

TEIL 12

Nachdenken/Nachlesen:

Aus wieviel Atomen besteht ein menschliches DNS-Molekül insgesamt ? Welche chemischen Elemente sind beteiligt ?

13. Spin und Statistik

In der *klassischen Thermodynamik* ist die Verteilung der Energie auf die Teilchen eines Ensembles durch den (Maxwell-)Boltzmannfaktor gegeben:

$$f_{MB} \sim e^{-E/(kT)} \quad (1)$$

Implizit wird dabei angenommen, dass die Teilchen - im Prinzip - unterscheidbar sind. Deshalb gibt es natürlich keine Einschränkungen durch das Pauli-Prinzip. Unterscheidbar sind Teilchen dann, wenn sie unterschiedliche intrinsische Eigenschaften wie Ladung oder Ruhmasse besitzen, oder wenn sie räumlich weit getrennt sind.

In der *Quantenphysik* haben wir es oft mit ununterscheidbaren Teilchen zu tun, z.B. bei Elektronen in einem Atom oder Photonen in einem Hohlraum(strahler). Wie wir schon früher gesehen haben, müssen wir dann unterscheiden zwischen symmetrischen und antisymmetrischen Wellenfunktionen; die zugehörigen Teilchen nennen wir Bosonen (ganzzahliger Spin) bzw. Fermionen (halbzahliger Spin). Den Zusammenhang zwischen Spin und Symmetrieeigenschaft der Wellenfunktion können wir hier nicht beweisen, wohl aber die zugehörigen Verteilungen der Energien, f_{BE} (Bose-Einstein-Verteilung, Bosonen) und f_{FD} (Fermi-Dirac-Verteilung, Fermionen) herleiten.

a) *Bosonen, symmetrische Wellenfunktion*

Für zwei identische Teilchen, unter Berücksichtigung des Normierungsfaktors:

$$\psi^s = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot [\psi_1(a) \cdot \psi_2(b) + \psi_1(b) \cdot \psi_2(a)] \quad (2)$$

Falls die Quantenzustände gleich sind, also $a = b$, folgt:

$$|\psi^s|^2 = 2 |\psi_1(a)|^2 |\psi_2(a)|^2 \quad (3)$$

also ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit doppelt so groß wie im Fall unterscheidbarer Teilchen.

Im thermischen Gleichgewicht eines Systems mit zwei Zuständen gilt für die Besetzungszahlen N und Übergangswahrscheinlichkeiten P :

$$N_a \cdot P(a \rightarrow b) = N_b \cdot P(b \rightarrow a) \quad (4)$$

d.h. es bewegen sich im Mittel gleich viele Teilchen in die beiden Richtungen.

Verallgemeinerung auf n identische Teilchen:

$$\psi^s = \frac{1}{\sqrt{n!}} \cdot \sum_{\text{Permutationen}} \psi_1(a_1) \cdot \psi_2(a_2) \dots \psi_n(a_n) \quad (5)$$

Die Summe hat $n!$ Summanden. Also, falls alle Teilchen im gleichen Quantenzustand a sind:

$$|\psi^s|^2 = n! |\psi_1(a)|^2 |\psi_2(a)|^2 \dots |\psi_n(a)|^2 \quad (6)$$

Folge: Ist ein Quantenzustand a bereits mit N_a Teilchen besetzt, ist die Wahrscheinlichkeit für die Erhöhung auf $N_a + 1$ um den Faktor

$$N_a + 1 = \frac{(N_a + 1)!}{N_a!} \quad (7)$$

höher als im klassischen Fall. Bosonen 'klumpen' also gerne zusammen, während Fermionen Einzelgänger sind!

Das zusätzliche Teilchen stamme aus dem Zustand b . Deshalb gilt für die Besetzungszahlen der beiden Zustände a und b (siehe (4)):

$$\frac{N_a}{N_b} = \frac{P(b \rightarrow a)}{P(a \rightarrow b)} = \frac{(N_a + 1) \cdot P^{\text{klass}}(b \rightarrow a)}{(N_b + 1) \cdot P^{\text{klass}}(a \rightarrow b)} \quad (8)$$

Die klassischen Übergangswahrscheinlichkeiten sind durch die Boltzmannfaktoren gegeben:

$$\frac{P^{\text{klass}}(b \rightarrow a)}{P^{\text{klass}}(a \rightarrow b)} = \frac{N_a^{\text{klass}}}{N_b^{\text{klass}}} = e^{-(E_a - E_b)/(kT)} \quad (9)$$

