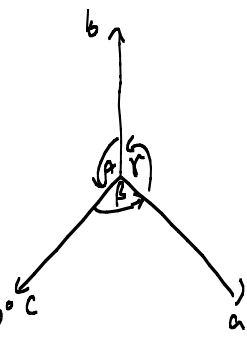
erlaubte Drehungen:

- 2π (1-zählige Drehachse)
- $2\pi/2$ (2- ...)
- $2\pi/3$ (3- ..)
- $2\pi/4$ (4- ..)
- $2\pi/5$ (5-zählige Drehachsen sind verboten)
- $2\pi/6$ (6- ...)

- keine Translationsinvarianz

führt zu 7-Kristallsysteme → 14 Bravaisgitter

Gittersystem:	Anzahl	Symbol	Achsen/Winkel
Triklin	1	P	keine
Monoklin	2	C	$\alpha = \beta = 90^\circ$
orthorombisch	4	P, C, I, F	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
tetragonal	2	P, I	$a = b, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
kubisch	3	P, I, F	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Rhomboedrisch	1	P	$a = b, \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
hexagonal	1	P	$a = b, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$



p = primitiv oder "simple"
 c = basiszentriert
 I = raumzentriert (inhaltszentriert) bcc
 F = flächenzentriert

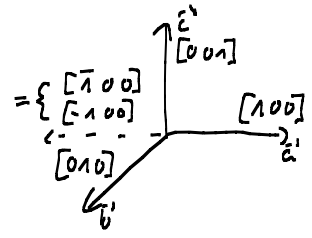
7 Kristalle 14 BGI

Richtungen & Ebenen in Kristallen:

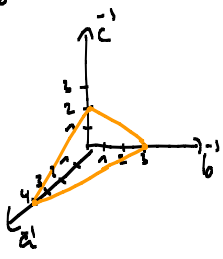
I Richtungen: Betrachte durch einen Vektor $\vec{R} = u\vec{a}' + v\vec{b}' + w\vec{c}'$

u, v, w kleinstmögliche Zahlen

[hvw]



II Angaben von Ebenen:



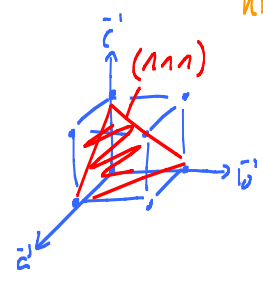
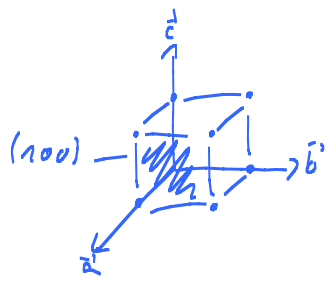
x finde Schnittpunkte der Ebene mit Achsen $\vec{a}', \vec{b}', \vec{c}'$ mit Einheiten $|\vec{a}'|, |\vec{b}'|, |\vec{c}'|$

=> Schnittpunkte: $4\vec{a}', 3\vec{b}', 2\vec{c}' \rightsquigarrow \frac{1}{4}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2}$

$$\hookrightarrow \left| \frac{3}{12}, \frac{4}{12}, \frac{6}{12} \right|$$

kleinste ganze Zahlen mit diesem Verhältnis

(3 4 6) Ebene



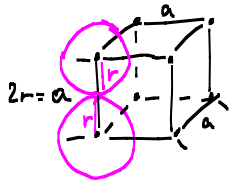
Anmerkungen:

A Packungsdichte eines Kristalls

Das Packungsverhältnis ist der max. Raumteil der von harten Kugeln auf jedem Gitterpunkt ausgefüllt werden kann.

z.B. Kubisches Gitter

Packungsdichte: $\frac{V_{\text{Kugel}}}{V_{\text{Zelle}}}$



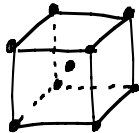
$V_{\text{Kugel}} = \frac{4}{3} \pi r^3 \cdot 8 \cdot \frac{1}{8}$ Eckabme
↓

$V_{\text{Zelle}} = a^3 = 8r^3$

\Rightarrow Packungsdichte = $\frac{\pi}{6} \approx 0.52 \sim 52\%$ Raumfüllung Kubische Str.

Zahl der Atome/Zelle:

bcc



8 Ecken / 8 = 1 Atom
1 Atom Innen = 1 Atom
} 2 Atome / Einheitszelle

2. Beugung und Strukturanalyse

Zur Beugung von Wellen an periodischen Strukturen brauchen wir zusätzlich zum eigentlichen Kristallgitter, das reziproke Gitter.

Definition des reziproken Gitters: Bravaisgitter $\vec{R} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3$ $\vec{k} = \frac{2\pi}{\lambda}$ Wellenvektor
ebene Welle: $\Psi(\vec{r}) = \Psi_0 e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}$ ⊗

Def. Der Satz aller Wellenvektoren \vec{k} , die die ebene Welle mit der Periodizität des BG ergeben, bildet das reziproke Gitter.

Es muss für die Welle gelten: $\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \Psi_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R})$
in Gl. ⊗ einsetzen: $\Psi_0 e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} = \Psi_0 e^{i\vec{k} \cdot (\vec{r} + \vec{R})} = \Psi_0 e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}}$
 $\Rightarrow e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} = 1$ für alle \vec{R}

äquivalent: reziproke Gitter $e^{i\vec{G} \cdot \vec{R}} = 1$ \vec{G} ein Wellenvektor aus dem reziproken Gitter

Reziproke Gittervektoren:

Bravaisgitter $\rightarrow \vec{R} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3$ — ① (n_1, n_2, n_3 ganze Zahlen)

Reziprokes Gitter $\rightarrow \vec{G} = h \vec{g}_1 + k \vec{g}_2 + l \vec{g}_3$ — ②

Es muss gelten $e^{i\vec{G} \cdot \vec{R}} = 1 \Rightarrow \vec{G} \cdot \vec{R} = 2\pi n$ n ganzzahlig — ③

①, ② \rightarrow ③ $(n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3) \cdot (h \vec{g}_1 + k \vec{g}_2 + l \vec{g}_3) = 2\pi n$ — ④

Gl. ④ ist durch folgende \vec{g} -Vektoren erfüllt: $\vec{g}_1 = 2\pi \frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)}$ Vektor $\vec{g}_1 \perp$ auf Ebene in der \vec{a}_2 und \vec{a}_3 liegen.

WICHTIG

⑤ $\vec{g}_2 = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_2 \cdot (\vec{a}_1 \times \vec{a}_3)}$; $\vec{g}_3 = 2\pi \frac{\vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{\vec{a}_3 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_1)}$

Volumen der Einheitszelle

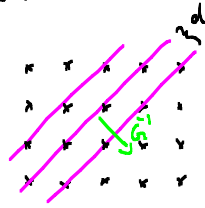
$\vec{g}_i \cdot \vec{a}_j = 2\pi \delta_{ij} = \begin{cases} 2\pi & i=j \\ 0 & i \neq j \end{cases}$

=> Punkte des reziproken Gitters sind: $\vec{G} = h\vec{g}_1 + k\vec{g}_2 + l\vec{g}_3$

$V_c = a_1(a_2 \times a_3)$ - im Raumkoordinatensystem

$V_G = \frac{(2\pi)^3}{V_c}$ - Volumen aufgespannt von Vektoren $\vec{g}_1, \vec{g}_2, \vec{g}_3$

reziprokes Gitter



Ebenen

Bsp.: Kubisches Gitter: $\vec{a} = \vec{b} = \vec{c}$ (a = Gitterkonstante)

