

2. Reine Metalle II

Chemische Bindung, physikalische Eigenschaften



Vorlesung INTERMETALLISCHE PHASEN, Sommersemester 2025
Stefanie Gärtner (UR), Constantin Hoch (LMU), Caroline Röhr (ALU)

Einleitung

Chemische
Bindung

Einleitung

1D Fall

2D Fall

3D Fall

d-Blockmetalle

Bindung +
Eigenschaften

Physikalische
Eigenschaften

Klassifizierung

① Polarisations-
Eigenschaften

Thermodynamik

Magnetische
Eigenschaften

Mechanische
Eigenschaften

② Transport-
eigenschaften

Wärmeleit-
fähigkeit

Elektronische
Leitfähigkeit

① Einleitung

② Chemische Bindung in reinen Metallen: NFE-Ansatz

Einleitung

1-dimensionaler Fall: Erinnerung an PC-I/II

2-dimensionaler Fall

3-dimensionaler Fall: reale Metalle

Spezialfall *d*-Block-Metalle

③ Chemische Bindung ↔ Struktur ↔ Physikalische Eigenschaften

④ Physikalische Eigenschaften

Klassifizierung

① PolarisationsEigenschaften

Thermodynamik, spezifische Wärme c_e

Magnetische Eigenschaften

Mechanische Eigenschaften (s. Kapitel 11)

② Transporteigenschaften

Wärmeleitfähigkeit

Elektronische Leitfähigkeit

Einleitung

Chemische
Bindung

Einleitung

1D Fall

2D Fall

3D Fall

d-Blockmetalle

Bindung +
Eigenschaften

Physikalische
Eigenschaften

Klassifizierung

① Polarisations-
Eigenschaften

Thermodynamik

Magnetische
Eigenschaften

Mechanische
Eigenschaften

② Transport-
eigenschaften

Wärmeleit-
fähigkeit

Elektronische
Leitfähigkeit

① Einleitung

② Chemische Bindung in reinen Metallen: NFE-Ansatz

Einleitung

1-dimensionaler Fall: Erinnerung an PC-I/II

2-dimensionaler Fall

3-dimensionaler Fall: reale Metalle

Spezialfall *d*-Block-Metalle

③ Chemische Bindung ↔ Struktur ↔ Physikalische Eigenschaften

④ Physikalische Eigenschaften

Klassifizierung

① PolarisationsEigenschaften

Thermodynamik, spezifische Wärme c_e

Magnetische Eigenschaften

Mechanische Eigenschaften (s. Kapitel 11)

② Transporteigenschaften

Wärmeleitfähigkeit

Elektronische Leitfähigkeit

Einleitung

Chemische Bindung

Einleitung

1D Fall

2D Fall

3D Fall

d-Blockmetalle

Bindung + Eigenschaften

Physikalische Eigenschaften

Klassifizierung

① Polarisations- Eigenschaften

Thermodynamik

Magnetische
Eigenschaften

Mechanische
Eigenschaften

② Transport- eigenschaften

Wärmeleit-
fähigkeit

Elektronische
Leitfähigkeit

Fragestellungen aus I

?? Welche der drei Basis-Strukturen ist jeweils stabil? Warum?

?? 'Valenzen' bei A2/Übergangsmetallen

The periodic table is color-coded as follows:

- b.c.c.** (red): Fe, Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, Ga, In, Sn, Pb, Bi
- h.c.p.** (green): Be, Mg, Ti, V, Nb, Ta, Re, Os, Ir, Pt, Au, Hg, Tl, Bi
- f.c.c.** (blue): Al, Ag, Cd, Sn, Pb, Bi
- ingenar Typ** (grey): None
- kovalent** (yellow): Ge, Si, Sn, Pb, Bi

➡ **Chemische Bindung** in reinen Metallen

- ▶ Elektronengas-Modell
- ▶ Quantenmechanik: Grundlagen des NFE-Ansatz (3D Teilchen im Kasten mit Rumpfpotentialen)
- ▶ Stabilitäten von Strukturtypen, Fermiflächen der reinen Metalle
- ▶ Übergangsmetalle: Rolle der *d*-Elektronen

