5. Der Festkörper

5.1. Bindung im Festkörper

5.1.1. Nahordnung und Fernordnung

Die Energie eines Vielteilchensystems ergibt sich aus der Summe der Einzelenergien aller Teilchen. Die Bewegungsenergie oder *kinetische Energie* wird durch die Geschwindigkeit der Teilchen bestimmt und verringert sich bei Temperaturerniedrigung. In der *potentiellen Energie* äußert sich die Wechselwirkung der Teilchen untereinander. Somit ist sie sowohl von der Art der betrachteten Teilchen abhängig , als insbesondere auch von deren räumlicher Entfernung. Nun bewegen sich in einem Gas die Moleküle weder mit gleicher Geschwindigkeit noch in gleichem Abstand. Mit den Methoden der *statistischen Thermodynamik* ist es jedoch möglich, Aussagen über eine mittlere Geschwindigkeit und damit mittlerer kinetischer Energie der Teilchen zu treffen. Die Statistik zeigt, dass diese mittlere Energie und die Temperatur (absolute Temperatur in Kelvin) zueinander proportional sind. Je *Freiheitsgrad* der Bewegung beträgt die mittlere kinetische Energie

mittlere kinetische Energie je Freiheitsgrad	$\overline{W}_{kin} = \frac{1}{2} k_B T$	(5.1)
BOLTZMANN ⁴⁶ -Konstante	$k_{\rm B}$ = 1,38*10 ⁻²³ Ws/K	

Bei einem einatomigen Gas (Edelgas) gibt es drei Freiheitsgrade der Translationsbewegung, in x-, y- und z- Richtung. Bei einem zweiatomigen Gas (O₂, N₂) treten zusätzlich noch 2 Rotationsfreiheitsgrade um zwei zur Verbindungslinie beider Atome senkrechte Achsen auf. Nichtlineare Moleküle besitzen drei Rotationsfreiheitsgrade. Bei sehr hohen Temperaturen von Einfluss sind auch die dann angeregten Molekülschwingungen. Da die Anzahl der Teilchen eines Mols gleich der AVOGADRO⁴⁷- oder LOSCHMIDT⁴⁸-Zahl $N_{\rm L} = 6,02*10^{23}$ /mol ist, ergibt sich z.B. für die kinetische Energie und der (experimentell gut zugänglichen!) spezifischen Wärme von einem Mol eines zweiatomigen Gases bei nicht zu hoher Temperatur

Molwärme eines zweiatomigen Gases	$W = \frac{5}{2} N k_B T$	(5.2)
Spezifische Wärme eines zweiatomigen Gases	$c_{mol} = \frac{\Delta W}{\Delta T} = \frac{5}{2} N k_B$	

Da die potentielle Energie überwiegend auf anziehenden zwischenmolekularen Kräften beruht, hat sie ein negatives Vorzeichen und verringert die Gesamtenergie. Wird durch Abkühlung eines Gases die Gesamtenergie negativ, bildet sich eine kondensierte Phase heraus, in der Regel eine Flüssigkeit, in der also noch Translation und Rotation der Moleküle möglich ist. Allerdings bewirken die starken Anziehungskräfte eine *Nahordnung*, die dadurch charakterisiert ist, dass eine bevorzugte Orientierung in Abstand und Ausrichtung der Moleküle verzeichnet werden kann. Bleibt diese Nahordnung bei weiterer Abkühlung und Übergang zum Festkörper erhalten, spricht man von einem *amorphen Festkörper* oder einer "eingefrorenen" Flüssigkeit. Bei Gläsern, Polymeren, inhomogenen Stoffgemischen handelt es sich meist um amorphe Festkörper. Tritt bei Abkühlung aus dem flüssigen Aggregatzustand *Kristallisation* ein, entsteht eine *Fernordnung*, bei der die sich herausbildenden charakteristischen geometrischen Strukturen über sehr viele Molekülabstände hin mit größter Regelmäßigkeit verfolgen lassen. Die meisten reinen Stoffe bilden unter geeigneten Bedingungen Kristalle.

⁴⁷ Amadeo AVOGADRO (1776-1856), ital. Physiker und Chemiker; Molekularhypothese, Avogadro'sches Gesetz

⁴⁶ Ludwig BOLTZMANN (1844-1906), österr. Physiker und Philosoph; statistische Thermodynamik

⁴⁸ Josef LOSCHMIDT (1821-1895), österr. Physiker und Chemiker; Ringstruktur des Benzols, Bestimmung der Avogadro-Zahl



Abb. 5.1 Kristallines (a) und amorphes (b) Boroxid B_2O_3

In beiden Zuständen existiert eine Nahordnung, die Atomabstände zwischen nächsten Nachbarn sind konstant. Jedes Sauerstoffatom ist an 2 Boratome gebunden und jedes Boratom an 3 Sauerstoffatome. Fernordnung weist nur das kristalline Boroxid auf.

5.1.2. Flüssigkristalle

In gewissem Sinne eine Zwitterstellung zwischen Flüssigkeiten und Kristallen bilden die *Flüssigkristalle (LC)*. Als solche bezeichnet man spezielle Flüssigkeiten, die auch in der flüssigen Phase Fernordnungen ausbilden. Dieser Ordnungszustand tritt nur in einem begrenzten Temperaturbereich auf, bei Temperaturen oberhalb des *Klärpunktes* verschwinden die flüssigkristallinen Eigenschaften und die Flüssigkeit wird isotrop (amorph).

Moleküle, die Flüssigkristalle bilden, haben eine charakteristische längliche Struktur. Für die starken zwischenmolekularen Wechselwirkungen sind meist die π -Elektronen zweier Ringsysteme verantwortlich, die durch einen starren *spacer* (lineare Molekülteile, oft mit Mehrfachbindungen) miteinander verbunden sind. An den Molekülenden befinden sich aliphatische Ketten und funktionelle Gruppen. Letztere verleihen dem Molekül elektrische und magnetische Dipolmomente, wodurch die Möglichkeit gegeben ist, durch äußere Felder Drehmomente auf die einzelnen Moleküle auszuüben und damit eine Vorzugsorientierung zu erreichen.



Abb. 5.2 Flüssigkristalle

a) Typischer Aufbau eines Flüssigkristallmoleküls: A, B - funktionelle Gruppen, S - spacer Ordnungszustände: b) nematische c) smektische d) cholesterinische Phase

Man unterscheidet verschiedene Ordnungszustände. In der *nematischen* Phase besteht eine Vorzugsorientierung der Moleküllängsachse, eine räumliche Ordnung besteht nicht, so dass sich die Moleküle in jeder Richtung translatorisch bewegen können. Bei der *smektischen* Phase bilden sich Ebenen parallel angeordneter Moleküle heraus, innerhalb derer noch eine Translation möglich ist. Eine schraubenförmige Anordnung, bei der benachbarte Moleküle um einen charakteristischen Winkel gegeneinander verdreht sind, bilden *cholesterinische* Flüssigkristalle.

LC werden vielseitig angewendet. Cholesterinische LC sind interessant durch Interferenzeffekte, die durch den Abstand zweier Molekülebenen mit gleich ausgerichteten Molekülen charakterisiert werden. Dieser Abstand entspricht der Steigung der Schraubenlinie (s. Abb. 5.2d) und ist stark temperaturabhängig. Bei vielen derartigen Strukturen liegt dieser im Bereich der Lichtwellenlänge.

Trifft Licht auf einen cholesterinischen Flüssigkristall wirken Schichten mit gleicher Orientierung wie Grenzflächen, was zu Interferenzeffekten führt. Deshalb weisen cholesterinische LC oft eine temperaturabhängige Färbung auf. Hauptanwendung von LC ist die Herstellung von Flüssigkristallanzeigen (LCD, liquid crystal display). Stellvertretend für eine Vielzahl unterschiedlicher Bauweisen ist auf Abb.5.3 das Prinzip einer einfachen S/W-Anzeige (sog. nematische Twistzelle) dargestellt.

Eine solche Zelle besteht aus zwei Glasplatten in sehr engem Abstand von ca. 10 μ m, deren Oberfläche durch Bearbeitung mit feinstem Schleifmittel in jeweils einer Richtung präpariert ist. Diese Richtungen auf beiden Platten verlaufen senkrecht zueinander. Dazwischen befindet sich ein nematischer LC. Durch Wechselwirkung der Moleküle des LC mit der präparierten Glasoberfläche ordnen sich die Moleküle in die in der Oberfläche erzeugten Rillen. Da diese Orientierung auf der gegenüberliegenden Glasfläche hierzu senkrecht verläuft, sind benachbarte Schichten von LC-Molekülen etwas gegeneinander verdreht und folgen über den Plattenabstand somit einer viertel Umdrehung.