$\vec{a} = a \vec{e}_1$
 $\vec{b} = a \vec{e}_2$
 $\vec{c} = a \vec{e}_3$

$\vec{g}_1 = \frac{2\pi}{a} \vec{e}_1$
 $\vec{g}_2 = \frac{2\pi}{a} \vec{e}_2$
 $\vec{g}_3 = \frac{2\pi}{a} \vec{e}_3$

primitive Vektoren aus Raumgitter → primitive Vektoren im reziproken Gitter

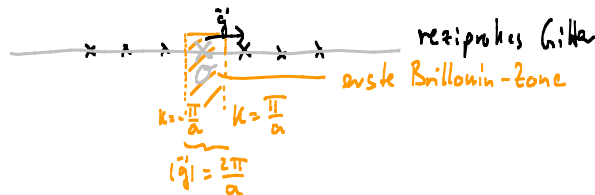
aus Gl. G

simple cubic → simple cubic

Die erste Brillouin-Zone (Léon Brillouin)

Die primitive Zelle, die die volle Symmetrie des reziproken Gitters besitzt, heißt die erste Brillouin-Zone - Analog zur Wigner-Seitz im direkten Gitter

1D-Gitter (Raumgitter) . . . \vec{a} . . . Lineares Kristallgitter



Baugangsmethoden zur Strukturbestimmung

* Wellenlänge der verwendeten Strahlung muss in Größenordnung $\sim 1-10 \text{ \AA}$ liegen (wie Gitterabstände)

* Absorption der verw. Strahlung muss klein sein:

$I_0 \rightarrow \text{[absorber]} \rightarrow I$

$I = I_0 e^{-\alpha d}$ Absorptionskoeffizient
 $= I_0 e^{-d/d_0}$ $d_0 = 1/\alpha$ Absorptionstiefe

(a) elektromagnetische Strahlung

$h\nu = \frac{hc}{\lambda} = \frac{hc}{10^{-8} \text{ cm}} = 12,3 \cdot 10^3 \text{ eV} = 12,3 \text{ keV}$

$\cong 1 \text{ \AA}$

Röntgenstrahlung ist sehr gut

$a = 1-10 \text{ cm}^{-1}$
 $d_0 = 1-0,1 \text{ cm}$

⑥ Materiewellen

(i) Elektronen: $E = \frac{1}{2} m_e v^2 = \frac{p^2}{2m}$, $p = \hbar k = \frac{h}{\lambda}$
 $E = \frac{h^2}{2m\lambda^2} \cdot \frac{1}{\lambda^2} \rightarrow \lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_e E}}$ Nachricht $d_0 = \frac{1}{\lambda} \sim 10^{-100} \text{ \AA}$
 $\lambda \approx 1 \text{ \AA} \hat{=} E = \underline{15 \text{ eV}}$ Reichweite in Festkörpern sehr klein

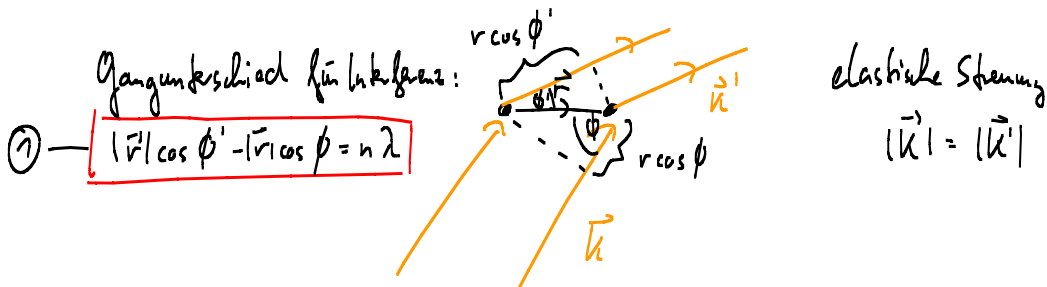
(ii) Neutronen: $\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_n E}}$ ($m_n = 1839 m_e$)
 $\lambda \approx 1 \text{ \AA} \hat{=} E = \underline{0,1 \text{ eV} \hat{=} 10^3 \text{ K}}$ ($1 \text{ eV} \hat{=} 1130.000 \text{ Kelvin}$)

Biegung an periodischer Struktur



- Der Gangunterschied = $2d \sin \theta$
- konstruktive Interferenz, nur dann, wenn $2d \sin \theta$ ein ganzzahliges Vielfaches von λ
 $\rightarrow \boxed{2d \sin \theta = n \lambda} \quad (n = 1, 2, 3, \dots)$

Von Laue-Bedingung: (Von Laue 1912)



Eigenvektoren für \vec{k} und \vec{k}' : $\vec{e}_k = \frac{\vec{k}}{|\vec{k}|} = \frac{\lambda}{2\pi} \vec{k} \quad \text{--- (a)}$
 $\vec{e}_{k'} = \frac{\vec{k}'}{|\vec{k}'|} = \frac{\lambda}{2\pi} \vec{k}'$

Damit gilt $|\vec{r}| \cos \phi = \vec{r} \cdot \vec{e}_k \quad \text{--- (b)}$

$|\vec{r}| \cos \phi' = \vec{r} \cdot \vec{e}_{k'} \quad \text{--- (c)}$

②, ③ in ① dann in Gl. ①:

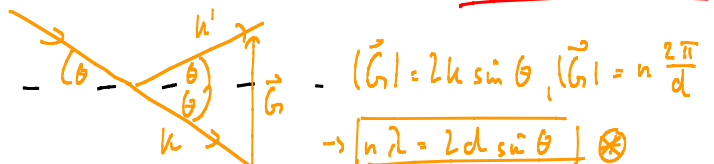
$(\vec{e}_{k'} - \vec{e}_k) \cdot \vec{r} = n \lambda \quad (n = 1, 2, 3, \dots)$

$(\vec{k}' - \vec{k}) \cdot \vec{r} = 2\pi n$

ODER $e^{i(\vec{k}' - \vec{k}) \cdot \vec{r}} = 1 = e^{iG \cdot \vec{r}} = 1$ die Laue Bedingung $\Delta \vec{k} = \vec{k}' - \vec{k} = \vec{G}$

Für elastische Streuung

Klirrbane $hkl \perp \vec{G}$

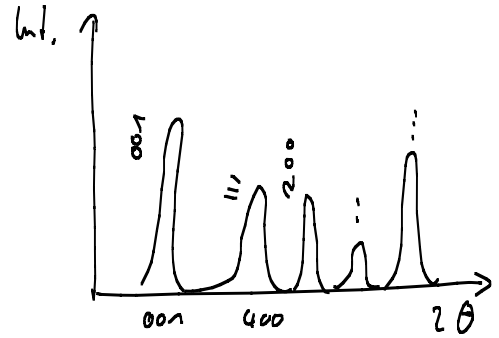


⊕ völlig äquivalent zur Bragg-Bedingung



$$|\vec{G}_{hkl}| = 2\pi \sqrt{\left(\frac{h}{a}\right)^2 + \left(\frac{k}{b}\right)^2 + \left(\frac{l}{c}\right)^2} = \frac{2\pi}{d_{hkl}}$$

$$d_{hkl} = \left(\left(\frac{h}{a}\right)^2 + \left(\frac{k}{b}\right)^2 + \left(\frac{l}{c}\right)^2 \right)^{-\frac{1}{2}}$$



3. Bindungsarten im Kristall

Frage: Was hält einen Kristall zusammen?

→ elektrostatische Anziehung zwischen positiv geladenen Atomkernen und negativ geladenen Elektronen

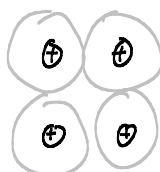
Def.: Bindungsenergie = Energie des freien Atoms - Energie des Kristalls pro Atom.

|| Arbeit, die zu leisten ist, um Kristall in seine "Bestandteile" zu zerlegen.
(Atome, Moleküle, Ionen)

Bindungsenergie variiert in Bereich von 0,1 eV - 10 eV abhängig von Bindungsart.

