

Zur Vorlesung „Grundlagen der Materialwissenschaft“

Online-Lesehilfe 2: Essenz der Quantentheorie (Anfang)

Inhalt

Unterkapitel 2.3: Essenz der Quantentheorie

2.3.1 Bindungszustände für Elektronen und Folgerungen

Unterkapitel 2.3: Essenz der Quantentheorie

Der Stoff dieses Unterkapitels ist einerseits viel zu schwer und zu kompliziert für das 2. Bachelor-Semester, andererseits ist er für die MaWi-Grundlagen unverzichtbar. Also beschränken wir uns auf das minimal Notwendige, insbesondere bezüglich der Mathematik (es wird aber eine kleine Übungsaufgabe dazu geben). Merken Sie sich zumindest, wo Sie die jeweiligen Informationen nachlesen können, sobald Sie sie später einmal brauchen – und das werden Sie: Moderne elektronische Bauelemente sind nur anhand der Quantenmechanik zu verstehen.

Apropos „verstehen“: Einer der bedeutendsten Quantentheoretiker, Richard Feynman (Nobelpreis 1965), warnt: *No, you're not going to be able to understand it. [...] You see, my physics students don't understand it either. That is because I don't understand it. Nobody does.* Vielmehr ist es so, daß man die seltsam anmutenden Quanteneffekte, die sich nicht in das bis dato bekannte physikalische Weltbild einordnen lassen (weshalb sie „nicht zu verstehen“ sind!), als **neue Grundlage** ansehen muß und als **neuen Ausgangspunkt**, von dem her sich dann weitere Beobachtungen verstehen lassen.

Am Ende wird sich vieles zum Glück wieder stark vereinfachen lassen, und sehr viel von dem, was zum Verständnis nötig ist, kennt man bereits aus der Chemie (bzw. sollte man es von dort her kennen), nämlich die Prinzipien dessen, wie Atome aufgebaut sind und wie sich die Elektronen darin verhalten. Und genau damit geht es auch los.

2.3.1 Bindungszustände für Elektronen und Folgerungen

Die negativ geladenen Elektronen werden vom positiv geladenen Atomkern angezogen (Coulomb-Wechselwirkung). Eine klassische Rechnung (analog zur Planetenbewegung) liefert komplett falsche Ergebnisse – denn die Experimente liefern etwas ganz anderes. Auch wenn man versucht, die Leitfähigkeit der Metalle auf der Grundlage der klassischen Physik zu verstehen, scheitert man (das werden wir uns noch näher anschauen).

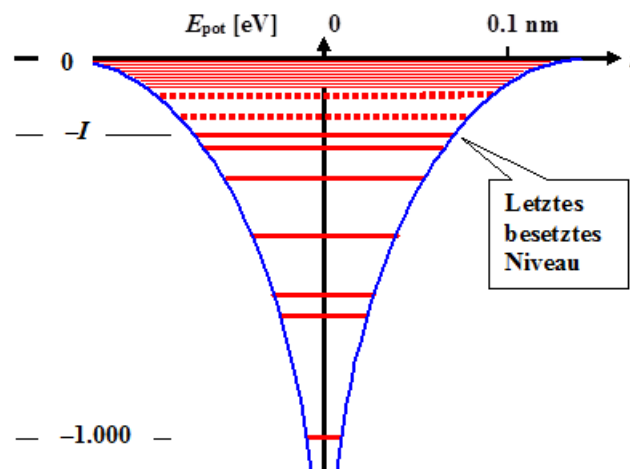
Der Ansatz mit der Coulomb-Wechselwirkung ist zwar nicht falsch, jedoch baut die klassische Rechnung auf einem falschen Grundverständnis der atomaren Verhältnisse auf. Um das zu verstehen, schauen wir uns zunächst einfache **experimentell belegte Fakten** bezüglich der Elektronen im Atom an (bzw. erinnern wir uns an das, was in Chemie dazu dran war).

Alle Elektronen eines Atoms sind negativ geladen und verteilen sich um den positiv geladenen Atomkern. Von innen nach außen betrachtet, ist eines von ihnen sozusagen das letzte; es sitzt am weitesten außen und ist am schwächsten gebunden, d. h. es kann am leichtesten abgetrennt werden. Klassisch betrachtet, ist die dazu nötige Arbeit das Integral vom jew. Anfangsabstand r_{Start} bis nach ∞ ; je nach r_{Start} können in dieser klassischen Rechnung sehr unterschiedliche Werte dafür herauskommen (wie beim atomaren Bildungspotential).