Abb. 5.3 Flüssigkristallanzeige

Außen liegt auf jeder Glasplatte der Zelle eine Polarisationsfolie, deren Polarisationsrichtung mit derjenigen der Präparation der Glasinnenfläche übereinstimmt. Beide Folien sind somit gegeneinander gekreuzt und würden deshalb das Licht völlig auslöschen, die Zelle wäre undurchsichtig. Da

aber die schraubenförmig angeordneten Moleküle die Polarisationsrichtung des sie passierenden Lichtstrahls ebenfalls drehen, kommt es nicht zur Auslöschung, die Zelle ist durchsichtig. Um nun eine Information darzustellen, muss man diesen Prozess beeinflussen. Hierzu werden geeignete Bereiche der Innenflächen der Gläser mit Indium-Zinn-Oxid (ITO) bedampft, einem Material, das so-wohl leitfähig als auch durchsichtig ist. Legt man an gegenüberliegende Felder eine kleine Wechselspannung an, stört dieses die Ausrichtung der dazwischen befindlichen LC-Moleküle und die Zelle erscheint an diesen Stellen undurchsichtig. Das die Zelle passierende Licht trifft beim Beamer auf eine Projektionsfläche, beim LC-Monitor mit Hintergrundbeleuchtung auf das Auge des Betrachters. Oft befindet sich direkt hinter dem Analysator ein Spiegel. Das von diesem reflektierte Licht passiert die LC-Zelle ein zweites Mal und kann direkt betrachtet werden. Der Vorteil dieser LCD besteht im äußerst geringen Leistungsbedarf, da keine aktive Beleuchtung notwendig ist.

5.1.3. Ionenkristalle

Atome werden zu Ionen durch Aufnahme oder Abgabe einer oder mehrerer Elektronen. Um Elektronen von einem Atom abzuspalten, ist eine Energiezufuhr notwendig, die Ionisierungsenergie. Dagegen wird Energie frei, wenn ein zusätzliches Elektron an das Atom gebunden wird, die Elektronenaffinität. Da sich positive und negative Ionen anziehen, führt dies zu einer Verringerung der Potentiellen Energie. Alle drei Beiträge bilden die Kohäsionsenergie eines Ionenkristalls. Folglich kommen Ionenbindungen zu Stande, wenn Atome mit niedrigen Ionisierungsenergien mit solchen mit hoher Elektronenaffinität wechselwirken. Das ist vorzüglich bei Partnern aus der 1. und 7. Hauptgruppe sowie der 2. und 6. Hauptgruppe des Periodensystems der Fall. Die Elektronenhüllen von Ionen mit einer sich wie in diesen Fällen einstellenden sog. Edelgaskonfiguration haben sphärische Symmetrie. Sie sind folglich wie Kugeln vorstellbar mit einem jeweiligen Ionenradius. Sobald sich Ionen bis auf die Summe beider Ionenradien angenähert haben und die Elektronenhüllen beginnen sich gegenseitig zu durchdringen, treten starke abstoßende Kräfte auf, die einer weiteren Annäherung entgegen wirken und zu einem Gleichgewichtsabstand führen. Die Ionsierungsenergie von Natrium beträgt +5,14 eV, die Elektronenaffinität von Chlor -3,61eV. Man müßte also zur Bildung eines Na⁺-Cl⁻-Ionenpaars noch 1,53eV Energie zuführen. Durch die elektrostatische Anziehung verringert sich jedoch die Gesamtenergie. Außerdem wechselwirken die Ionen mit allen anderen Ionen des Gitters. Wenn sich gleichartig geladene Ionen stets in größerem Abstand befinden als ungleichartig geladene, ist die Summe der potentiellen Energien negativ. Im Fall des NaCl-Kristalls ist die potentielle Energie je Atom -3,99eV und somit die Kohäsionsenergie je Atom -3,22eV. Das bewirkt eine starke Bindung.



Abb. 5.4 Ionenkristalle

- a) NaCl kristallisiert im kubisch flächenzentriertem Gitter, jedes Ion hat 6 nächste Nachbarn, die sog. *Koordinationszahl* ist somit gleich 6
- b) CsCl kristallisiert als kubisch raumzentriertes Gitter, hier ist die Koordinationszahl 8

Ionenkristalle sind deshalb zumeist hart und haben hohe Schmelzpunkte. Durch die vorgegebene Anordnung der positiven und negativen Ionen sind Ionenkristalle nicht verformbar, also spröde. Polare Flüssigkeiten wie Wasser verringern die elektrostatischen Feldkräfte zwischen den Ionen und sind somit effektive Lösungsmittel.

5.1.4. Kovalente Bindung

Die Bindungskräfte in kovalenten Kristallen werden durch Elektronen verursacht, die sich zwischen zwei benachbarten Atomen bewegen. Jedes Atom trägt mit einem Elektron zu einer solchen Bindung bei. Das bindende Elektronenpaar unterscheidet sich nicht in der Bahn, aber im Elektronenspin. Die Koordinationszahl bei kovalenten Kristallen ist geringer als bei Ionenkristallen. Typische Vertreter rein kovalenter Kristalle sind der Diamant, Silizium, Germanium aber auch Siliziumkarbid, Galliumarsenid. Allen gemeinsam ist eine gleichartige Kristallstruktur mit jeweils 4 nächsten Nachbarn. Diese ordnen sich an wie die Atome eines Methanmoleküls – ein Atom in der Mitte eines Tetraeders, die 4 Ecken werden von den nächsten Nachbarn besetzt. Alle kovalenten Kristalle sind als Folge der sehr starken kovalenten Bindung sehr hart, für den Diamant ist es sprichwörtlich. Sie haben hohe Schmelzpunkte und sind in den üblichen Flüssigkeiten unlöslich. Die Kohäsionsenergien kovalenter Kristalle liegen im Bereich von 3 - 5 eV je Atom.



Abb. 5.5 Tetraederstruktur

Jedes Atom hat 4 nächste Nachbarn, die durch Elektronenpaare kovalent gebunden sind. Die Bindungen sind durch Balken dargestellt, eine primäre Tetraederstruktur ist durch die dunkler gezeichneten Atome hervorgehoben. Auf der Titelseite wurde diese Struktur nach rechts, links sowie nach oben und unten sukzessive fortgesetzt, verdeutlicht somit die Struktur einer dünnen Schicht eines z.B. Siliziumkristalls.

5.1.5. Metallbindung

Elemente, die als Metalle kristallisieren, stehen im Periodensystem links. Somit besitzen sie nur eines oder wenige Valenzelektronen. Ist die Koordinationszahl (Zahl der nächsten Nachbarn eines Atoms im Kristall) größer als die Zahl der Valenzelektronen, können mehr kovalente Bindungen eingegangen werden, als Elektronen zur Verfügung stehen. Somit bleiben ständig einige Bindungen ungesättigt. Lithium hat z.B. nur ein Außenelektron, aber im kubisch raumzentrierten Gitter (s.u.) 8 nächste Nachbarn. Somit steht für jede Bindung nur ¼ Elektron zur Verfügung anstelle von 2 Elektronen einer gesättigten Bindung. Dies gibt den Elektronen die Möglichkeit, von einer Bindung in eine benachbarte ungesättigte zu springen. Letztendlich bewegen sich diese Elektronen nahezu frei im Kristallgitter zwischen den positiven Ionen wie die Teilchen eines Gases. Dieses sog. Elektronengas bewirkt als negative Ladungswolke in Wechselwirkung mit den Gitterionen die metallische Bindung und verursacht wegen der hohen Beweglichkeit der Elektronen die für Metalle charakteristischen Eigenschaften wie Metallglanz, Duktilität, gute elektrische und thermische Leitfähigkeit. Metalle sind relativ weich und gut verformbar, verglichen mit Ionen- oder kovalenten Kristallen. Da sie weder lokalisierte Bindungen (wie im kovalenten Kristall) noch eine feste Anordnung von negativen und positiven Ionen (wie im Ionenkristall) besitzen, können die Metallatome ohne Zerstörung des Gitters verschoben werden. Verändert ein Festkörper seine Kristallstruktur (sog. allotrope Umwandlung), kann aus einem metallischen Leiter ein Halbleiter oder Isolator werden. Beispiele hierfür sind die Modifikationen von Zinn (mit Zinnpest bezeichnet man den Zerfall von metallischem β-Zinn in nichtmetallisches α-Zinn bei Temperaturen unterhalb 13,2°C) und Kohlenstoff mit Graphit als Leiter und Diamant als Nichtleiter.

Die Kohäsionsenergien von Metallen sind etwas geringer als bei den kovalenten und Ionenkristallen. Beispiele sind: 1,4 eV/Atom für Zink, 1,6 eV/Atom für Lithium, 2,0 eV/Atom für Blei und 3,5 eV/Atom für Kupfer.