- (1) Van der Waals: Edelgas (He, Kr, Ar..) ~ 0,1 eV
- (2) Ionische Bindung: NaCl ~ 6-10 eV
- (3) Kovalente Bindung: C, Si ~ 3-7 eV
- (4) Metallische Bindung: Metalle ≥ 1 eV
- (5) Wasserstoffbrückenbindung: Eis (H₂O) ~ 0,1 eV

Van der Waals - WW:

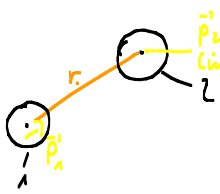


⇒ Einzel Atom neutral ← keine Ladung
→ keine Coulomb-WW

Die Elektronenverteilung bietet keinen Überlapp

Welche Kräfte halten Edelgas zusammen:

Ursache: Polarisierbarkeit (α) der Elektronenhülle



Bewegung der Elektronen um Atomkern stören die symm. Verteilung
 → entsteht durch Fluktuationen ein momentanes Dipolmoment \vec{p}
 $\langle \vec{p} \rangle = 0$. \vec{p} erzeugt \vec{E} -Feld an Atom 2

$E_1 \sim \frac{p_1}{r^3} \rightarrow$ polarisiert Atom 2 \rightarrow induziert $p_2 \sim \alpha E_1 \sim \frac{p_1}{r^3}$

WW zwischen p_1 und p_2 ist anziehend mit Energie E_d

$E_d = \frac{p_1 \cdot p_2}{r^3} \sim \frac{\alpha p_1^2}{r^6}$ ($p_2 \sim \frac{p_1}{r^3}$)

mittlere Bindungsenergie zwischen 2 Atomen

$E_B \sim \langle E_d \rangle \sim \alpha \frac{\langle p_1^2 \rangle}{r^6}$

Polarisierbarkeit

Achtung $\langle p_1 \rangle = 0$
 aber $\langle p_1^2 \rangle \neq 0$

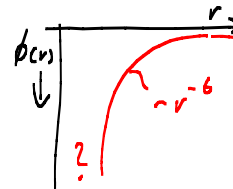
- Anziehende Kraft:

WW-Potential $\phi(r) \sim -\frac{A}{r^6}$ const.

WW ist immer anziehend!

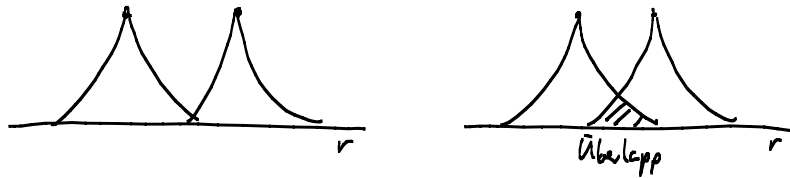
negativ

→ sehr schwache Bindung, sehr kurzreichweitig



Was verhindert, dass r nicht bel. klein wird (nicht $r \rightarrow 0$ geht)

Abstoßende WW



Pauli-Prinzip erlaubt nicht, dass 2 Elektronen gleiche Quantenzahlen haben.

Lösung: Energieanstieg → Abstoßung

$\phi_{tot}(r) = \phi_{anziehend}(r) + \phi_{abstoßend}(r)$

$-\frac{A}{r^6}$ empirisch $\frac{B}{r^{12}}$ A, B Konstanten

$\phi_{tot}(r) = 4 \epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$

$A = 4 \epsilon \sigma^6$, $B = 4 \epsilon \sigma^{12}$

Lennard-Jones-Potential

ϵ, σ sind empirische Parameter und können experimentell bestimmt werden.

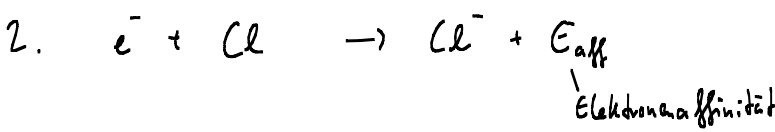
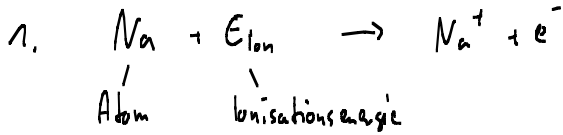
	Ne	Ar
ϵ (eV)	0,0031	0,0104 → sehr klein
σ (Å)	2,74	3,40

für das gesamte Kristall mit N Atomen: $U_{tot} = \frac{1}{2} N \sum_{i \neq j} 4 \epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right]$

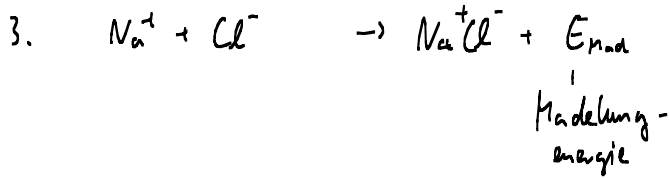
Ionische Bindung

=> resultiert aus elektrostatischer WW bzw. Anziehung der entgeg. geladenen Ionen

Energiebilanz für NaCl-Ionenkristall



[E_{aff} : gewonnene Energie um Cl^-
 Atome ein e^- zuzufügen]



[E_{mad} : elektrost. WW-Energie zw.
 pos. & neg. Ionen]

Energiebilanz: $E_B = E_{\text{mad}} - E_{\text{Ion}} + E_{\text{aff}}$
 $\sim 5 \text{ eV} \quad 5 \text{ eV} \quad \sim 3,6 \text{ eV} \rightarrow E_B \approx 3 \text{ eV}$ positive Energiebilanz

Analog zu Edelgasen: $U_{\text{tot}} = N \sum_{i \neq j} \left[\underbrace{\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}}_{\text{Coulombanteil}} + \underbrace{\lambda e^{-r_{ij}/s}}_{\text{Abstoßende WW}} \right]$ ϵ_0 = elektr. Feldkonstante

① Coulombanteil ② Abstoßende WW
 Coulomb-Anziehung zw. (+,+) - Ionen.
 WW $\propto \frac{1}{r}$ -> langreichweitig

Abstoßung zwischen 2 Ionen aufgrund des Pauliprinzips -> kurzreichweitig
 λ, s geben die Stärke & die Reichweite an

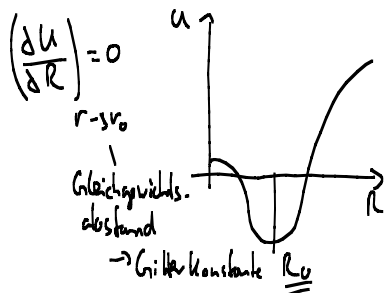
① Coulombanteil $r_{ij} = \alpha_{ij} r_0$ (r_0 Abstand nächste Nachbarn)

$U_{\text{tot}}^C = -\frac{Ne^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \sum_{i \neq j} \frac{\pm 1}{\alpha_{ij}}$: $\alpha := -\sum_{i \neq j} \frac{\pm 1}{\alpha_{ij}}$ - Madelungkonstante

$U_{\text{tot}}^C = -\alpha \frac{Ne^2}{4\pi\epsilon_0 r_0}$ - Madelung Energie
 - hängt von der Kristallstruktur ab.