Einsetzen von (9) in (8) ergibt:

$$\frac{N_a + 1}{N_a} \cdot e^{-E_a/(kT)} = \frac{N_b + 1}{N_b} \cdot e^{-E_b/(kT)} \quad (10)$$

Linke und rechte Seite dieser Gleichung hängen jeweils nur von den Parametern (Besetzungszahl, Energie) eines Zustandes ab; es muss sich also um eine universelle Funktion handeln, die nur von der Temperatur abhängt:

$$\frac{N_a + 1}{N_a} \cdot e^{-E_a/(kT)} = A(T) \quad (11)$$

Nach N_a aufgelöst folgt wegen $f_{BE} \sim N$:

$$f_{BE} \sim \frac{1}{A(T) e^{E/(kT)} - 1} \quad (12)$$

Im Faktor $A(T)$ versteckt sich das chemische Potential μ (ohne Beweis), siehe Thermodynamik-Vorlesungen:

$$A(T) = e^{-\mu/(kT)} \quad (13)$$

Für unsere Zwecke ist letzteres null und der Faktor $A = 1$. Also:

$$\boxed{f_{BE} \sim \frac{1}{e^{E/(kT)} - 1}} \quad (14)$$

Diesen Ausdruck kennen wir schon von der Planckschen Strahlungsformel!

b) *Fermionen, antisymmetrische Wellenfunktion*

Für zwei identische Teilchen, unter Berücksichtigung des Normierungsfaktors:

$$\psi^a = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot [\psi_1(a) \cdot \psi_2(b) - \psi_1(b) \cdot \psi_2(a)] \quad (15)$$

Falls die Quantenzustände gleich sind, also $a = b$, folgt:

$$|\psi^a|^2 = 0 \quad (16)$$

Die Übergangswahrscheinlichkeit¹ kann man jetzt so schreiben:

$$P(b \rightarrow a) = (1 - N_a) \cdot P^{klass}(b \rightarrow a) \quad (17)$$

Wenn der Zustand a leer ist ($N_a = 0$), so sind die Wahrscheinlichkeiten im klassischen und quantenmechanischen Fall (fermionisch und bosonisch !) gleich. Für $N_a = 1$ wird die fermionische Übergangswahrscheinlichkeit null, wegen des Pauli-Prinzips. Damit können andere Werte als $N_a = 0, 1$ nicht auftreten.

Man kann jetzt ähnlich wie unter a) argumentieren:

$$\frac{N_a}{N_b} = \frac{P(b \rightarrow a)}{P(a \rightarrow b)} = \frac{(1 - N_a) \cdot P^{klass}(b \rightarrow a)}{(1 - N_b) \cdot P^{klass}(a \rightarrow b)} \quad (18)$$

Es folgt

$$\frac{1 - N_a}{N_a} \cdot e^{-E_a/(kT)} = B(T) \quad (19)$$

Nach N_a aufgelöst erhält man wegen $f_{FD} \sim N$:

$$f_{FD} \sim \frac{1}{B(T) e^{E/(kT)} + 1} \quad (20)$$

Die Funktion $B(T)$ kann man ähnlich wie $A(t)$ so darstellen (ohne Beweis):