5.1.6. Van der Waals-Bindung

Besonders symmetrische Moleküle wie z.B. Methan haben kein elektrisches Dipolmoment. Weiterhin sind alle Valenzelektronen gesättigte Bindungen eingegangen. Trotzdem gibt es eine Bindung – infolge der VAN-DER-WAALS⁴⁹-Wechselwirkung. Die kurzreichweitigen van-der-Waals-Kräfte sind verantwortlich für die Kondensation und Kristallisation selbst bei Abwesenheit von ionischen, kovalenten und metallischen Bindungen. Um den Charakter dieser Wechselwirkung zu verstehen, betrachten wir zunächst die Anziehung zwischen Molekülen mit permanentem Dipolmoment. Hierbei handelt es sich um Moleküle mit unsymmetrischer Ladungsverteilung. Ein prägnantes Beispiel ist das Wassermolekül. Da das Sauerstoffatom die Elektronen von beiden Wasserstoffatomen etwas abzieht, wird deren positive Kernladung nicht mehr voll abgeschirmt. Durch die Struktur des Wasseratoms bildet sich ein elektrischer Dipol mit negativer Ladung am Sauerstoff und positiver Ladung zwischen beiden Wasserstoffkernen heraus. Solche polaren Moleküle wechselwirken stark miteinander und ziehen sich bei geeigneter Orientierung gegenseitig an.



Abb. 5.6. Dipol-Dipol-Wechselwirkungen

- a) Wassermoleküle sind polar wegen der starken Verschiebung der Elektronenwolke zum O-Atom.
- b) Polare Moleküle ziehen sich gegenseitig an.
- c) Polare Moleküle polarisieren zunächst unpolare Moleküle und ziehen diese an.
- d) Symmetrische Moleküle sind nur im Zeitmittel unpolar, ihre Ladungsverteilungen unterliegen jedoch zeitlichen Schwankungen. Solche Fluktuationen benachbarter Moleküle erfolgen in Phase, so dass eine Anziehung entsteht.

Gerät ein symmetrisches Molekül ohne Dipolmoment in die Nähe eines polaren Moleküls, wird es polarisiert, da sich Elektronenhülle und Kerngerüst etwas gegeneinander verschieben. Folglich kommt es dann auch zu einer Anziehung ganz ähnlich der Kraft zwischen einem Permanentmagneten und einem Stück Weicheisen. Unpolare Moleküle, hierzu muss man auch die Atome von Edelgasen zählen, haben aber nur im zeitlichen Mittel symmetrische Ladungsverteilungen. Durch die Bewegung der Elektronen und Kerne im Molekül unterliegt die Ladungsverteilung zeitlichen Schwankungen, sie fluktuiert. Diese Fluktuationen erfolgen bei benachbarten Molekülen "*in Phase"*, wodurch es im Mittel zu einer, wenngleich sehr geringen, anziehenden Kraft kommt. Molekulare Kristalle haben deshalb im allgemeinen niedrige Schmelz- und Siedepunkte und nur geringe mechanische Festigkeiten. Die Kohäsionsenergien sind klein und betragen bei festem Methan (Schmelzpunkt –183 °C) 0,1 eV/Molekül, für festes Argon (Schmelzpunkt –189 °C) nur 0,08 eV/Atom und bei festem Wasserstoff (Schmelzpunkt –259 °C) sogar nur 0,01 eV/Molekül.

5.1.7. Niederdimensionale Kristalle

(noch zu ergänzen)

⁴⁹ Johannes Diderik VAN DER WAALS (1837-1923), nied. Physiker; Zustandsgleichung realer Gase (1910 NP)

Bindungsart	Wechselwirkung	Beispiel	Eigenschaften
$\begin{array}{c} \text{lonenbindung} \\ \hline \\ $	Elektrostatische Anziehung zwischen negativen und positiven Ionen	Kochsalz NaCl <i>E_{Koh}= 3,28 eV/Atom</i>	Hart, spröde hoher Schmelzpunkt gut lösbar in polaren Lösungsmitteln (Wasser)
Kovalente Bindung	Gemeinsame Elektronen- paare zwischen benach- barten Atomen	Diamant C E _{Koh} = 7,4 eV/Atom	Sehr hart unlöslich in fast allen Lösungsmitteln
Metallische Bindung	Valenzelektronen bewegen sich frei als Elektronengas zwischen den Metallionen	Natrium Na E _{Koh} = 1,1 eV/Atom	Gut verformbar, Glanz hohe elektrische und thermische Leitfähigkeit
Van-der-Waals-Bindung	Momentane Dipole durch Fluktuationen der Ladungsverteilung	Methan CH ₄ E _{Koh} = 0,1 eV/Atom	Sehr weich, niedriger Schmelzpunkt löslich in kovalenten Flüssigkeiten

Abb. 5.7 Überblick über die wichtigsten Bindungsarten

5.2. Kristallstruktur

5.2.1. BRAVAIS⁵⁰-Gitter

Wesentlich für die Charakterisierung eines Kristalls ist seine *Einheitszelle*. Hierunter versteht man die kleinste Gruppe von Atomen (bzw. Ionen), durch deren räumliche Verschiebung um eine der sog. *Gitterkonstanten a, b, c* der gesamte Kristall konstruiert werden kann.

Es gibt nur 14 solcher Grundbausteine (*Bravais-Gitter*), alle Kristalltypen können aus ihnen dargestellt werden. Diese Elementar- oder Einheitszellen besitzen folgende Eigenschaften:

- Die Einheitszelle ist die einfachste sich wiederholende Einheit in einem Kristall.
- Gegenüberstehende Flächen einer Einheitszelle sind parallel.
- Der Rand der Einheitszelle verbindet äquivalente Stellen.

5.2.2. Kugelpackungen (noch zu ergänzen)

⁵⁰ Auguste Bravais (1811-1863) franz. Phys. und Kristallograph

Abb. 5.8 Bravais-Gitter



Hexagonal



Orthorhombisch einfach



Triklin

7 Kristallsysteme und 14 Bravais-Gitter



Kubisch raumzentriert



Trigonal (rhomboedrisch)



Orthorhombisch stirnflächenzentriert



Monoklin einfach



Kubisch flächenzentriert



Tetragonal einfach

а



Orthorhombisch raumzentriert



Monoklin flächenzentriert





Tetragonal raumzentriert



Orthorhombisch flächenzentriert

Übungen

5.1.*

Beryllium kristallisiert als dichte Kugelpackung (hexagonales Gitter), die Gitterkonstante (kürzester Abstand zwischen zwei benachbarten Be-Atomen) beträgt $a = 2,27*10^{-10}$ m. Berechnen Sie die relative Atommasse!

geg.: (Masseneinheit $u = 1,66 \cdot 10^{-27}$ kg; $\rho_{Be} = 1,85$ g/cm³) *Hinweis*: Bei der dichten Kugelpackung ordnen sich die Gitterpunkte zu Tetraedern, die hexagonale Strukturen bilden. Die Aufgabe ist dadurch zu lösen, dass man bestimmt, welche Zahl von Be-Atomen jeweils zu einer Elementarzelle gehören, und welches Volumen die Elementarzelle einnimmt. Beachten Sie, dass die Atome am Rande der EZ gleichzeitig mit unterschiedlichen Anteilen zu benachbarten EZ gehören.



Hexagonal - dichte Kugelpackung

Lösung: Da die Einheitszelle kleinste Einheit eines kristallinen Festkörpers darstellt, reduziert sich die Aufgabe hauptsächlich auf die Bestimmung von Masse und Volumen einer Einheitszelle. Es gilt

$$m = \rho \cdot V$$

$$m_{EZ} = n \cdot M_{Be} \cdot u = \rho_{Be} \cdot V_{EZ}$$

$$M_{Be} = \frac{\rho_{Be} \cdot V_{EZ}}{n \cdot u}$$

Die Zahl n der zu einer Elementarzelle gehörenden Atome ergibt sich zu 6 (3 im Innern der EZ, 12 an den Eckpunkten gehören zu 1/6 zu dieser EZ, 2 an den beiden Stirnflächen je zur Hälfte). Das Volumen der EZ berechnet sich aus Grundfläche A mal Höhe b des sechsseitigen Prismas. Berücksichtigt man, dass die Grundfläche aus 6 gleichseitigen Dreiecken der Seitenlänge a besteht und die Höhe b gleich der zweifachen Höhe eines Tetraeders ist mit der Seitenkante a, erhält man für das Volumen

 $V_{EZ} = 3\sqrt{2}a^3$

Einsetzen der Werte liefert recht genau den erwarteten Wert von $M_{\text{Be}} = 9$.

5.2.* Die Kristallstruktur von Silizium besteht aus zwei identischen gegeneinander verschobenen kubisch flächenzentrierten Gittern mit gleicher Gitterkonstante a (sog. Diamantstruktur). Silizium hat die Molmasse 28,09g/mol bei einer Dichte von 2,33 g/cm³.

Bestimmen Sie aus den gegebenen physikalischen Größen die Gitterkonstante des Siliziumkristalls. Hinweis: Gehen Sie vor wie bei der Aufgabe 5.1., achten Sie darauf, dass Sie für die Einheitszelle des Diamantgitters lediglich die doppelte Zahl von Atomen berücksichtigen müssen wie für ein kubisch flächenzentriertes Gitter.