Gemessen wird aber für diesen Vorgang der Ionisierung für alle Atome derselben Art **immer genau derselbe** Wert (das ist die bereits im Abschnitt 2.1.1 erwähnte Ionisierungsenergie I).

Also befindet sich dieses Elektron innerhalb des Atoms immer in einem **speziellen**, bezüglich der Energie eindeutig festgelegten Bindungszustand; andere Energien sind nicht möglich. Und das gilt laut weiteren experimentellen Befunden auch für alle anderen Elektronen: Bei jeder Atomsorte gibt es **nur ganz bestimmte** Bindungszustände mit ganz bestimmten, für die jeweilige Atomsorte typischen **Energiewerten**.

Innerhalb des Coulomb-Potentialtrichters sieht das schematisch so aus:



Jeder rote Querstrich befindet sich bei genau der Energie, die zu dem Bindungszustand des jeweiligen Elektrons gehört. Diese tatsächlich in einem Atom vorkommenden Energiewerte nennt man auch Energieniveaus. Im **Grundzustand** des Atoms (niedrigste **Gesamtenergie**) sind nur die untersten Niveaus mit Elektronen besetzt; die höheren Niveaus sind zwar da, aber leer (im Bild oben gestrichelt, sowie alle darüberliegenden). Jedes Energieniveau kann nur eine begrenzte Zahl von Elektronen aufnehmen; dieser **Maximalwert** ist immer **geradzahlig** (d. h. er beträgt mindestens zwei) und folgt einer speziellen **Systematik** (Details später).

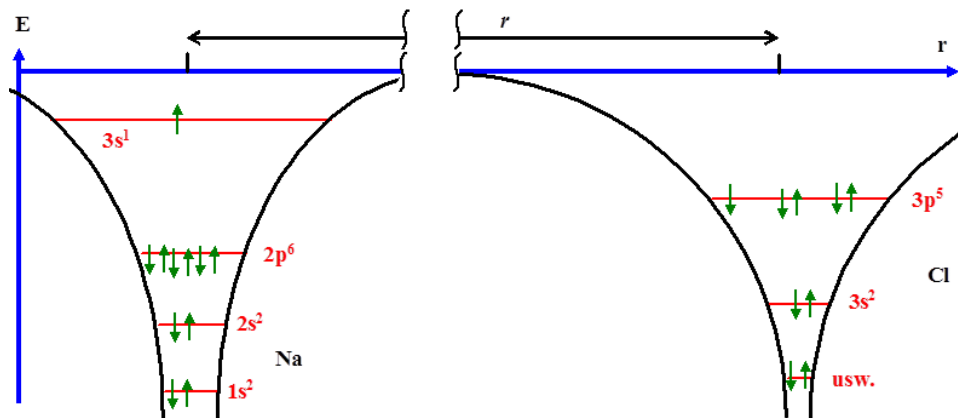
Zusätzlich zu den unterschiedlichen Energien gibt es noch weitere „innere Unterscheidungsmerkmale“ zwischen den Elektronen (Details später), so daß sich letztlich jedes Elektron in seinem Bindungszustand von allen anderen unterscheidet. Und das gilt nicht nur für Elektronen in Atomen, sondern **immer**; dies ist das fundamental wichtige **Pauli-Prinzip** der Quantentheorie (Ausschließungsprinzip, entdeckt/erfunden von Wolfgang Pauli; Nobelpreis 1945):

Elektronen in einem System können nie exakt denselben Zustand einnehmen.

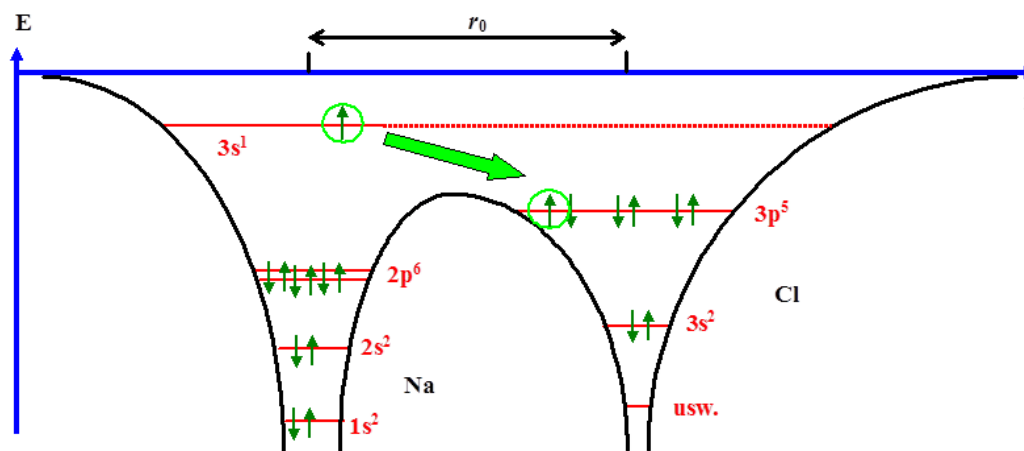
Was genau jeweils „System“ bedeutet, ist im Einzelfall zu klären. Es wird bei einer atomaren Bindung besonders deutlich: Die an der Bindung beteiligten Elektronen müssen sich umsortieren, und nach einer erfolgreich eingegangenen Bindung (Absenkung der Gesamtenergie) gehören sie zum „System Molekül“ (bzw. Kristall) und nicht mehr zum „System Atom“.