$$B(T) = e^{-E_F/(kT)} \quad (21)$$

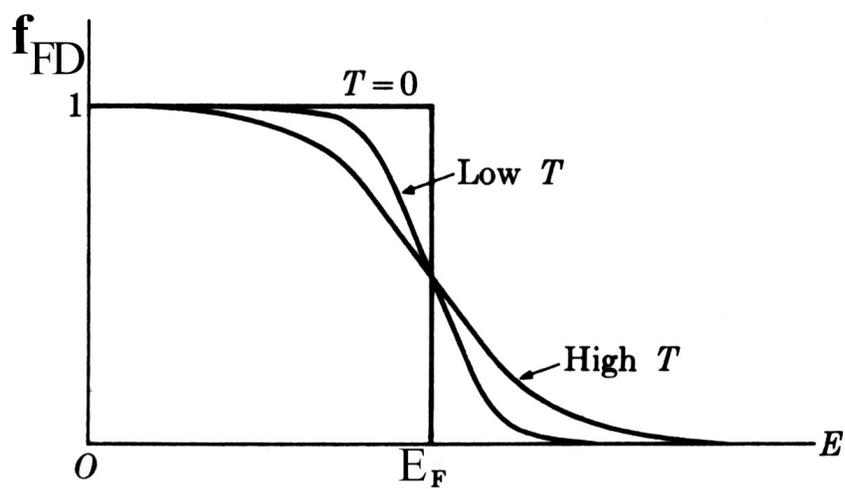
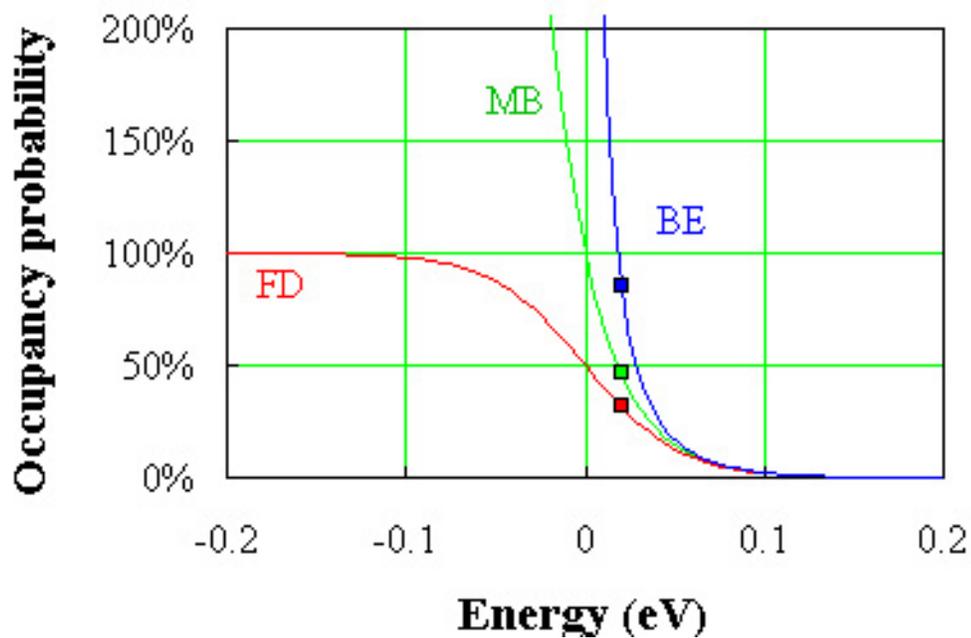
mit der Fermienergie E_F . Deren Bedeutung ergibt sich aus der Fermi-Dirac-Verteilung:

$$f_{FD} \sim \frac{1}{e^{(E-E_F)/(kT)} + 1} \quad (22)$$

Die Wahrscheinlichkeitsdichte wird $1/2$, wenn $E = E_F$.

Diskussion der Verteilungsfunktionen:

Sowohl f_{BE} als auch f_{FD} gehen in die Boltzmannverteilung über für $E \gg kT$ bzw. $E - E_F \gg kT$.



Beachte: $f_{FD} \leq 1$ ist nach oben beschränkt!

Die angegebenen Verteilungen f_{BE} und f_{FD} gelten nur, wenn es keine Energie-Entartung gibt. Bei diskreten Energie-Eigenwerten: Falls es zu einem Energiewert E_i insgesamt g_i Zustände gibt, so ist in den Formeln ein Faktor g_i einzufügen:

$$N(E_i) \sim f_{XY}(E_i) \cdot g_i \quad (23)$$

Im kontinuierlichen Fall: es muss mit einem Faktor $g_E(E)$ multipliziert werden, ein Beispiel findet man im folgenden Kapitel.

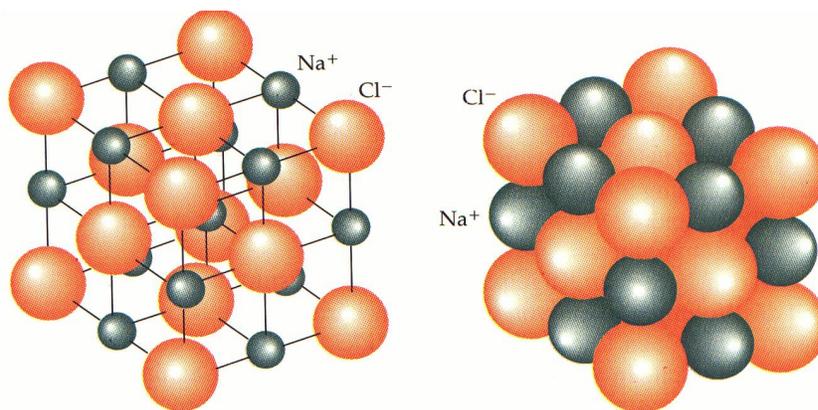
Die (hier nicht angegebenen) Normierungsfaktoren in (14) und (22) hängen von g_i bzw. g_E ab.