5. 3. Elektronen im Festkörper

Die verschiedenen Wechselwirkungen der Elektronen und Kerne, verursachen eine große Vielfalt unterschiedlicher Kristalle. Während bei den Ionenkristallen die Elektronen fest an einzelne Ionen gebunden sind, bewegen sich die Valenzelektronen bei kovalenten Kristallen paarweise um zwei benachbarte Atome. Im Metall hingegen ist die Bewegung der Valenzelektronen nahezu ungehindert. Da bei der überwiegenden Mehrzahl der Festkörper die Leitfähigkeit durch die Elektronenbewegung verursacht wird, sollten sich die unterschiedlichen Leitfähigkeiten der Kristalle über deren Bindungsarten erklären lassen. Eine eingehende Betrachtung zeigt jedoch, dass die klassische Elektronentheorie von Paul DRUDE (Kap.2.2.) nicht erklären kann, weshalb z.B. Germanium und Diamant sich bei gleicher Bindungsart und Gitterstruktur in der elektrischen Leitfähigkeit um Größenordnungen unterscheiden. In den folgenden Kapiteln werden grundlegende Begriffe der Mechanik von Mikroteilchen erläutert, um daraus die elektrischen Eigenschaften von Festkörpern abzuleiten.

5.3.1. Welle-Teilchen-Dualismus

5.3.1.1. Wellen und Teilchen

In der klassischen Physik sind die Begriffe Teilchen und Welle wohl definiert und voneinander abgegrenzt. Das klassische Teilchen hat eine bestimmte geometrische Form, nimmt ein bestimmtes Volumen V ein, hat eine Masse m und kann eine elektrische Ladung Q tragen. Die Position das Teilchens kann mit dem Ortsvektor \vec{r} angegeben werden, dort bewegt es sich mit einer Geschwindigkeit \vec{v} und besitzt damit den Impuls $\vec{p} = m \vec{v}$. Eine weitere wichtige Größe ist die kinetische Energie

$$E_{kin} = \frac{m}{2}v^2 = \frac{p^2}{2m}.$$
 (5.3)

Koppelt man Teilchen elastisch, lassen sie sich zu Bewegungen anregen, die man als Wellen bezeichnet. Ein gespanntes Gummiseil ist z.B. ein solches System. Zupft man das Seil an, läuft eine Bewegung über alle Massenelemente des Seiles. Vom einen Seilende wird Energie an das andere Seilende übertragen, ohne dass ein Teilchen sich über diese Distanz bewegt. Neben Seilwellen gibt es zahlreiche andere Wellenarten. Wichtig sind darunter Schallwellen (Schwankungen der Luftdichte) und die elektromagnetischen Wellen. Bei diesen sind die in Raum und Zeit veränderlichen Größen die Vektoren der elektrischen und magnetischen Felder.

Als *harmonische Wellen* bezeichnet man Wellen, bei denen sich eine physikalische Größe sowohl im Raum als auch in der Zeit periodisch in Form einer Sinus- bzw. Cosinusfunktion ändert. Der Einfachheit halber soll eine eindimensionale Welle betrachtet werden, bei der sich folglich die Anregung linear ausbreitet. Eine solche 1D-harmonische Welle einer physikalischen Größe *E* genügt der Beziehung

$$E(x,t) = E_0 \sin \phi(x,t) \tag{5.4}$$

mit der orts- und zeitabhängigen *Phase* oder *Phasenfunktion* φ und der *Amplitude* E_0 . Den Augenblickswert der Welle E(x,t) bezeichnet man als *Elongation*.

Wird ein gespanntes Gummiseil an einem Ende durch einen rotierenden Excenter angeregt, läuft wegen der harmonischen (Sinus-) Anregung über das Seil eine harmonische Welle. Eine Momentaufnahme des Seiles ist auf Abb.5.9 dargestellt.

Abb. 5.9 Momentaufnahme (t=0) einer harmonischen Welle.

Auf der unteren Abszisse sind die zu den Ortsangaben entsprechenden Werte der Phase der Welle angegeben.



Da bei dieser Momentaufnahme die Phase nur eine Funktion des Ortes ist (die Zeit ist ja konstant t=0), muss für $x = \lambda$ die Phase $\varphi = 2\pi$ betragen. Da die Phase proportional mit x wächst, wird eine Proportionalitätskonstante k definiert, die sogenannte *Wellenzahl*. Dann gilt $\varphi = k x$.

Wellenzahl
$$k = \frac{2\pi}{\lambda}$$
 (5.5)

Die Welle möge sich mit der Geschwindigkeit v_x in x-Richtung ausbreiten. Der Beobachter kann diese Geschwindigkeit daran messen, wie sich eine bestimmte Stelle der Welle (z.B. der erste Wellenberg in Abb.5.9 mit der Phase $\varphi = \pi/2$) nach rechts bewegt.



Abb. 5.10 Momentaufnahmen (t=0 und t' >0) einer harmonischen Welle.

Stellen konstanter Phase (hier markiert für den Wellenberg mit $\varphi = \pi/2$) wandern mit der Ausbreitungsgeschwindigkeit oder *Phasengeschwindigkeit* in *x*-Richtung.

Da für diesen Wellenberg die Phase konstant ist (die Sinusfunktion hat für den Wellenberg stets den Wert 1), muss gelten

$$\varphi(x,t) = \varphi(x - vt)$$

Die Zeitspanne, in der sich an einem festen Ort *x* die Phase um den Wert 2π ändert (die Welle voll berg gerade um λ in *x*-Richtung bewegt hat, ergibt sich für die Phasengeschwindigkeit $v = \lambda/T$. Mit den Beziehungen zwischen Periode *T*, Frequenz *f* und Kreisfrequenz ω einer Schwingung $\omega = 2\pi f = 2\pi/T$ erhält man für die Phasenfunktion einer Welle

$$\varphi(x,t) = \varphi\left(x - \frac{\lambda t}{T}\right) = \frac{2\pi}{\lambda} \left(x - \frac{\lambda t}{T}\right)$$
$$\varphi(x,t) = 2\pi \left(\frac{x}{\lambda} - \frac{t}{T}\right)$$
$$\varphi(x,t) = kx - \omega t$$

Somit kann man für die Welle (5.3) schreiben

Harmonische eindimensionale Welle
$$E(x,t) = E_0 \sin(k \ x \mp \omega t)$$
 (5.6)

Das "-" im Argument der Sinusfunktion gilt für den erläuterten Fall einer Welle, die sich in x-Richtung bewegt. Das "+" beschreibt den Fall einer sog. rücklaufenden Welle, also einer sich in entgegengesetzter Richtung ausbreitenden Welle.

Eine wichtige Eigenschaft der Wellen besteht in der Möglichkeit ihrer Überlagerung. Dann addieren sich die dabei beteiligten Wellen. Als Beispiel wird im folgenden die Beugung eines Lichtstrahls am Doppelspalt betrachtet. Ein Laser liefert hierzu Licht einer Wellenlänge λ . Der Lichtstrahl fällt senkrecht auf zwei eng benachbarte Spalte in einer Spaltblende. Das durch den Doppelspalt tretende Licht wird auf einem Bildschirm sichtbar gemacht. Es zeigt sich, dass der zuvor einfache schmale Lichtstrahl in mehrere Lichtstrahlen aufgespalten wird, die auf dem Bildschirm eine Reihe von Lichtpunkten erzeugen.



Abb. 5.11 Interferenz am Doppelspalt

Trifft Licht auf einen schmalen Spalt, wirkt dieser als neues Erregerzentrum. Von jedem der beiden Spalte breiten sich radial Elementarwellen aus, die sich überlagern. Wellen gleicher Phase addieren sich zum Beugungsmaximum 0.Ordnung, der Lichtstrahl wird hierbei nicht abgelenkt, wenngleich etwas verbreitert. Aus der Überlagerung von Elementarwellen mit einer Phasendifferenz von 2π (entsprechend einem Gangunterschied von λ) entstehen Lichtstrahlen, die um den Winkel $\alpha_1 = \arcsin \lambda/d$) gebeugt sind (Beugung erster Ordnung). Beugungen höherer Ordnung entstehen analog durch Überlagerung von Elementarwellen mit mehrfachem Gangunterschied von λ , es gilt $\alpha_n = \arcsin n\lambda/d$.

5.3.1.2. Teilcheneigenschaften von Wellen

Der Umgang mit Lichtquanten ist heute so selbstverständlich, dass man sich kaum vorstellen kann, dass der äußere photoelektrische Effekt seiner gegen Ende des 19. Jahrhunderts mit Hilfe der klassischen Physik versuchten Erklärung unüberwindliche Schwierigkeiten bereitete.

Dieser von Heinrich HERTZ⁵¹ und W. HALLWACHS⁵² 1886/87 entdeckte Effekt, der unverständlich blieb, solange man Licht ausschließlich als Wellenphänomen ansah, war nur eine der gegen Ende des 19. Jahrhunderts bekannten Erscheinungen, die einer Deutung im Rahmen der klassischen Physik widerstanden. Diese Schwierigkeiten konnten schließlich mit Hilfe völlig neuer, im ersten Drittel des 20. Jahrhunderts entwickelter Vorstellungen über die Eigenschaften von Teilchen und Wellen überwunden werden.