② Abstoßung $U_{\text{tot}}^{\text{ab}} = N \cdot z_{\text{nn}} \lambda e^{-r_0/s}$ (z_{nn} = Anzahl nächste Nachbarn)

①, ② in Gl. einsetzen: $U_{\text{tot}}(r_0) = N \left[\underbrace{z_{\text{nn}} \lambda e^{-r_0/s}}_{\text{Abstoßung}} - \underbrace{\alpha \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0}}_{\text{Anziehung}} \right]$
 macht ca. 10% aus



Anmerkung:

Gleichgewichtsabstand

ij Ionenpaare

② van der Waal: $U_{\text{tot}} = N \cdot \phi(r) = \frac{1}{2} N \sum_{i \neq j} 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}}\right)^{11} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}}\right)^6 \right]$

$|r_{ij}^{-1}| = \alpha_{ij} r$ r = nächste Nachbarabstand

$U_{\text{tot}} = 2 N \epsilon \left[A_n \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{11} - A_6 \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right]$ mit

$A_n = \sum_{i \neq j} \frac{1}{\alpha_{ij}^n}$, $n = 6, 12$

Gleichgewichtsabstand r_0 bzw. Gitterkonstante

Es muss gelten: $\left(\frac{\partial U_{\text{tot}}}{\partial r}\right)_{r=r_0} = 0$ Gleichgewichtsbedingung

$$\frac{dU_{\text{tot}}}{dr} = 0 = -2NE \left[12 \frac{A_{12}}{r^{12}} - 6A_6 \frac{5}{r^7} \right] \rightarrow r_0 = \left(2 \frac{A_{12}}{A_6} \right)^{1/6} \cdot 5$$

Das ergibt U in GG $U_{\text{tot}}(r_0) = -\frac{1}{2} NE \frac{A_6}{A_{12}}$ GG-Abstand
 experimentell bestimmbar

typische Werte	A_6	A_{12}	Z_{ion}
fcc	14,4539	12,1319	12
bcc	12,253	9,114	8

b) Ionische Verbindung

$r_{ij} = \alpha_{ij} r_n$ r_n = Abstand zum nächsten Nachbarn

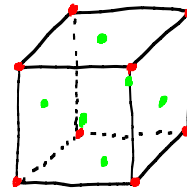
x Coulombanteil $U_{\text{tot}}^c = -\frac{Ne^2}{4\pi\epsilon_0 r_n} \sum_{i \neq j} \frac{\pm 1}{\alpha_{ij}}$

$U_{\text{tot}}^c = -\alpha \frac{Ne^2}{4\pi\epsilon_0 r_n}$ $\alpha = -\sum_{i \neq j} \frac{(\pm 1)}{\alpha_{ij}}$ $\alpha_{ij} = \frac{r_{ij}}{r_n}$ Zahl ohne Dimension
 Madelung-Konst.

Berechnung von α

Bsp.: NaCl (fcc-Struktur)

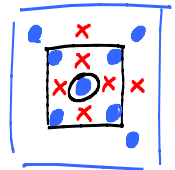
Vorzeichen $\sum (\pm 1) = \left[\begin{matrix} (+), (+) \rightarrow (+) \\ (-), (-) \rightarrow (+) \\ (+), (+) \rightarrow (+) \end{matrix} \right]$ α stets positiv



Na
Cl

Na⁺-Nachbarschaft

r_n	6 Cl ⁻	
$\sqrt{2} r_n$	12 Na ⁺	- Auf Flächendiagonalen
$\sqrt{3} r_n$	8 Cl ⁻	- Auf Raumdiagonalen
$\sqrt{4} r_n$	6 Na ⁺	- im Abstand $2r_0$
...		



4. Gitterschwingungen:

x Versagen des statischen Modells:

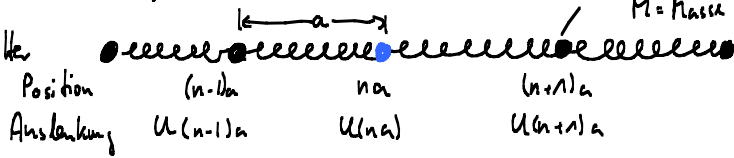
Hinweise, dass Gitter nicht statisch

- Wärmeleitfähigkeit von Isolatoren
- thermische Ausdehnung
- Schmelzen
- Temperaturabhängigkeit des elektr. Widerstands
- Supraleitung von Metallen

überhaupt nicht im stat. Modell erklärbar!

Schwingungen im Gitter mit gleichen Atomen:

Eindimensionales Gitter



$c =$ Federkonst.
Kraftkonst.

$U =$ Auslenkung aus der Ruhelage!

Bewegungsgl.: $M \frac{d^2 U(na)}{dt^2} = -c [U(na) - U[(n-1)a]] - c [U(na) - U[(n+1)a]] \Rightarrow \textcircled{*}$

Eigenfunktion für die Lös.: $U(na) = A e^{i(kna - \omega t)}$ = harmonisch fortlaufende Welle
 $k =$ Wellenvektor
 $\omega =$ Kreisfrequenz

$$\begin{aligned} U(n+1)a &= U(na) e^{ika} \\ U(n-1)a &= U(na) e^{-ika} \end{aligned}$$

$$\textcircled{*} c [U[(n+1)a] + U[(n-1)a] - 2U(na)] = \textcircled{A}$$

Lösung in \textcircled{A} einsetzen liefert:

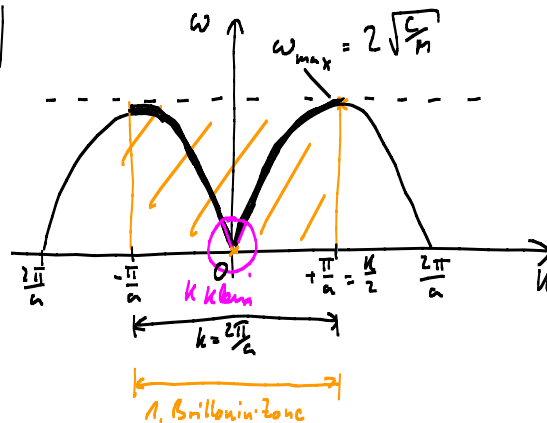
$$-M\omega^2 U(na) = c [e^{ika} + e^{-ika} - 2] U(na)$$

Zusammenhang ω, k
 \Rightarrow Dispersionsrelation

$$\Rightarrow \omega^2 = 2 \left(\frac{c}{M} \right) (1 - \cos(ka)) \Rightarrow$$

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

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



Folgerung aus $\omega(k)$ -GL.

\Rightarrow enthält alle Informationen

(a) mögl. Frequenzen liegen $0 \leq \omega \leq \omega_{\max}$

für kleine k -Werte geht $\omega \rightarrow$ gegen Null $\omega \approx \sqrt{\frac{c}{M}} |ka| \rightarrow \omega \propto k$

(b) Frequenz periodisch im periodischen Gitter. Es gilt

$$\omega(k) = \omega\left(k + \frac{2\pi}{a} n\right) = \omega(k + \vec{G}_n)$$

(c) Phasengeschwindigkeit der Welle

$$v_p = \frac{\omega}{k} = 2 \sqrt{\frac{c}{M}} \frac{\sin\left(\frac{ka}{2}\right)}{k}$$

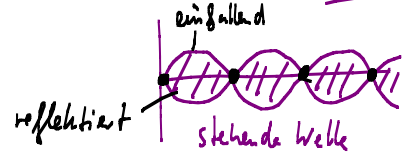
Gruppengeschwindigkeit

$$v_G = \frac{d\omega}{dk} = a \sqrt{\frac{c}{M}} \cos\left(\frac{ka}{2}\right)$$

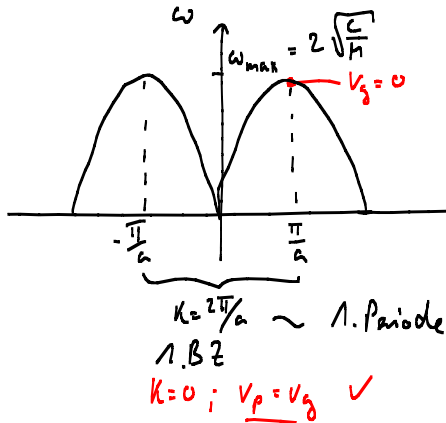
$\hookrightarrow v_G$ ist am Rand der 1. BZ. $\rightarrow 0$

An diesem Punkt: $2d \sin \theta = n \lambda$

$d=a, \theta = \frac{\pi}{2} \rightarrow 2a = \lambda = \frac{2\pi}{k}$



Kein Energie transport



$\omega(k) = 2\sqrt{\frac{c}{H}} \sin\left(\frac{ka}{2}\right)$

$v_p = \frac{\omega}{k} = 2\sqrt{\frac{c}{H}} \sin\left(\frac{ka}{2}\right) / 2$

$v_g = \frac{d\omega}{dk} = a\sqrt{\frac{c}{H}} \cos\left(\frac{ka}{2}\right)$

Gruppengeschwindigkeit \rightarrow Geschw. der Energieausbreitung

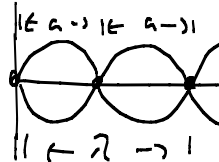
An Rande der 1. BZ ($\frac{\pi}{a}$) entsteht eine stehende Welle:

$2d \sin \theta = \lambda$

$\theta = \frac{\pi}{2}$

$\lambda = 2a$

$d=a$



\Rightarrow kein Energie transport

Grund: Bragg-Reflex.