Als Beispiel dazu betrachten wir den Fall eines (hypothetischen) NaCl-Moleküls: Solange sich die Atome in hinreichend großem Abstand befinden und nichts voneinander spüren, gelten die rein atomaren Verhältnisse; das ist schematisch auf der nächsten Seite oben gezeigt.

Die atomaren Energieniveaus sind symbolisch in der Form „ nx^k “ gekennzeichnet (wobei $n = 1, 2, 3, \dots$; $x = s, p, d, \dots$; $k = 1, 2, \dots, k_{\text{max}}$). Jeder grüne Pfeil symbolisiert ein Elektron, das sich auf dem jeweiligen Energieniveau befindet; offensichtlich ist der Wert k die Gesamtzahl dieser Elektronen. Die Pfeilrichtung (Details dazu später) ist das einzig verbleibende Unterscheidungsmerkmal, wenn alle anderen Eigenschaften des Elektronenzustands gleich sind. Die s-Zustände können maximal 2 Elektronen aufnehmen, die p-Zustände maximal 6.



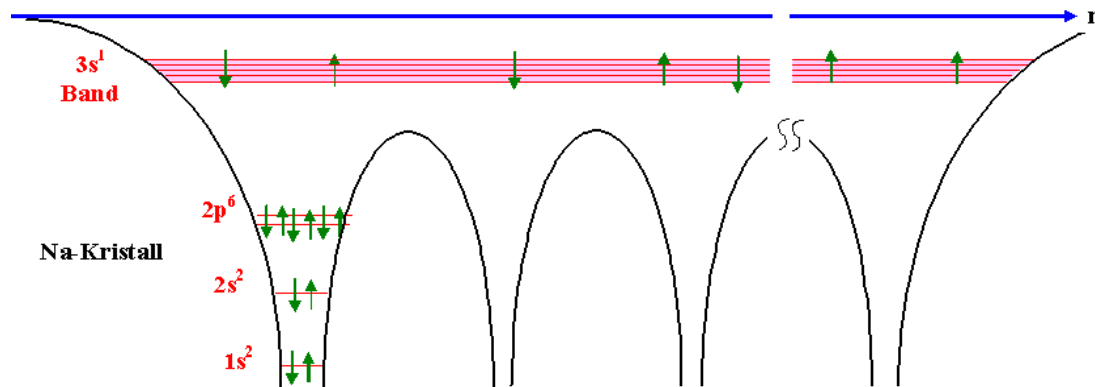
Sobald der Abstand zwischen den Atomen so weit reduziert ist, daß sich ihre Coulomb-Potentialtrichter überlappen, werden sie zum Gesamtpotential addiert – mit folgender Konsequenz:



Dem 3s-Niveau des Natriumatoms fehlt die Existenzgrundlage, weil es den Potentialtrichter des Natriumatoms nicht mehr gibt; auch besitzt das Chloratom bei dieser Energie keinen eigenen Zustand. Statt dessen ist der letzte freie Platz des 3p-Niveaus des Chloratoms in die Nähe gerückt, und da dieses Niveau bei tieferer Energie liegt, ergibt sich durch den Übergang des Na-3s-Elektrons auf das Cl-3p-Niveau eine **Energieabsenkung** – und damit die Bindung.