Den ersten Schritt auf diesem Wege ging Max PLANCK im Jahre 1900. Er berechnet die Energiedichte der von einem schwarzen Strahler der Temperatur T emittierten Wärmestrahlung je Frequenzintervall d ν unter der Annahme, dass die die Strahlung emittierenden Elektronen harmonische Oszillatoren sind und Energie nur in ganzzahligen Vielfachen von hf aufnehmen und abgeben können. Das Resultat seiner Rechnung stand in hervorragender Übereinstimmung mit dem Ex-

⁵¹ Heinrich Rudolf HERTZ (1857-1894) dt. Physiker; experimenteller Nachweis der elektromagnetischen Welle, Entdeckung des Äußeren Lichtelektrischen Effekts gemeinsam mit HALLWACHS

⁵² Wilhelm HALLWACHS (1859-1922) dt. Physiker, Schüler von H. HERTZ

periment und enthielt auch die auf der Grundlage klassischer Vorstellungen entwickelte und nur für kleine Frequenzen gültige Beziehung von RAYLEIGH⁵³-JEANS ⁵⁴als Spezialfall.

Da Oszillatoren Energie nur in Vielfachen von hf aufnehmen und abgeben können, schlug A. EINSTEIN 1905 vor, elektromagnetische Strahlung als aus Teilchen bestehend aufzufassen, die die Energie hf besitzen. Die entsprechenden Teilchen werden als Lichtquanten oder Photonen bezeichnet.

1909 erweiterte Einstein seine Lichtquanten-Hypothese und ordnete ihnen eine Energie W und einen Impuls p zu. Die Konstante h heißt Plancksches Wirkungsquantum oder Plancksche Konstante.

Quantenenergie	E = hf	
Impuls eines Lichtquants	$p = \frac{h}{\lambda} = \hbar k$ mit $\hbar = \frac{h}{2\pi}; k = \frac{2\pi}{\lambda}$	(5.7)
Plancksches Wirkungsquantum	$h = 6,63 \cdot 10^{-34} \mathrm{Ws^2}$	

Durch Einsteins Ideen wurde dem Licht eine korpuskulare Struktur zugeordnet und die Newtonschen Vorstellungen von der korpuskularen Natur des Lichts neu belebt. Andererseits sind aber die Interferenz- und Beugungserscheinungen des Lichts nur im Rahmen einer Wellennatur des Lichtes verständlich. Licht kann sich also sowohl wie ein Teilchenstrom (Photonenstrom) als auch wie eine Welle verhalten.

Der äußere photoelektrische Effekt

Der photoelektrische Effekt oder äußere Photoeffekt wurde 1887 von Heinrich HERTZ entdeckt, später von HALLWACHS genauer untersucht und um 1900 von LENARD⁵⁵ quantitativ beschrieben. Abb. 5.12 zeigt eine evakuierte Glasröhre (Photozelle), die zwei Elektroden (Katode und Anode) enthält.



Abb. 5.12 Photozelle



Auf die linke der beiden über eine einstellbare (nicht dargestellte) Spannungsquelle verbundenen Elektroden fällt monoenergetisches Licht der Frequenz f Man beobachtet die in Abb. 5.13 skizzierte Strom-Spannungs-Kennlinie. Das Licht löst aus der bestrahlten Katode Elektronen heraus, die

⁵⁴ James Hopwood JEANS (1877-1946), engl. Physiker und Mathematiker

⁵³ John William Strutt, 3. Baron RAYLEIGH (1842-1919), engl. Physiker; Lichtstreuung, Entd. des Argon (1904 NP)

⁵⁵ Philipp Eduard Anton (von) LENARD (1862-1947) dt. Physiker; Arbeiten zu den Kathodenstrahlen (1905 NP), "Dynamidenmodell" des Atoms als Vorläufer des Rutherfordschen Modells, Lichtelektrischer Effekt

bei U > 0 alle zur Anode gelangen. Der Strom I_{max} ist proportional zur Lichtleistung. Ist die Anode relativ zur Photokatode auf negativem Potential, so nimmt mit wachsendem |U| der Photostrom ab, weil jetzt nur noch die Elektronen mit einer kinetischen Energie größer oder gleich e |U| zur Anode gelangen. Nur sie können die Bremsspannung $|U_{\text{B}}|$, also ein abbremsendes elektrisches Feld zwischen den Elektroden, überwinden.

Elektronen, deren kinetische Energie kleiner als $e \mid U_{\rm B} \mid$ ist, gelangen nicht mehr zur Anode. Die energiereichsten der aus der Photokatode herausgelösten Elektronen hatten nach Abb. 5.13 offenbar gerade die kinetische Energie $e \mid U_{max} \mid$. Eine Änderung der Licht*leistung* hat keinen Einfluss auf U_{max} . Wiederholt man jedoch das Experiment mit monoenergetischem Licht einer anderen *Frequenz*, so ändert sich der Wert U_{max} , er hängt also von der Frequenz des einfallenden Lichtes ab und nicht von dessen Leistung. Man beobachtet die lineare Abhängigkeit

$$|U_{max}| = B \cdot f + A \quad \text{für} \quad f \ge f_g \quad . \tag{5.8}$$

Die Konstanten *B* und *A* können aus den Messpunkten bestimmt werden. Bemerkenswert ist, dass eine gewisse Grenzfrequenz f_g überschritten werden muss, damit überhaupt Photoelektronen emittiert werden und ein Photostrom beobachtet werden kann.

Nach den Vorstellungen der klassischen Physik müssten die in der Photoelektrode befindlichen Elektronen unter der Einwirkung der auftreffenden Lichtwelle erzwungene Schwingungen ausführen. Fiele die Frequenz der einfallenden Lichtquelle mit der Eigenfrequenz des im Metall gebundenen Elektrons zusammen, so läge Resonanz vor. Das Elektron könnte das Metall verlassen. Seine kinetische Energie wäre proportional zur Intensität des Lichtes und, wie Rechnungen zeigten, käme es zu einer beträchtlichen zeitlichen Verzögerung der Emission. Tatsächlich setzt aber der Photostrom unmittelbar mit dem Lichteinfall auf die Photoelektrode ein, und die maximal auftretende kinetische Energie der Photoelektronen hängt, wie erwähnt, nicht von der Intensität des Lichtes ab, sondern nur von dessen Frequenz.

Betrachtet man aber (monoenergetisches) Licht als einen Strom von Photonen der Energie hf je Photon und nimmt an, dass ein im Katodenmaterial gebundenes Elektron ein Photon entweder vollständig oder gar nicht absorbiert, also dessen Energie hf übernimmt oder nicht, so muss die Bilanzgleichung

$$\frac{m}{2}v^2 = h \cdot f - W_a \tag{5.9}$$

gelten. Die kinetische Energie der emittierten Elektronen ist gleich der vom absorbierten Photon übernommenen Energie hf, vermindert um einen Betrag W_a , die sogenannte Austrittsarbeit. Diese ist erforderlich, um die Energiebarriere zu überwinden, die die Bindung des Elektrons im Metall darstellt. Gleichung (5.9) heißt die "Einsteinsche Gleichung" des photoelektrischen Effektes. Setzt man

$$\frac{m}{2}v^2 = e \left| U_{\max} \right| \quad , \tag{5.10}$$

so folgt mit (5.9)

$$e \mid U_{\max} \mid = h \cdot f - W_a.$$

Die Division durch die Elementarladung e liefert

$$\left| U_{\max} \right| = \frac{h}{e} f - \frac{W_a}{e} \quad . \tag{5.11}$$

Diese Gleichung entspricht vollständig dem experimentellen Befund nach Gleichung (5.8). Aus dem Vergleich von (5.11) mit (5.8) findet man

$$B = \frac{h}{e} \quad und \quad A = -\frac{W_a}{e} \quad . \tag{5.12}$$

Der Wert von W_a hängt vom speziellen Material der Photoelektrode ab (z. B. 4,3 eV für Cu, 1,8 eV für Cs).

Anordnung des Vorlesungsexperimentes:

Im Versuch dient eine Quecksilberdampflampe zusammen mit einem Satz von Metallinterferenzfiltern zur Herstellung (näherungsweise) monoenergetischen Lichtes bekannter Frequenz f. Mit Hilfe einer Öffnungsblende wird die Lichtleistung so eingestellt, dass der Strommesser (Gleichstrommessverstärker) einen geeigneten Photostrom anzeigt.

Die beiden Elektroden der Photozelle sind über Kabel mit dem Schaltbrett nach Abb. 5.14 verbunden, ebenso wie die Spannungsquelle für die Bereitstellung einer einstellbaren Bremsspannung, das Voltmeter **V** für die Messung der Bremsspannung $U_{\rm B} = |U_{max}|$ und der Strommesser **A** für den Photostrom.



Abb. 5.14 Schaltung zur Messung der Bremsspannung

¹ Die Spannung *U* wird erhöht, bis kein Photostrom mehr nachgewiesen wird. Die hierbei abgelesenen Spannung ist die Bremsspannung

Die Abhängigkeit der Bremsspannung von der Frequenz des einfallenden Lichtes wird grafisch dargestellt s Abb. 5.15. Es wird gezeigt, dass die Abhängigkeit U(f) einer linearen Funktion (s. Gl. 5.11) entspricht. Der Anstieg ergibt nach Multiplikation mit der Elementarladung den Wert der Planckschen Konstante, der Schnittpunkt mit der Ordinate entspricht der Austrittsarbeit.