14. Festkörper

Festkörper sind ‘Riesenmoleküle’. Die wichtigsten Strukturen sind durch die Begriffe amorph (unregelmäßige Verteilung der Atome bzw. Moleküle) und kristallin (periodisches Gitter) gekennzeichnet.

Die Bindung im Festkörper kann durch verschiedene Mechanismen erfolgen. Die wichtigsten sind:

a) Ionenbindung in Ionenkristallen Die beteiligten Atome haben ein oder mehrere Elektronen prak-



tisch vollständig abgegeben bzw. aufgenommen und die resultierende elektrostatische Kraft hält das Gitter zusammen. Die ist energetisch vorteilhaft, wenn ein stark ‘elektronegatives’ Element auf ein ‘elektropositives’ trifft. Wichtige Vertreter: Salze wie NaCl. Eigenschaften: schlechte Leiter für Wärme und Elektrizität, da Elektronen lokal angebunden.

b) Metalle, bei denen ein bis zwei Elektronen pro Atom ‘delokalisiert’ sind. Eigenschaften: gute Leiter für Wärme und Elektrizität, da Elektronen Energie und Ladung leicht transportieren können.

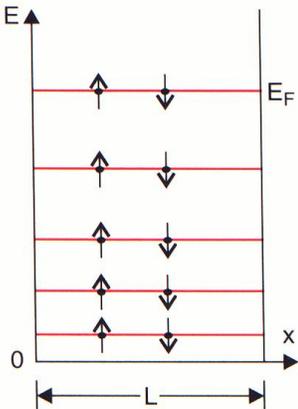
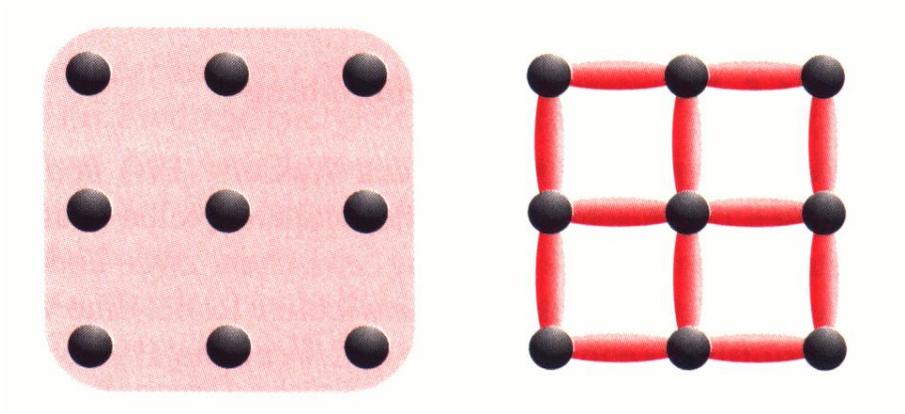
c) Kovalente Kristalle mit ‘bilateralen’ Bindungen ähnlich wie in Molekülen. Beispiel: Silizium Eigenschaften: ‘zwischen’ Metallen und Ionenkristallen, ‘Halbleiter’!

Die Schemazeichnung vergleicht metallisch und kovalente Bindung.

14.1. Elektronengasmodell

Wir wollen nur das *Metall* etwas genauer beschreiben, da wir es durch ein starres Gitter von positiven Atomrümpfen plus ein Elektronengas gut modellieren können.

¹Hier gleiche Bezeichnung wie unter a), aber andere Bedeutung!



Im einfachsten Fall ignorieren wir die periodische Struktur des Gitters aus positiven Atomrümpfen und approximieren dessen Einfluss auf das Elektronengas einfach durch ein dreidimensionales unendlich hohes Kastenpotential, siehe frühere Vorlesung. (Vergleiche auch die Betrachtungen zur Theorie der Hohlraumstrahlung!) Das Elektronengas nehmen wir ferner als 'frei' an, d.h. die elektrische Wechselwirkung zwischen den Leitungselektronen vernachlässigen wir. Die Skizze illustriert die Besetzung der Energieniveaus im *eindimensionalen* Potentialtopf.