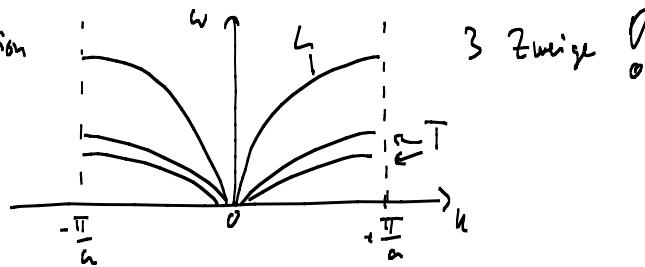
Beachte: \times nicht nur entlang der Kette die einzige Möglichkeit

$\times \perp$ zur Kette \rightarrow Schwingungen

1 Atom \rightarrow 3 Freiheitsgrade

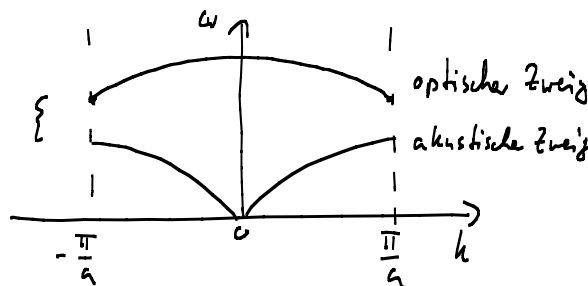
- unterschiedl. Ausbreitungsgeschwindigkeit
- \times ① in Richtung der Kette (longitudinal (L))
- \times ② \perp dazu (Transversal (T))

\Rightarrow untersch. Dispersionsrelation



2-atomiges Gitter

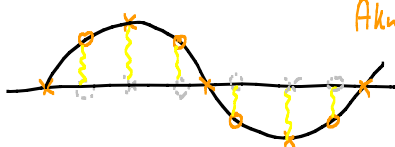
keine Lösungen



ω von k

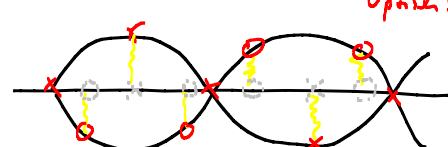
Akustik starke Beziehung

Optische schwache Änderung



Akustisch: Schwingung in Phase

transversal



Optisch: Schwingung gegen Phase



akustisch



optisch



oder

Longitudinal

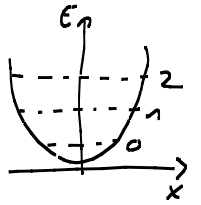
Quantisierung der Gitterschwingungen \Rightarrow Phononen

Beschreibung: wie beim harmonischen Oszillator sind die Anregungen der Gitterschwingungen diskret, d.h. in diskrete Zustände anregbar!

Die Energie der Gitterschw. entspricht Zustand

$$E = (n + \frac{1}{2}) \hbar \omega \quad (n = \text{ganze Zahl})$$

Nullpunktenergie



n indiziert die Anregung dieser Mode.

In einem Teilchenbild ist die Zahl ein Anregungsquant als Phonon.

$\rightarrow n$ Anzahl der Phononen

Elektronen mit Spin $\frac{1}{2}$ sind Fermionen

de-Broglie: $\lambda = \frac{h}{p}$ Impuls $p = \hbar k$, $s = 1$ (Bosonen)

5. Das freie Elektronengas, Metalle im Modell freier Elektronen

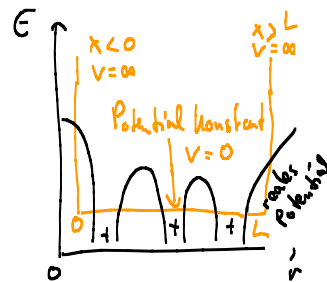
Annahmen: \times keine WW der Elektronen mit Gitterschwingungen \rightarrow starres Gitter

\times keine WW der Elektronen untereinander \rightarrow Ein-Elektronen-Bild

\times keine WW der Elektronen mit Atomrümpfen \rightarrow freie Elektronen

Grobe Näherung: konstantes Potential innerhalb des Kristalls.

Elektron eingesperrt im Pot. Kasten



Beschreibung
in 3 dim. (Masse m , $V_{pot} = 0$)

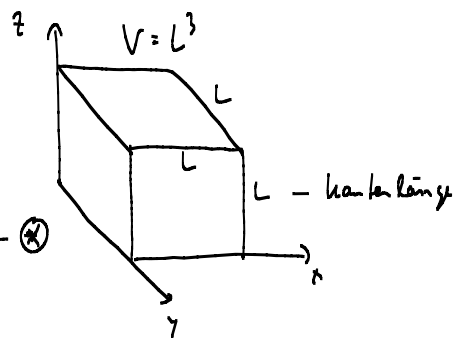
Schwingungs-Gl.

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \cdot \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \vec{r}^2} \right] \Psi(\vec{r}) = E \Psi(\vec{r}) \quad \text{---} \otimes$$

Lösung hat Form.

$$\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{k}\vec{r}} \quad \text{---} \otimes \otimes \text{ ebene Welle} \quad \vec{k} \text{ Wellenvektor}$$

Volumen



$$\int |\Psi_{\vec{k}}(\vec{r})|^2 dV = 1 - \text{---} = 1 \text{ d.h. Wahrsch., dass } e^- \text{ innerhalb des Kastens} = 100\%$$

--- und --- in Gl. ---

Dispersionsrelation
der freien Elektronen

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



Wir führen Randbedingungen ein.

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

Wellenfkt muß am Anfang und Ende des Kastens denselben Wert haben.

$$\text{in } \Psi(\vec{r}) = \dots e^{i\vec{k}\vec{r}} \\ e^{i[k_x(x+L) + k_y y + k_z z]} = e^{i[k_x x + k_y y + k_z z]}$$

$$\Rightarrow e^{ik_x L} = 1$$

analog:

$$\Rightarrow \begin{cases} k_x L = 2\pi n_x, & n_x = 0, 1, 2, \dots \\ k_y L = 2\pi n_y, & n_y = 0, 1, 2, \dots \\ k_z L = 2\pi n_z, & n_z = 0, 1, 2, \dots \end{cases}$$

(b) in (a) einsetzen:

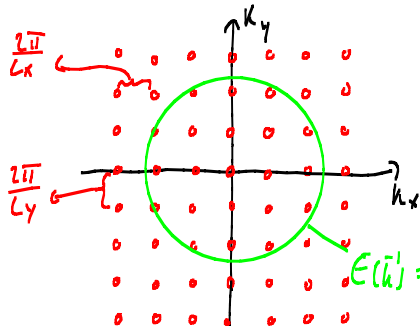
$$E_n = \frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{(2\pi)^2}{L^2} n_x^2 + \frac{(2\pi)^2}{L^2} n_y^2 + \frac{(2\pi)^2}{L^2} n_z^2 \right] \\ \downarrow \text{Eigenwert von } k \quad \vec{k} = \frac{2\pi}{L} (n_x, n_y, n_z)$$

$$E_k = \frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)$$

$$k = 0, \pm \frac{2\pi}{L}, \pm \frac{4\pi}{L}, \dots$$

Konsequenz: diskrete Wellenvektoren und diskrete Energien

Der \vec{k} -Raum ist der Raum, der von den Wellenvektoren aufgespannt wird.