Abb. 5.15 Abhängigkeit der Bremsspannung $U_{\rm B}$ von der Frequenz f des Lichtes. $W_{\rm g}$ ist die Austrittsarbeit, erst ab der Grenzfrequenz $f_{\rm g}$ werden Elektronen aus der Oberfläche in das Vakuum heraus gelöst.

5.3.1.3. Welleneigenschaften von Teilchen

Es handelte sich um eine profunde Erkenntnis, dass man einen Lichtstrahl sowohl als Teilchenstrom von Photonen mit dem Impuls $p=h/\lambda$ als auch einer Welle mit der Wellenlänge $\lambda=h/p$ zu betrachten hat. Der Impuls war ja bisher ausschließlich Eigenschaft eines mit Masse behafteten bewegten Materieteilchens $p = m \cdot v$. Ein Photon besitzt aber gar keine Ruhemasse.

Gilt der Umkehrschluß auch, könnte man Masseteilchen mit dem Impuls p auch eine Wellenlänge zuordnen? Hierfür gab es bisher keine experimentellen Hinweise. Selbst als schließlich 1924 Louis DE BROGLIE⁵⁶ seine Hypothese der *Materiewellen* veröffentlichte, fehlte eine experimentelle Bestä-

⁵⁶ Louis-Victor Pierre Raymond DE BROGLIE (1892-1987), franz. Physiker; Theorie der Materiewellen (NP 1929)

118 5. Der Festkörper

tigung. De Broglie ordnete freien Teilchen eine Energie und einen Impuls gemäß (5.7) zu und forderte für alle physikalischen Objekte sowohl Wellen- als auch Teilchenverhalten. Das war eine bemerkenswerte theoretische Leistung, denn die Beugung von Elektronen z. B. wurde experimentell erst 1926 von C.J. DAVISSON⁵⁷ und L.H. GERMER⁵⁸ gefunden. Die Wellenlängen von Materiewellen sind zu klein, um sie an makroskopischen Spaltblenden zu streuen. Von den beiden amerikanischen Wissenschaftlern wurden zu diesem Zweck Elektronenstrahlen an Nickel-Einkristallen gestreut und die auf einem Fluoreszenzschirm entstehenden Beugungsbilder fotografiert.

De Br	oglie-Wellenlänge λ =	$=\frac{h}{m v}$	(5.13)
Anm.:	Bei hohen Geschwindigkeiten ist die re	elativistische Massezunahme zu beachten $m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - v_c^2/c}}$	2
	Hierbei sind m_0 -Ruhemasse; $c = 3*10$	³ m/s -Lichtgeschwindigkeit	

Der generelle Welle-Teilchen-Charakter der physikalischen Objekte führte zur Entwicklung einer vollständig neuen, heute als Quantenmechanik bezeichneten physikalischen Theorie, mit deren Hilfe einschneidende Widersprüche zwischen dem Experiment und den theoretischen Vorstellungen der klassischen Physik am Ende des 19. Jahrhunderts aufgelöst werden konnten. In welchem Maße hergebrachte Vorstellungen über die Bewegung von Mikroteilchen überwunden werden mussten, soll mit folgendem Experiment illustriert werden: Ein Beschleuniger liefert Elektronen mit einer stets konstanten Geschwindigkeit und damit konstanten De Broglie-Wellenlänge. Die Elektronen passieren eine Doppelspaltblende und treffen dann auf einen Fluoreszenzschirm. Jedes auftreffende Elektron erzeugt ein Lichtpünktchen, welche in ihrer Gesamtheit über die Dauerbelichtung eines Fotofilmes akkumuliert werden. Es entsteht ein von der Struktur her ein dem auf Abb.5.11 ähnelndes Interferenzbild.



Wenn die Intensität des Elektronenstrahls so schwach ist, dass nie mehr als ein einzelnes Elektron "unterwegs" ist, gibt es auch kein zweites oder mehrere andere Elektronen, mit denen es interferieren kann. Trotzdem entsteht das gleiche Interferenzbild! Wie ist das zu verstehen, da das Elektron ja ein Materieteilchen ist und nur durch eine Spaltöffnung hindurchtreten kann, nicht aber gleichzeitig durch beide?! Hierzu müssen wir uns etwas genauer mit der wellenmechanischen Beschreibung der Elektronenbewegung befassen. Studenten, die es immer etwas genauer wissen wollen, lesen weiter, den anderen sei ein Sprung gestattet. Aber erst die Übungen durcharbeiten, die sind einfach und zudem Prüfungsgegenstand!

⁵⁷ Clinton Joseph DAVISSON (1881-1958), US-am. Physiker; Nachweis der Materiewellen mit GERMER (NP 1937)

⁵⁸ Lester GERMER (1896-1971), US-am. Physiker

Übungen

5.3. Ein Elektron wird mit 10 kV beschleunigt.

a) Berechnen Sie die de Broglie-Wellenlänge!

b) Dieses Elektron trifft auf eine Metalloberfläche und setzt seine gesamte Energie als Bremsstrahlung frei (elektromagnetische Welle). Berechnen Sie deren Wellenlänge!

5.4. Das Metall Cäsium (Z = 55, 1. Hauptgruppe) wird in einer Vakuum-Röhre mit UV-Licht von $\lambda = 330$ nm Wellenlänge bestrahlt. Hierbei werden Elektronen mit einer Energie von bis zu 2 eV emittiert. Wie groß ist die Austrittsarbeit von Cäsium?

5.5. Was ist die größte Wellenlänge, die aus einer Cäsium-Photokathode mit einer Austrittsarbeit 1,94 eV gerade noch Elektronen freisetzt?. Wie schnell sind die Photoelektronen bei einer Bestrahlung mit UV-Licht von $\lambda = 248$ nm?

5.6.* Ein Stickstofflaser erzeugt kurze (5 ns) Lichtimpulse mit der Wellenlänge $\lambda = 330$ nm. Die hierzu notwendige Energie wird durch die Entladung einer Kondensatorbatterie (40 Kondensatoren zu jeweils 500 pF) in eine mit Stickstoff gefüllte Glasröhre eingespeist. Das Netzteil liefert bei 25 kV Ladespannung einen annähernd konstanten Strom von 10 mA. Bei Erreichen einer Kondensatorspannung von 25 kV erfolgt spontan der Durchbruch der Funkenstrecken. Durch Elektronenstoß werden die Stickstoffmoleküle angeregt, das Laserlicht breitet sich in Längsrichtung der Glasröhre aus. Ein Messgerät zeigt die Energie von 10 mWs je Impuls an.

a) Wie viele Laserimpulse pro Sekunde sind bei voller Leistung des Netzteiles möglich?

- b) Wie viele Photonen werden je Lichtimpuls erzeugt?
- c) Wie hoch ist der Wirkungsgrad dieses Lasers (Verhältnis der Licht- zur elektrischen Energie)?



5.3.2 Das ideale Elektronengas (in der Vorlesung nicht behandelt, nicht prüfungsrelevant; weiter bei 5.3.4.)5.3.2.1. Das Elektron im Potentialtopf

Der für die Elektronenbewegung zur Verfügung stehende Raum möge zunächst nur eine Dimension haben, vergleichbar einem extrem dünnen Draht der Länge *L*. In diesem können sich die Elektronen sowohl nach rechts als auch nach links bewegen. Die entsprechenden Ausdrücke für die Materiewellen lauten

$$\Psi = \Psi_0 \sin(kx - \omega t) \qquad \begin{cases} k > 0 & \text{hinlaufende Welle} \\ k < 0 & \text{rücklaufende Welle} \end{cases}$$

Trifft eine Welle das Ende des Leiters, wird sie reflektiert und läuft zurück. Vergleichen lässt sich dieser Vorgang mit der Bewegung eines klassischen Teilchens in einem durch harte und elastische Wände eingegrenzten Bereich. Wie eine Ping-Pong-Kugel läuft das Teilchen mal nach rechts, mal nach links, ohne dabei Energie zu verlieren. Welche Eigenschaften muss eine Wellenfunktion aufweisen, damit man mit ihrer Hilfe die Bewegung des Elektrons in einem Kastenpotential mit unendlich hohen "Wänden" beschreiben kann?

Wichtig ist zunächst die Feststellung, dass das Elektron nach Reflexion als dann rücklaufende Welle mit sich selbst als der hinlaufenden Welle interferiert. Als Summe erhält man aus zwei solchen Wellen (die für x=t=0 gemeinsam die Phase 0 haben):

$$\Psi = \frac{\Psi_0}{2}\sin(kx - \omega t) + \frac{\Psi_0}{2}\sin(kx + \omega t) = \Psi_0 \sin kx \cos \omega t .$$
 (5.14)

Bemerkenswert ist dabei, dass Orts- und Zeitvariable jeweils separiert schwingen. Eine Momentaufnahme zu t=0 zeigt eine Sinusfunktion mit der Amplitude Ψ_0 , diese wird bei t>0 mit einem Faktor zwischen -1 und +1 multipliziert, welcher harmonisch mit ω schwingt. Eine solche Funktion heißt *stehende Welle*, s. Abb. 5.17.