▶ Relation: chemische Bindung ↔ Struktur ↔ (phys.) Eigenschaften

➡ **Physikalische Eigenschaften**

▶ Polarisations-Eigenschaften

- thermodynamische Eigenschaften (↦ s.a. Kap. 'Phasendiagramme')
- magnetische Eigenschaften und Strukturen
- mechanische Eigenschaften (↦ s. Kap. 'Intern. Phasen wichtiger Werkstoffe')

▶ Transport-Eigenschaften

- Wärmeleitfähigkeit
- elektronische Leitfähigkeit, Supraleitung
- mechanische Eigenschaften (↦ s. Kap. 'Intern. Phasen wichtiger Werkstoffe')

Einleitung

Chemische Bindung

Einleitung

1D Fall

2D Fall

3D Fall

d-Blockmetalle

Bindung + Eigenschaften

Physikalische Eigenschaften

Klassifizierung

① Polarisations-Eigenschaften

Thermodynamik

Magnetische Eigenschaften

Mechanische Eigenschaften

② Transport-eigenschaften

Wärmeleit-fähigkeit

Elektronische Leitfähigkeit

① Einleitung

② Chemische Bindung in reinen Metallen: NFE-Ansatz Einleitung

1-dimensionaler Fall: Erinnerung an PC-I/II

2-dimensionaler Fall

3-dimensionaler Fall: reale Metalle

Spezialfall *d*-Block-Metalle

③ Chemische Bindung ↔ Struktur ↔ Physikalische Eigenschaften

④ Physikalische Eigenschaften

Klassifizierung

① PolarisationsEigenschaften

Thermodynamik, spezifische Wärme c_e

Magnetische Eigenschaften

Mechanische Eigenschaften (s. Kapitel 11)

② Transporteigenschaften

Wärmeleitfähigkeit

Elektronische Leitfähigkeit

Einleitung

Chemische
Bindung

Einleitung

1D Fall

2D Fall

3D Fall

d-Blockmetalle

Bindung +
Eigenschaften

Physikalische
Eigenschaften

Klassifizierung

① Polarisations-
Eigenschaften

Thermodynamik

Magnetische
Eigenschaften

Mechanische
Eigenschaften

② Transport-
eigenschaften

Wärmeleit-
fähigkeit

Elektronische
Leitfähigkeit

Historisches: Elektronengas-Modell

➡ PAUL DRUDE¹, HENDRIK ANTOON LORENTZ² (1900/1906)

- ▶ positive Atomkerne, dazwischen frei bewegliche v.e.
- ▶ Betrachtung wie ideales e^- -Gas (BOLTZMANN-Statistik)
- ▶ Stabilität: COULOMB-Anziehung von \oplus -Rümpfen und $\ominus e^-$

✓ erklärt qualitativ richtig

- ▶ gute elektrische Leitfähigkeit
- ▶ gute Wärmeleitfähigkeit (s. WIEDEMANN-FRANZ-Gesetz)
- ▶ e^- -Dichte zwischen Kernen $\neq 0$
- ▶ Strukturen = dichte(st)e Packungen, ungerichtete Bindung
- ▶ Duktilität (im Vergleich zu Salzen), Plastizität/Formbarkeit
- ▶ metallischer Glanz (Undurchsichtigkeit)
- ▶ Gitterenergie (Schmelz/Siedepunkt) steigt mit v.e.-Zahl (bis d^5)

✗ nicht erklärt bzw. falsch

- ▶ Thermodynamik, z.B. Wärmekapazität, sehr geringer e^- -Anteil
 $c_p \approx 3R$ (DULONG-PETIT-Regel), unabhängig von T
- ▶ σ als $f(T) \mapsto$ Gittereffekt

➡ ARNOLD SOMMERFELD³, FELIX BLOCH⁴ (1928)