$$\text{2-dim. } E_k = \frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)$$

$$k = 0, \pm \frac{2\pi}{L}, \pm \frac{4\pi}{L}, \dots$$

Die Zustände liegen im \vec{k} -Raum äquidistant

→ Fläche konstanter Energie

in 3-Dim. → Fläche konstanter Energie ist eine Kugel

Zustandsdichte $Z(\vec{k})$ im \vec{k} -Raum

$Z(\vec{k}) = \frac{\text{Zahl der Zustände}}{\vec{k}\text{-Raum-Volumen}} \rightarrow Z(\vec{k}) = Z \frac{V}{(2\pi)^3} = \frac{V}{4\pi^3}$

Z Spinrichtung pro Zustand ($s = \pm \frac{1}{2}$)

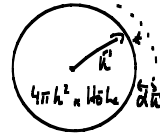
$(\frac{2\pi}{V})^3$

Zustandsdichte im Energie-Raum

$D(E) \cdot dE = Z(\vec{k}) d^3k$

Zustandsdichte im E-Raum $\frac{V}{4\pi^3}$

$4\pi k^2 dk$



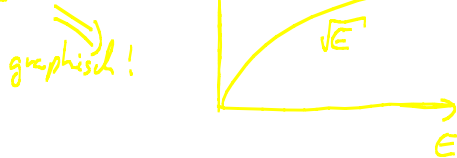
$D(E) dE = \frac{V}{4\pi^3} k^2 dk$

mit $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \Rightarrow k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2} \rightarrow k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}$ in Gl. \odot

$\frac{dk}{dE} = \frac{2m}{\hbar^2} \frac{1}{2} \left(\frac{2mE}{\hbar^2}\right)^{-1/2}$

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

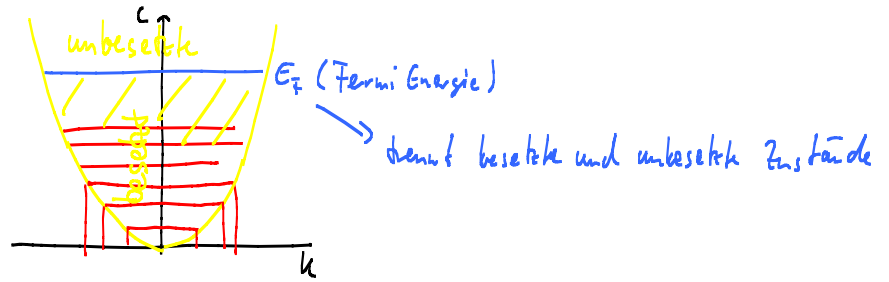
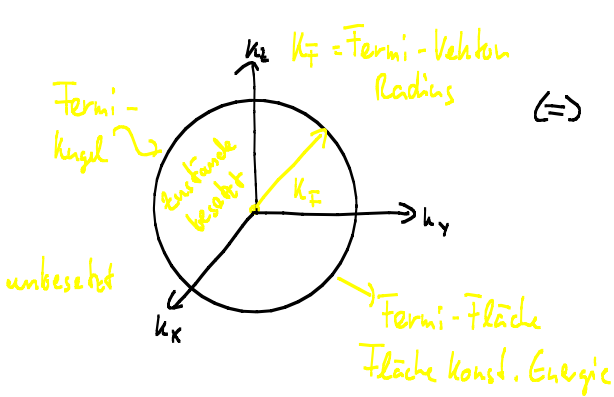
Zustandsdichte, 3-Dim. Elektronengas



Grundzustand bei $T=0$

füllt N Elektronen, ohne WW!

Nach Pauli-Prinzip (keine 2 Zustände mit den gleichen Quantenzahlen existieren)



Anzahl der Zustände innerhalb der Fermi-Kugel ist gleich die Elektronenzahl N

$N = \int_0^{k_F} Z(\vec{k}) d^3k = \frac{V}{3\pi^2} k_F^3 = N$ — ①

Fermi-Kugel $\frac{V}{\pi^2} k^2 dk$

$\rightarrow k_F = \left(3\pi^2 \frac{N}{V}\right)^{1/3} = \left(3\pi^2 n\right)^{1/3}$ — ②

$\frac{N}{V} = n$ Fermi-Teilchendichte!

Wellenvektor

Weitere Größen: $E_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m} \left(3\pi^2 n\right)^{2/3}$ — ③

unabhängig von n ! (N/n messbar)



$$E_F = k_B \cdot T_F \rightarrow T_F = \frac{E_F}{k_B} \quad \text{Fermi-Temperatur} \quad (4)$$

$$\lambda_F = \frac{2\pi}{k_F} \quad \text{Fermi-Wellenlänge} \quad (5)$$

$$v_F = \frac{p_F}{m} = \frac{\hbar k_F}{m} = \frac{\hbar}{m} (3\pi^2 n)^{1/3} \quad \text{Fermi-Geschwindigkeit} \quad (6)$$

$$p_F = m v_F$$

Impuls

Zustandsdichte an der Fermi-Kante

$$D(E_F) = \frac{3}{2} \frac{N}{E_F} = \frac{2}{3} \frac{N}{k_B T_F} \quad (7)$$

typisches Metall mit $n \approx 5 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$

$$k_F \approx 10^8 \text{ cm}^{-1}$$

$$\lambda_F \approx 1 \text{ \AA} \rightarrow \text{Bragg-Reflexion mögl.}$$

$$v_F \approx 10^8 \text{ cm/sec}$$

$$E_F = 4 \text{ eV} \rightarrow \text{experimentell: not bad!}$$

$$T_F = 5 \cdot 10^4 \text{ K}$$

Elektronengas bei $T > 0$

Alle Zustände besetzt für $E < E_F$ ($k < k_F$)

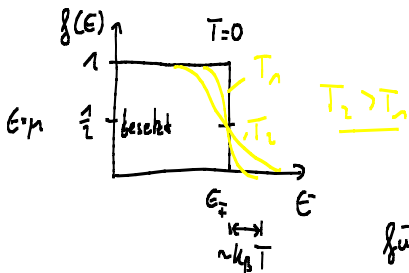
unbesetzt für $E > E_F$

Frage: Was passiert nun, wenn man die Temperatur erhöht?