Abb. 5.17. Stehende Welle

Eine stehende Welle ergibt sich als Resultat der Überlagerung je einer hin- und rücklaufenden Welle gleicher Amplitude. Die Schwingungsamplitude der stehenden Welle ist ortsabhängig. Die Stellen mit maximaler Amplitude heißen Schwingungsbäuche, dazwischen liegen Schwingungsknoten.

Da das Elektron sich nur innerhalb des Potentialkastens aufhalten kann, muss der Wert der Wellenfunktion an den Kastengrenzen, also bei x = 0 und x = L gleich Null sein. Das Betragsquadrat der Wellenfunktion hat die Bedeutung einer *differentiellen Aufenthaltswahrscheinlichkeit* (s.u.), und die kann nur *innerhalb* des Potentialtopfes von Null verschieden sein. Hieraus resultiert eine einschneidende Bedingung an die Wellenfunktion des Elektrons: sie muss an den Stellen x = 0 und x = L jeweils Null sein, also einen Knoten haben. Die größte Wellenlänge, die dieser Anforderung genügt, ist $\lambda_1 = 2L$. Die nächst kürzere schon $\lambda_2 = L$, dann folgt $\lambda_3 = 2L/3$,..., $\lambda_n = 2L/n$, s. Abb. 5.18.

Diese diskreten Wellenlängen λ_n kennzeichnen die sogenannten *erlaubten Zustände*. Da mit den dazugehörigen Wellenzahlen $k_n = n\pi/L$ jeweils der Impuls festgelegt ist, kann leicht die Energie berechnet werden. Im Modell des Freien Elektronengases werden keine Wechselwirkungen berücksichtigt. Somit ergibt sich die Gesamtenergie allein aus der kinetischen Energie:

$$E_{kin} = \frac{p^2}{2m} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{n\pi}{L}\right)^2 = \frac{\hbar^2}{8mL^2} n^2$$

Energien des 1D – Elektronengases $E_n = \frac{h^2}{8mL^2}n^2$ mit n = 1, 2, 3,... (5.15)



Abb. 5.18. Wellenfunktionen einer eindimensionalen Elektronenbewegung im Kastenpotential der Breite *L*.

k₃= 3π/L Dargestellt ist jeweils die Momentaufnahme einer stehenden Welle zu t=0, beginnend mit den größeren Wellenlängen. Nach kürzeren Wellen hin können die Diagramme beliebig weit fortgesetzt werden.

Infolge Interferenz kommt es zur Auslöschung von solchen Wellen, deren Wellenlänge von 2*L/n* unterschiedlich ist. Derartige Zustände sind nicht stabil und können von Elektronen somit nicht eingenommen werden.

Man sollte erwarten, dass alle Elektronen das unterste Energieniveau einnehmen. Dem steht jedoch das PAULI⁵⁹-*Prinzip* entgegen.

Pauli-Prinzip: Es existieren in einem System niemals zwei Elektronen im gleichen Zustand.

Jeder Zustand wird durch sogenannte Quantenzahlen charakterisiert. Für den Impuls ist *n* die *Quantenzahl*. Weiterhin ist der Eigendrehimpuls des Elektrons zu beachten, dieser ist mit einem magnetischen Moment verbunden, welches sich ähnlich einer Kompassnadel im Magnetfeld ausrichtet, allerdings mit zwei möglichen Einstellungen - in Richtung des Feldes sowie entgegen der Feldrichtung. Üblich ist die Kennzeichnung mit kleinen Pfeilen: \uparrow und \downarrow . Da der Elektronenzustand durch den Impuls (Wellenzahl) sowie den Elektronenspin (Eigendrehimpuls mit den Quantenzahlen +1/2 und -1/2) festgelegt ist, gehören zu einem Energiewert E_n 2 verschiedene Elektronenzustände. Die Elektronen besetzen im thermodynamischen Gleichgewicht die energetisch tiefsten Plätze be-

vorzugt. Bei T = 0 sind ausschließlich die tiefsten Plätze besetzt, soweit dies das Pauli-Prinzip gestattet. Das oberste besetzte Energieniveau E_F trägt die Bezeichnung FERMI⁶⁰-Niveau. Für eine große Elektronenzahl gilt $n_F = N/2$. Somit ergibt sich aus der allgemeinen Beziehung für die kinetische

Energie $E_{kin} = \frac{m}{2}v^2 = \frac{p^2}{2m} = \frac{h^2k^2}{2m}$ für das eindimensionale Elektronengas im *n*-ten Energiezustand

 $E_n = \frac{h^2 k_n^2}{2m} = \frac{h^2 n^2 \pi^2}{2m L^2} = \frac{\hbar^2 n^2}{8m L^2}$ und folglich für das Ferminiveau eines Systems mit *N* Elektronen

Fermi - Energie des 1D – Elektronengases $E_F = \frac{h^2}{32mL^2}N^2$ mit N – Elektronenzahl (5.16)

⁵⁹ Wolfgang Ernst PAULI (1900-1958), österr. Physiker, Entdeckung des Elektronenspins und des Kernspins, Ausschließungsprinzip der Quantenmechanik (NP 1945), theoret. Vorhersage der Existenz des Neutrons,

⁶⁰ Enrico FERMI (1901-1954), it. Physiker; Mitbegründer der Quantenmechanik, Fermi-Dirac-Statistik, Festkörperphysik, Kernumwandlungen durch Neutronenstrahlung, 1938 Emigration in die USA, NP; A-Bomben-Projekt

Die durch Glg. 5.16 ausgedrückten Verhältnisse beim eindimensionalen Elektronengas sind in Abb.5.19 veranschaulicht.



Abb.5.19 Energieniveaus des freien Elektronengases im eindimensionalen Potentialtopf.

Die schwarz eingezeichneten Positionen stellen besetzte Zustände dar. Je Energieniveau existieren 2 Zustände, die durch unterschiedliche Richtungen des Elektronenspins charakterisiert werden. Die Energie des höchsten besetzten Zustandes heißt *Fermienergie*.

Wird eine elektromagnetische Welle eingestrahlt, kann ein Elektron auf ein höheres unbesetztes Energieniveau *angeregt* werden, sofern die *Resonanzbedingung*

$$\Delta E = E_{a} - E_{\mu} = h \cdot f \tag{5.17}$$

erfüllt ist. Nach einiger Zeit nimmt es unter Energieabstrahlung wieder das tiefere Niveau ein. Dieser *Relaxations*-Prozess kann auch in mehreren Teilschritten ablaufen. Bei einem *Absorptionsspektrum* wird die Entnahme von Energie aus einer elektromagnetischen Welle in Abhängigkeit von der eingestrahlten Wellenlänge gemessen. Wird die nach erfolgter Anregung eintretende Energieabstrahlung gemessen, spricht man von einem *Emissionsspektrum*.

Welche physikalische Bedeutung hat die Wellenfunktion?

Keinesfalls kann man die WF so verstehen, dass das Elektron sich etwa wellenförmig bewegt. Bei einer klassischen Welle bewegen sich ja die schwingenden Teilchen auch nicht mit der Ausbreitungsgeschwindigkeit. Bei Elektronen ist es darüber hinaus gar nicht möglich, die Bahn eines Teilchens genau zu verfolgen und aufzuzeichnen. Jede Wechselwirkung mit einem Messgerät, die zur Orts- und Geschwindigkeitsbestimmung dieses Teilchens notwendig ist, verändert sofort diese beiden Größen. Es lassen sich somit nur statistische Aussagen machen: Ein System wird wieder und wieder unter gleichen Ausgangsbedingungen präpariert und ein Experiment durchgeführt. Als Ergebnis erhält man z.B. eine Verteilung von Häufigkeiten erfolgreicher Messungen über der Ortskoordinate. Wo diese Häufigkeit groß ist, besteht eine höhere Wahrscheinlichkeit, bei einer Messung das Teilchen dort anzutreffen. Ist man bestrebt, Ort und Impuls eines Teilchens gleichzeitig zu messen, muss man feststellen, dass sich beide Messungen stören, da jede einzelne Messung das Teilchen bereits beeinflusst. Orts- und gleichzeitige Impulsangabe sind also prinzipiell nicht beliebig genau möglich. Dieser Umstand findet seinen quantitativen Ausdruck in der *Unschärferelation* von Werner HEISENBERG.

Derartige Aufenthaltswahrscheinlichkeiten sind die möglichen Aussagen in der sogenannten Wellenmechanik, berechnet werden sie aus dem Betragsquadrat der Wellenfunktion (die WF ist mitunter eine komplexe Funktion). Das Produkt $|\Psi|^2 dx$ ist die Wahrscheinlichkeit dafür, bei einer Mes-

sung das Teilchen im Intervall *x*,...,*x* + *dx* anzutreffen, s. Abb.5.16. Man bezeichnet $|\Psi|^2$ auch als *Wahrscheinlichkeitsdichte* oder *differentielle Wahrscheinlichkeit*. Die Wellenfunktion selbst hat keine reale Entsprechung und ist lediglich eine Rechengröße.