Die Energieniveaus kennen wir als Funktion der Abmessungen des Metallstückes. Bei einem Kubus: der Seitenlänge L :

$$E(n_x, n_y, n_z) = (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \cdot E_1 \quad n_x = 1, 2, \dots \quad E_1 = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m_e L^2} \quad (24)$$

Die Abstände zwischen den Energieniveaus sind bei großen Quantenzahlen n_x, n_y, n_z sehr klein und man kann die Zustandsdichte für Elektronen als eine kontinuierliche Funktion betrachten. Die Zahl der Zustände pro Volumen $V = L^3$ bis zur Energie E ist

$$\tilde{Z}(E) = \frac{1}{6\pi^2} \left(\frac{2m_e E}{\hbar^2} \right)^{3/2} \quad (25)$$

(Herleitung: 1/8 Kugel ...). Füllt man die Energieniveaus sukzessive mit insgesamt N Elektronen - verteilt über das Volumen V - auf (mit 2 Elektronen pro Niveau!), so erreicht man die Fermienergie E_F , das ist die maximale Energie der besetzten Zustände² bei kleiner Temperatur:

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m_e} (3\pi^2 n_e)^{2/3} \quad (26)$$

Dabei ist $n_e = 2 \tilde{Z}(E_F) \equiv Z(E_F) = N/V$ die Volumendichte der Leitungselektronen.

Beispiel:

$$n_e = 10^{22}/\text{cm}^3: E_F \approx 1.7 \text{ eV.}$$

Die Zustandsdichte

$$g_E(E) = \frac{dZ}{dE} \quad (27)$$

für Elektronen wächst also mit \sqrt{E} :

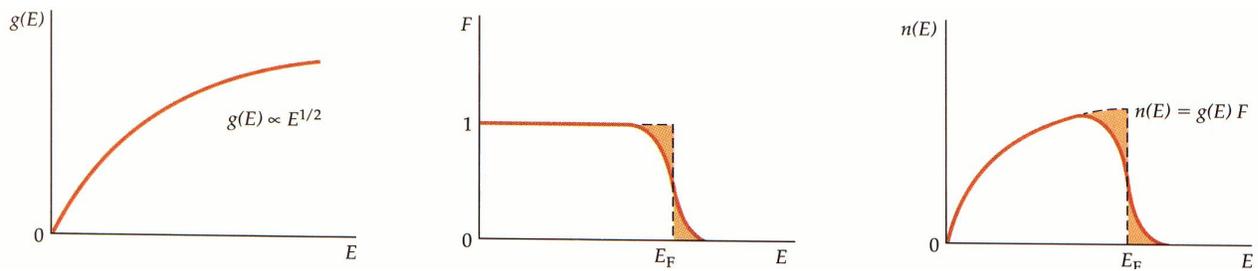
$$g_E(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_e}{\hbar^2} \right)^{3/2} \cdot E^{1/2} \quad (28)$$

Bei kleinen Temperaturen sind alle Niveaus bis E_F gefüllt.

Für $T > 0$ werden einige Elektronen in ein höheres Niveau angeregt: Die Besetzungswahrscheinlichkeit bzw. der Fermi-Faktor

$$F(E) = \frac{n(E)}{g_E(E)} \quad (29)$$

²Warum dieser Maximalwert gerade die Rolle des Parameters in der f_{FD} -Verteilung spielt, beweisen wir hier nicht - das ist aber zumindest für $T \rightarrow 0$ plausibel.



ist dann keine Stufenfunktion mehr, sondern durch die Fermi-Dirac-Verteilungsfunktion gegeben:

$$F(E) = \frac{1}{e^{(E-E_F)/kT} + 1} \sim f_{FD} \quad (30)$$

Die Elektronen mit $E \approx E_F$ sind entscheidend für den Elektronbeitrag zur spezifischen Wärme, denn sie können mit wenig Anregungsenergie in ein höheres Niveau gehoben werden, während die in 'unteren' Energieniveaus sitzenden Elektronen wegen des Pauliprinzips nicht in etwas höhere, besetzte Niveaus angehoben werden können! Der Beitrag der Elektronen zur spezifischen Wärme von Metallen ist deshalb viel kleiner als der durch die Gitterschwingungen verursachte, da ja nur sehr wenige Elektronen thermisch angeregt werden können.

Beispiel:

Breite des 'Fermi-Schwanzes': $\sim kT$. Anteil der Leitungselektronen in diesem Bereich bei Zimmertemperatur $kT/E_F \sim 1\%$.

Damit kann man den Wert der spezifischen Wärme von Dulong-Petit erklären: In einem Festkörper, der aus Atomen (nicht: Molekülen) zusammengesetzt ist, gilt:

$$f = 6 \quad \rightarrow \quad \tilde{c}_V = 25 \frac{\text{J}}{\text{mol K}} \quad (31)$$

Je 3 Freiheitsgrade entsprechen der kinetischen und potentiellen Energie (Schwingungen) der Gitteratome, aber es gibt praktisch keinen Beitrag der Elektronen.

Die Dulong-Petit-Regel gilt nur für Temperaturen, bei denen die Gitterschwingungen angeregt sind.