Beschreibung durch Fermi-Bragg-Verteilung (Herleitung: Ibach-Litke, Ashcroft-Mermin)

$$f(E) = \frac{1}{e^{(E-\mu)/k_B T} + 1}$$

gibt an, mit welcher WS ein Zustand mit Energie E bei Temperatur T besetzt ist.



für $T=0$, $f(E) = 1$

$$f(E=\mu) = \frac{1}{2} \quad \mu \text{ chemisches Potential}$$

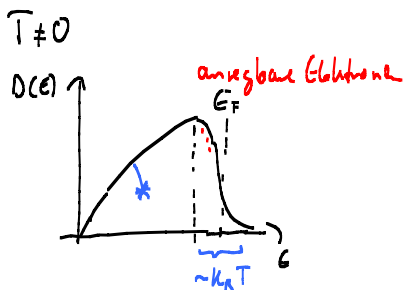
für $\mu(T)$ gilt: $\mu(T) = E_F \left[1 - \frac{1}{3} \left(\frac{\pi k_B T}{2 E_F} \right)^2 \right] = \mu|_{T=0}$

$$\mu(T) = E_F \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{T}{T_F} \right)^2 \right]$$

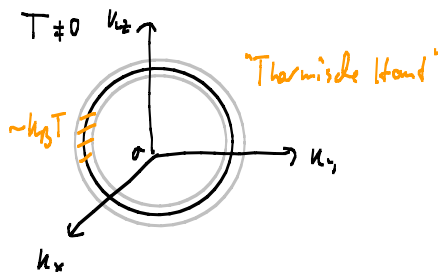
Temperaturabh. von μ

Verschiebung von $\mu(T)$ ist in Größenordnung $\left(\frac{T}{T_F} \right)^2 \approx$ sehr klein $\sim 10^{-4}$

$$N(E) = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \cdot E^{1/2} \cdot \frac{1}{e^{(E-\mu)/k_B T} + 1}$$



* nicht anregbare Elektronen

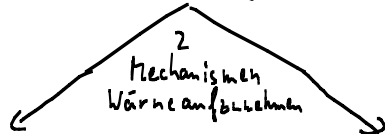


Anwendung des freien Elektronengases:

A) spezifische Wärme von Metallen

Klassische Beschreibung \rightarrow führt zu "Rätsel"

Wärmezufuhr \rightarrow Erhöhung der inneren Energie U



Gitter (durch Gitterschwingung)
gilt für Metalle, Halbleiter, Isolatoren

$$U_{\text{Gitter}} = N_A \cdot 6 \cdot \frac{1}{2} k_B T = 3 N_A k_B T$$

\downarrow Avogadrokonst.
6 Freiheitsgrade
3 kin. E. + 3 pot. E.

Wärmekapazität $C_{\text{Gitter}} = \frac{dU_{\text{Gitter}}}{dT} = 3 N_A k_B \approx 3R$

\downarrow allg. Gasconst.

$$C_{\text{ges}} = C_{\text{Gitter}} + C_{e^-} = \frac{9}{2} R$$

Leitungselektronen (freie e^-)

$$U_{e^-} = N_A \cdot \frac{3}{2} k_B T$$

\downarrow nur 3 für kin. E.
pot. E. = 0

$$C_{e^-} = \frac{3}{2} N_A k_B = \frac{3}{2} R$$

Experiment $C_{\text{ges}} = 3R$ Wo bleibt C_{e^-} ?
Metalle

$$C_{e^-}, \text{ Zahl der } e^- \approx \frac{k_B T}{E_F} \approx 10^{-3} - 10^{-4}$$

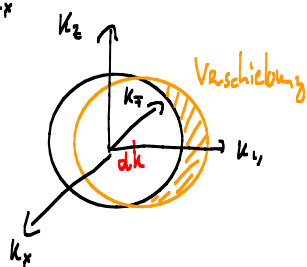
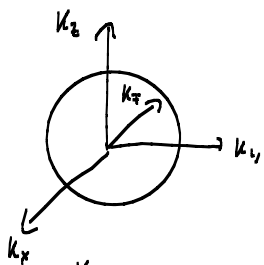
nur wenige e^- können angeregt werden!

genaues Experiment $\rightarrow C_{e^-} \approx \underline{0,01}$

$$N_{\text{eff}} = N_{\text{ges}} \frac{k_B T}{E_F} \ll 10^{-3}$$

$$1 \text{ eV} \approx 11600 \text{ K} \quad \text{typ. } E_F \sim 3-4 \text{ eV}$$

B) Elektrische Leitfähigkeit und Ohmsches Gesetz



$$E\text{-Feld} = 0$$

\vec{k}_i und damit \vec{v}_i gleichmäßig verteilt auf alle Richtungen

$$\sum_i \vec{k}_i = 0 \quad \text{bzw.} \quad \sum_i \vec{p}_i = 0 \quad \sum_i \vec{v}_i = 0$$

\rightarrow Driftgeschwindigkeit $\vec{v}_D = 0$

$$E\text{-Feld} \neq 0$$

Kraft \vec{F} auf Elektron $\vec{F} = -e \vec{E}$ $\vec{p}_i = \hbar \vec{k}_i$

\rightarrow Bwgl. $m \vec{v}_i = \frac{d\vec{p}_i}{dt} = \hbar \frac{d\vec{k}_i}{dt} = -e \vec{E}$ ⊗

\Rightarrow Verteilung der Fermi-Kugel im Zeitintervall dt

$$\hbar dk = -e \vec{E} dt$$

$$\frac{d\hbar k}{dt} = - \frac{e \vec{E}}{\hbar}$$

↓
Verschiebung

Driftgeschw. $v_D \neq 0$

\vec{v}_D würde linear mit t steigen, falls keine Stöße vorhanden wären.

In einer mittleren Stoßzeit τ , verschiebt sich die Fermi-Kugel um:

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

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

Stromdichte $\vec{j} = -e n v_D$ (v_D einsetzen)

$$\vec{j} = \left(\frac{n e^2 \tau}{m} \right) \cdot \vec{E} \quad \vec{j} = \sigma \vec{E} \text{ - Ohm'sches Gesetz}$$

σ Leitfähigkeit

spez. Widerstand $\rho = \frac{1}{\sigma} \quad \rho = \frac{m}{n e^2 \tau} \quad \frac{1}{\tau}$

Statt $\tau \rightarrow l =$ mittl. freie Weglänge (Strecke die e^- zwischen 2 Stößen zurücklegt)

$$l = v_F \cdot \tau$$

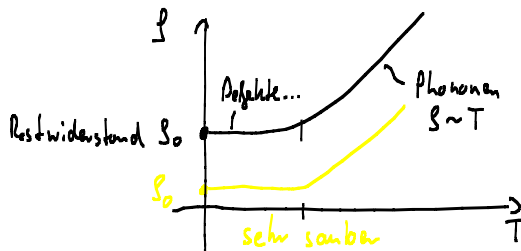
Bsp.: extrem reines Cu (4,2 K)

$$\rho = 10^{-9} \Omega \text{ cm}, \quad \tau = 2 \cdot 10^{-9} \text{ sec} \rightarrow l = 0,3 \text{ cm}$$

Typ. ist l viel kleiner $\sim \underline{\underline{300 \text{ \AA}}}$

Welche Prozesse bestimmen l bzw. τ :

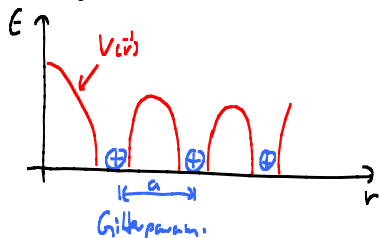
- (a) Streuung an Phononen (Gitterschwingung) \rightarrow Temperaturabhängig
- (b) Streuung an Defekten, Verunreinigungen, Fehlstellen ... \rightarrow Temperaturunabhängig



$$\rho = \frac{m}{n e^2} \left(\frac{1}{\tau_{ph}} + \frac{1}{\tau_0} \right) = \rho_{ph} + \rho_0$$

6. Energiebänder (Qualitativ!)

notwendig um Unterschiede Metalle, Halbleiter, Isolatoren zu verstehen.



\rightarrow Elektr. im period. Potential $V(r)$ \rightarrow keine freien Elektr.

jedoch $V(r)$ schwach $\ll \frac{\hbar^2}{2m}$

\rightarrow fast freie Elektronen

$\rightarrow V(\vec{r}) = V(\vec{r} + \vec{R})$, \vec{R} Translationsvektor

Schrodinger $[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi(\vec{r})}{d\vec{r}^2} + V(\vec{r})] \psi(\vec{r}) = E \psi(\vec{r})$

Wellenfkt.