Abb.5.20. Wahrscheinlichkeitsdichte $|\Psi|^2$

Die graue Fläche entspricht der Gesamtwahrscheinlichkeit einer Messung des Teilchens zwischen *x* und *L*. Diese wird meist auf 1 normiert $(\int_{0}^{L} |\Psi|^{2} dx = 1)$. Die weiße Rechteckfläche $|\Psi|^{2}(x)dx$ ist dagegen die Wahrschein-

lichkeit, das Teilchen im Intervall x,...,x + dx anzutreffen.

Da sich die Wellenfunktionen für verschiedene Zustände voneinander unterscheiden, sind die Wahrscheinlichkeiten, das Elektron an bestimmten Orten anzutreffen, von dessen Zustand abhängig.



Abb. 5.21. Wahrscheinlichkeitsdichten $|\Psi_n|^2$

Der Verlauf der einzelnen Funktionen entspricht der Wahrscheinlichkeit einer Messung des Teilchens zwischen x und L jeweils im Zustand mit der Energie E_n . Zu erkennen ist, dass diese stark vom eingenommenen Zustand abhängt. Insbesondere ist bei den unteren Zuständen die Aufenthaltswahrscheinlichkeit an den Rändern des Kastens geringer als in dessen Mitte. Allerdings ist auch ersichtlich, dass bei Zuständen mit sehr hoher Energie die Wahrscheinlichkeitsdichte innerhalb des "Kastens" überall gleich sein wird. Dies entspricht der Bewegung eines klassischen Teilchens. Hierin kommt ein wichtiges Prinzip zum Ausdruck: Bei hohen Energien sind die Ergebnisse einer wellenmechanischen Betrachtungsweise denen einer klassischen äquivalent (Korrespondenzprinzip).

5.3.2.2. Zustandsdichte

Die Anzahl der Zustände dn je Energieintervall dE wird als Zustandsdichte D bezeichnet.

$$n = \frac{2L}{h}\sqrt{2mE}$$

$$\frac{dn}{dE} = \frac{L}{h}\sqrt{\frac{2m}{E}}$$

$$D = 2\frac{dn}{dE} = 2\frac{L}{h}\sqrt{\frac{2m}{E}}$$
(5.18)

Hierbei fanden die beiden möglichen Spineinstellungen im Faktor 2 Berücksichtigung.



5.3.2.3. Die Fermi-Funktion

Während bei der Temperatur des absoluten Nullpunktes ausnahmslos alle Zustände unterhalb der Fermi-Energie besetzt werden und die darüber liegenden Zustände unbesetzt, kommt es bei T > 0infolge thermischer Anregung dazu, dass einige Elektronen auch Zustände oberhalb der Fermi-Energie besetzen und somit auch Zustände unterhalb der Fermi-Energie frei bleiben. Die *Fermi-Funktion f*(*E*,*T*) gibt an, mit welcher Wahrscheinlichkeit in einem System mit der Fermi-Energie E_F bei der Temperatur *T* Zustände mit der Energie *E* besetzt sind. Bei *T*=0 ist diese Wahrscheinlichkeit für Energien *E* < E_F gleich 1, für Energien *E* > E_F gleich 0. Der formale Zusammenhang lautet:





Bei einer Temperatur T > 0 wird ein Zustand mit $E = E_F$ mit der Wahrscheinlichkeit 1/2 besetzt.

Die Dichte der *besetzten* Zustände bei *T*>0 lässt sich jetzt mit der Fermi-Funktion leicht ausdrücken. Sie ist gerade gleich dem Produkt *fD*.



Abb. 5.24 Dichtefunktion der besetzten Zustände

Die graue Fläche stellt die besetzten Zustände dar. Sie entspricht dem Integral der mit der Fermi-Funktion gewichteten Zustandsdichte *D*. Der Anteil der besetzten Zustände mit $E > E_F$ ist selbst bei hohen Temperaturen in der Nähe des Schmelzpunktes des Metalls sehr klein gegen die Gesamtzahl der Elektronen

$$\int_{E_{\pi}} f(E,T) D(E) \, dE \ll N \, .$$

Der geringe Anteil der Elektronen in angeregten Zuständen zeugt davon, dass das Elektronensystem als ganzes offensichtlich bei Erwärmung des Festkörpers nur wenig Energie aufnehmen kann. Experimentell äußert sich dieser Umstand in der Regel von *Dulong-Petit*. Nach dieser Regel beträgt die mittlere Energie eines Atoms im Festkörper gerade 3kT. Jedes Atom im Festkörper besitzt 3 Schwingungsfreiheitsgrade und jeder Freiheitsgrad der Bewegung trägt kT/2 zur mittleren kinetischen Energie bei. Da bei Schwingungen die Gesamtenergie sich im Mittel je zur Hälfte aus kinetischer und potentieller Energie zusammensetzt, ergibt sich für ein Mol die thermische Energie von *3kTL*, mit *L* der *Loschmidt'schen* oder *Avogadro'schen* Zahl. Als leicht zugänglicher Größe bietet sich die spezifische Molwärme an. Für alle Festkörper gilt in guter Näherung

Regel von Dulong-Petit: $C_{mol} = 3kL$, $L = 6,02*10^{23} \text{ mol}^{-1}$ (5.20)

Dass diese Regel gilt, ist allein dem Umstand zu verdanken, dass die Elektronenbewegung keinen wesentlichen Beitrag zur spezifischen Wärme liefert. Die Elektronenenergien (insbesondere die Fermienergie) sind um Größenordnungen größer als die Energie kT der thermischen Bewegung und die allermeisten Elektronen ändern somit ihren Zustand nicht bei Temperaturerhöhung.

5.3.2.4. Das dreidimensionale Elektronengas

Der reale Festkörper ermöglicht die Ausbreitung von Elektronenwellen in allen drei Raumrichtungen. Die Geschwindigkeit, ebenso wie der Impuls und also die Wellenzahl, sind als Vektoren zu behandeln. Anstelle von Glg. 5.14 gilt dann für eine stehende Welle

$$\Psi = \Psi_0 \sin k \vec{r} \cos \omega t \,. \tag{5.21}$$

Eine analoge Betrachtung wie oben durchgeführt ergibt für die Fermi-Energie und die Zustandsdichte des freien 3D-Elektronengases die folgenden Ausdrücke:

Fermi – Energie des 3D – Elektronengases
$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{3\pi^2 N}{V}\right)^{\frac{2}{3}}$$
 mit V – Volumen (5.22)
Zustandsdichte des 3D – Elektronengases $D(E) = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} E^{\frac{1}{2}}$ (5.23)

Bemerkenswert ist, dass sowohl beim 1D- als auch beim 3D-Elektronengas die Fermi-Energie allein von der Konzentration der Teilchen abhängt (*N/L* bzw. *N/V*).

Übungen

5.7.* Barium (2 Elektronen je Atom) kristallisiert kubisch raumzentriert (2 Ionen je Elementarzelle, die hier ein Kubus der Kantenlänge a darstellt), die Gitterkonstante beträgt $a = 5.01 \times 10^{-10}$ m. Berechnen Sie die Fermi-Energie der Elektronen! Welcher thermodynamischen Temperatur des Elektronengases entspricht dieser Wert (aus E = kT, k-Boltzmann-Konstante)? Welcher Geschwindigkeit eines klassischen Elektrons entspricht dieser Wert?

Lösung: Beim kubisch raumzentrierten Gitter gehören das zentrale Atom sowie 8/8 der Eckatome zur Elementarzelle. Das sind 2 Atome bzw. N = 4 Elektronen je EZ. Das Volumen ist $V = a^3$. Die Fermi-Energie ergibt sich mit $h = 6, 6 \cdot 10^{-34} Ws^2$; $m = 9, 1 \cdot 10^{-31} kg$; $k = 1, 38 \cdot 10^{-23} JK^{-1}$; $e = 1, 6 \cdot 10^{-19} As$; aus der Beziehung

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{3\pi^2 N}{V}\right)^{\frac{2}{3}} \text{ zu } E_F = 5,9 \cdot 10^{-19} Ws = 3,7 \, eV \text{ . Aus } E_F = k_B \cdot T_F \text{ folgt } T_F = 42\,800 \text{ K (!)}$$

Diese kinetische Energie entspricht einer Geschwindigkeit von $v_{\rm F}$ = 1140 km/s

5.8.* Fünf Elektronen bewegen sich in einem 1-dim. "Potentialkasten" von 1 μ m Länge. Welche Energie sowie Geschwindigkeit hat bei *T* = 0 das <u>energiereichste</u> Elektron? Mit elektromagnetischer Strahlung welcher Wellenlänge kann es auf das nächst <u>höhere</u> angeregte Niveau gehoben werden?

Lösung: Die Energieniveaus sind nach der Formel $E_n = \frac{h^2}{8mL^2}n^2$ (Kastenpotential) zu bestimmen.