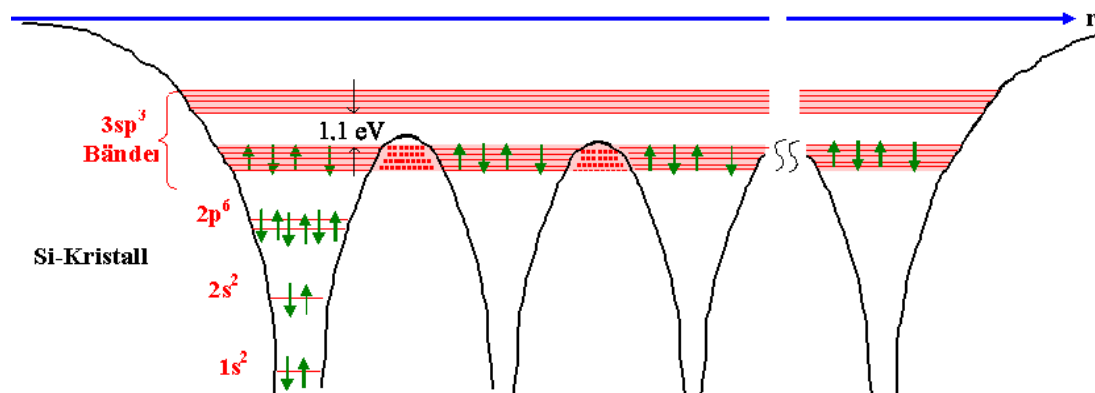
Fazit: Das „System“, in dem sich die Elektronen befinden, wird durch das für sie relevante Coulombpotential festgelegt. Änderungen an diesem Potential bedeuten eine Veränderung des „Systems“ – was sich nach dem Pauli-Prinzip auf *alle* beteiligten Elektronen auswirken kann.

Das war offenbar die **Ionenbindung**; nun zur **Metallbindung**: Auch in einem Natriumkristall überlagern sich die Potentialtrichter (weiter unten eindimensional gezeigt), doch existiert hier das 3s-Niveau bei allen Na-Atomen. Es ist das einzige für diese Elektronen zur Verfügung stehende Niveau, weil alle anderen komplett gefüllt sind. Auf dem *atomaren* 3s-Niveau können sich nur 2 Elektronen befinden, es müssen jetzt aber so viele 3s-Elektronen untergebracht werden, wie Atome an der Bindung beteiligt sind. Zudem liegen hier ja keine Einzelatome mehr vor, d. h. auch hier fehlt dem 3s-Niveau des Natriumatoms die Existenzgrundlage. Statt dessen bilden sich im Kristall neue Bindungszustände aus; als solche sind sie im Vergleich zu den atomaren Niveaus energetisch abgesenkt. Weil sie bezüglich der Energie sehr dicht benachbart liegen, spricht man nicht mehr von einem Energieniveau, sondern von einem „**Energieband**“. Zusätzlich gibt es weitere „innere Unterscheidungsmerkmale“ für die Elektronen in diesem Band; zu den zugehörigen Details kommen wir aber erst viel später.



An der Lage des $3s$ -Bandes relativ zu den atomaren Coulomb-Potentialtrichtern sieht man, daß die Elektronen darin nicht mehr an ein bestimmtes Atom gebunden sind, sondern sich frei im gesamten Kristall bewegen können. Außerdem ist dieses Band nicht komplett voll besetzt, weil jedes Na-Atom nur ein $3s$ -Elektron einspeist, jedes s -Niveau aber 2 Elektronen aufnehmen kann und sich das Band aus diesen Zuständen ergibt. Wie wir später sehen werden, ist die **unvollständige Füllung** dieses Bandes entscheidend für die **metallische Leitfähigkeit**.

Zuletzt noch zur **kovalenten Bindung**, hier am Beispiel des Siliziums gezeigt (die Energieachse ist nur aus techn. Gründen weggefallen, die Bedeutung des Bildchens ist aber dieselbe):



Auch hier gehen atomare Niveaus in Bänder über. Sie weisen drei Besonderheiten auf: (i) Bei der Bildung der Bänder **vermischen** sich die atomaren $3s$ - und $3p$ -Niveaus. (ii) Bei dieser Vermischung bleibt eine energetische **Lücke** der Breite von etwa $1,1 \text{ eV}$ zwischen dem unteren und dem oberen Bandbereich; man spricht daher von zwei Bändern. (iii) Das untere Band liegt knapp unterhalb des oberen Randes der verbleibenden Coulomb-Potentialtrichter.

Die Elektronen im unteren Band sind an einzelne Atome gebunden und können nicht zur Leitfähigkeit beitragen – im Gegensatz zu Elektronen im oberen Band; eine solche Situation ist typisch für Halbleiter. Jedoch ist das obere Band nicht mit Elektronen besetzt, weil alle Elektronen bereits im unteren Band Platz finden; auch das ist typisch für Halbleiter. Die energetische Lücke zwischen den Bändern hat für jeden Halbleiter einen spezifischen Wert; es ist die charakteristische Größe, von der im Abschnitt 2.2.2 die Rede war. (Den Zahlenwert dieser Energielücke von $1,1 \text{ eV}$ für Silizium **muß** man sich merken!)