$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \underbrace{e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}}_{\text{ebene Welle}} \cdot V_{\vec{k}}(\vec{r})$ — Bloch-Welle

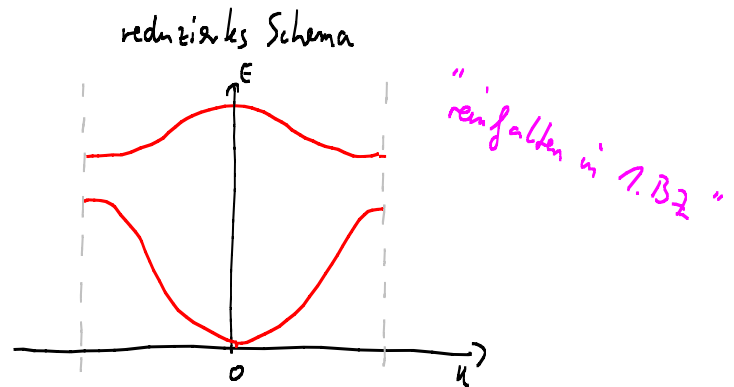
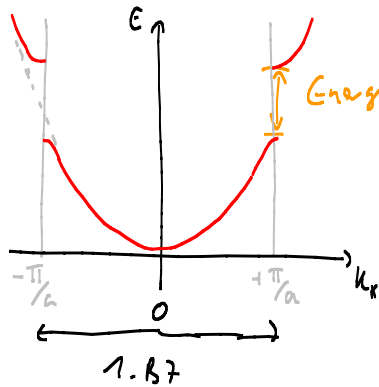
$\vec{k} = \vec{k}' + \vec{G}$ \vec{G} = reziproker Vektor

$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} V_{\vec{k}}(\vec{r})$

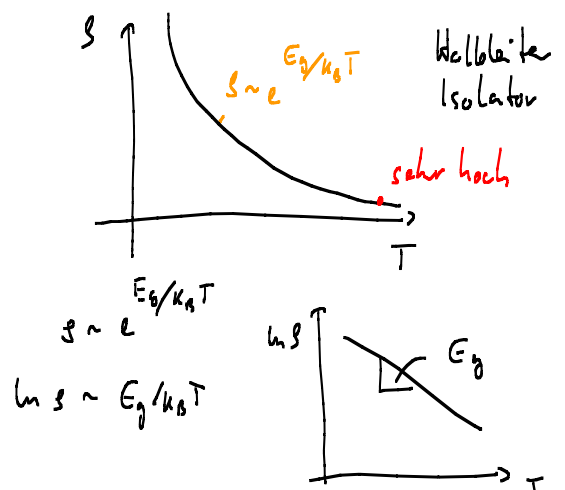
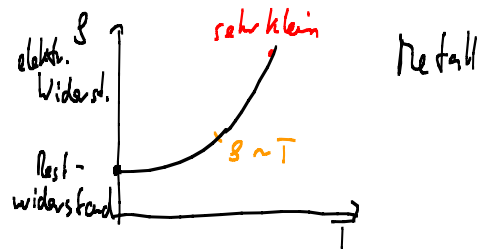
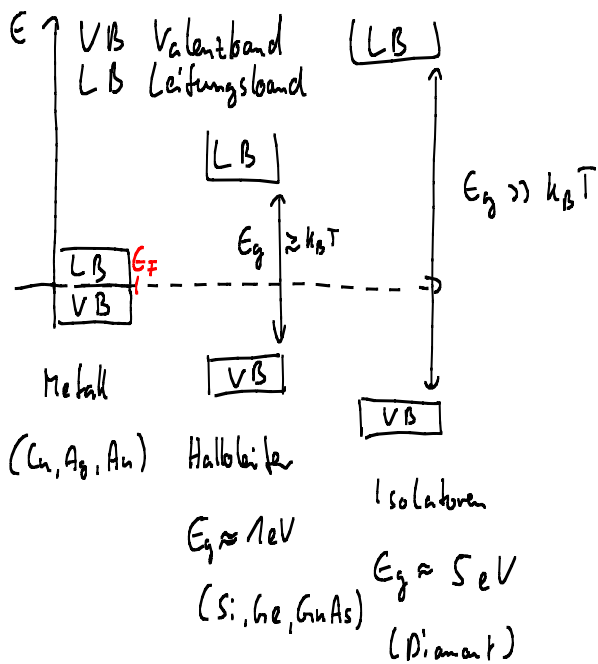
$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \underbrace{e^{-i\vec{G}\cdot\vec{r}} \cdot V_{\vec{k}}(\vec{r})}_{V_{\vec{k}}(\vec{r})}$ $\psi_{\vec{k}}(\vec{r})$

$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \psi_{\vec{k}'}(\vec{r})$ — alles auf 1. BZ beschränken.

Lösung der Schröd. Gl. mit $V(\vec{r}) = V(\vec{r} + \vec{a}) = \sum_{\vec{G}} e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} \Rightarrow E_g$ tritt am Rande der 1. BZ eine Energielücke auf.

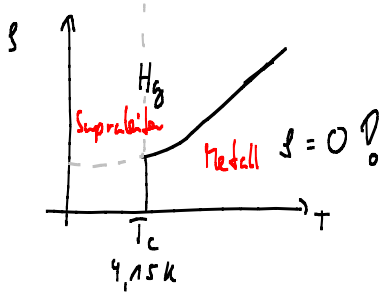


Halbleiter, Isolatoren

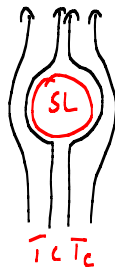
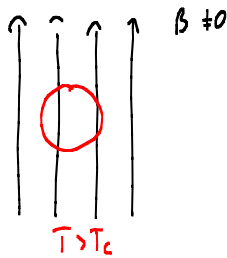


	Metalle	Halbleiter	Isolatoren
$\rho(300K)$ Ωcm	10^{-6}	$10^{-2} - 10^8$	$10^{14} - 10^{22}$
$\frac{d\rho}{dT}$	> 0	< 0	< 0

Supraleitung

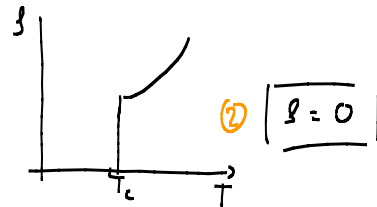


$T_c > 130K$!!



Im inneren der Supraleitung

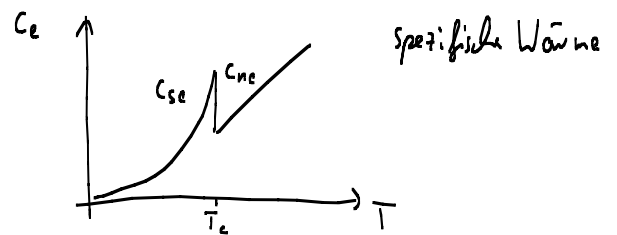
$$\boxed{B = 0}$$



Supraleitung wird von hohen Feldern wieder zerstört.

③ H_c keine SL

④ Phasenübergang 2. Art



BCS Theorie (Bardeen-Cooper-Schrieffer Nobelpreis 1972)

- Elektronenpaarbildung (Cooperpaare)
- Wechselwirkung über Gitterverzerrung (virtuelle Phononen)
- Kohärenzlänge $10 - 1000$ nm
- BCS-Theorie für Energielücke bei $T=0$

→ Einfluss der Phononen auf Sprungtemperatur

Ladung der den Suprachrom tragenden Teilchen q ist $2e$ (experimentelle Bestätigung)

Kann Hochtemperatursupraleitung nicht erklären! (Keramische Verbindungen)

Präsentation: magnetisches Moment, Magnetisierung, Hund'sche Regeln

Periodensystem: Wasserstoff, Edelgase, Alkalimetalle, Erdalkalimetalle

Metalle, Übergangsmetalle, Nichtmetalle (Lage magnetisierbar)

Brillouin Funktion, Curie-Weiss Gesetz (Suszeptibilität $\propto \frac{1}{T}$)

andere Beiträge zur Magnetisierung