- ▶ Quantenmechanisches Modell, e^- als FERMIONEN (FERMI-DIRAC-Statistik)



PAUL DRUDE
(1863-1906)

¹ P. Drude, Zur Elektronentheorie der Metalle, *Ann. Phys.* 1, 566-613 (1900). ² H. A. Lorentz, The Theory of Electrons and Its Application to the Phenomena of Light and Radiant Heat, Teubner, Leipzig (1906). ³ A. Sommerfeld, Zur Elektronentheorie der Metalle auf Grund der Fermi'schen Statistik, *Z. Phys.*, 47 1-32 (1928). ⁴ F. Bloch, Über die Quantenmechanik der Elektronen in Kristallgittern, *Z. Phys.*, 52, 555-600 (1928).

- ▶ P. A. Cox: The Electronic Structure and Chemistry of Solids, Oxford Univ. Press, 1987.

☐ NFE-Ansatz: (Metalle!)

▶ Lehrbücher der Festkörperphysik

- Ch. Kittel: Festkörperphysik, Oldenbourg, 14. Auflage, 2006.
- R. Gross, A. Marx: Festkörperphysik, De Gruyter, 2014.
- G. Grosso, G. P. Parravicini: Solid State Physics, Elsevier, 2014.
- N. W. Ashcroft, N. D. Mermin, D. Wei: Solid State Physics, Cengage Learning Asia, 2016.

▶ Uichiro Mizutani: Introduction to the Electron Theory of Metals, Cambridge University Press, 2001.

▶ PDFs von Vorlesungen/Seminaren (CR)

- VL Strukturchemie (Mathematik-arm)
- QM-Kurs (etwas mehr Mathematik)

☐ Tight-binding/LCAO-Ansatz: (kovalente Festkörper)

▶ R. Hoffmann: Begegnung von Chemie und Physik im Festkörper, *Angew. Chem.* **99**, 871 (1987).

▶ PDFs von Vorlesungen/Seminaren (CR)

- VL Strukturchemie (Mathematik-arm)
- QM-Kurs (etwas mehr Mathematik)

Einleitung

Chemische
Bindung

Einleitung

1D Fall

2D Fall

3D Fall

d-Blockmetalle

Bindung +
Eigenschaften

Physikalische
Eigenschaften

Klassifizierung

① Polarisations-
Eigenschaften

Thermodynamik

Magnetische
Eigenschaften

Mechanische
Eigenschaften

② Transport-
eigenschaften

Wärmeleit-
fähigkeit

Elektronische
Leitfähigkeit

① Einleitung

② Chemische Bindung in reinen Metallen: NFE-Ansatz

Einleitung

1-dimensionaler Fall: Erinnerung an PC-I/II

2-dimensionaler Fall

3-dimensionaler Fall: reale Metalle

Spezialfall *d*-Block-Metalle

③ Chemische Bindung ↔ Struktur ↔ Physikalische Eigenschaften

④ Physikalische Eigenschaften

Klassifizierung

① PolarisationsEigenschaften

Thermodynamik, spezifische Wärme c_e

Magnetische Eigenschaften

Mechanische Eigenschaften (s. Kapitel 11)

② Transporteigenschaften

Wärmeleitfähigkeit

Elektronische Leitfähigkeit

Einleitung

Chemische
Bindung

Einleitung

1D Fall

2D Fall

3D Fall

d-Blockmetalle

Bindung +
Eigenschaften

Physikalische
Eigenschaften

Klassifizierung

① Polarisations-
Eigenschaften

Thermodynamik

Magnetische
Eigenschaften

Mechanische
Eigenschaften

② Transport-
eigenschaften

Wärmeleit-
fähigkeit

Elektronische
Leitfähigkeit

Teilchen im Kasten, potentialfrei: Ansatz

▶ Modell

- ▶ 1D Kiste der Länge L
- ▶ kein Potential im Kasten

▶ Eigenwertproblem der Energie vergleichsweise einfach, da nur

- ▶ kinetische Energie der Elektronen zu berücksichtigen

$$\hat{H}\psi(x) = E\psi(x)$$

- ▶ aus der kinetischen Energie $p = m_e v$ und $E = \frac{1}{2}m_e v^2$, d.h. $E = \frac{p^2}{2m_e}$
- ▶ folgt für die Schrödingergleichung

$$\frac{\hat{p}^2}{2m_e}\psi(x) = E\psi(x)$$

- ▶ bzw. mit dem Impulsoperator $\hat{p} = -i\hbar\frac{d}{dx}$ bleibt als Eigenwertproblem:

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e}\frac{d^2}{dx^2}\psi(x) = E\psi(x) \xrightarrow[\text{Einheiten}^*]{\text{atomare}} -\frac{1}{2}\nabla^2\psi(x) = E\psi(x)$$

Einleitung

Chemische
Bindung

Einleitung

1D Fall

2D Fall

3D Fall

 d -BlockmetalleBindung +
EigenschaftenPhysikalische
Eigenschaften

Klassifizierung

① Polarisations-
Eigenschaften

Thermodynamik

Magnetische
EigenschaftenMechanische
Eigenschaften② Transport-
eigenschaftenWärmeleit-
fähigkeitElektronische
Leitfähigkeit

Teilchen im Kasten, potentialfrei: Lösungen des Eigenwertproblems

- ▶ mit der Randbedingung $0 \leq x \leq L$ ($L =$ 'Kastenlänge')
- ▶ **Eigenwerte:** $E \propto$ Quadrat der Quantenzahl n^2

$$E_n = \frac{\hbar^2 n^2}{8m_e L^2}$$

- ▶ mit¹

$$k = \pm \frac{\pi}{L} n$$

- ▶ folgt:

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e} \xrightarrow[\text{Einheiten}]{\text{atomare}} E = \frac{1}{2} k^2$$

- ▶ **Eigenfunktionen:** ebene Wellen (PW²) $\sin x$ und $\cos x$ bzw. e^{ikx}

$$\psi_n = e^{ik_n x} = \cos k_n x + i \sin k_n x \quad \text{mit} \quad k_n = \pm \frac{\pi}{L} n$$

¹ mit $n \in \mathbb{N}$, also 1, 2, 3 etc.; ²: PW = plane wave

Einleitung

Chemische
Bindung

Einleitung

1D Fall

2D Fall

3D Fall

 d -BlockmetalleBindung +
EigenschaftenPhysikalische
Eigenschaften

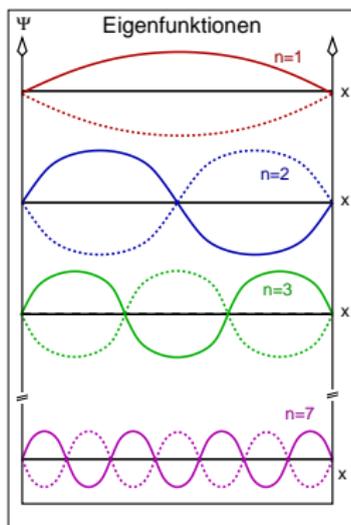
Klassifizierung

① Polarisations-
Eigenschaften

Thermodynamik

Magnetische
EigenschaftenMechanische
Eigenschaften② Transport-
eigenschaftenWärmeleit-
fähigkeitElektronische
Leitfähigkeit

Teilchen im Kasten, potentialfrei: graphische Darstellung der Lösungen



Eigenfunktionen

- ▶ stehende Wellen mit Quantenzahl $n = \text{Zahl der 'Bäuche'}$, $n - 1$ Knoten
- ▶ s.a.: Applet [qml1d](#) (Falstad)

Vergleich mit Wellengleichung/Bedeutung von k

- ▶ Vergleich der Lösung

$$\psi_n = e^{ik_n x} = \cos k_n x + i \sin k_n x$$

- ▶ mit der allgemeinen Wellengleichung

$$y = \cos \frac{2\pi}{\lambda} x$$

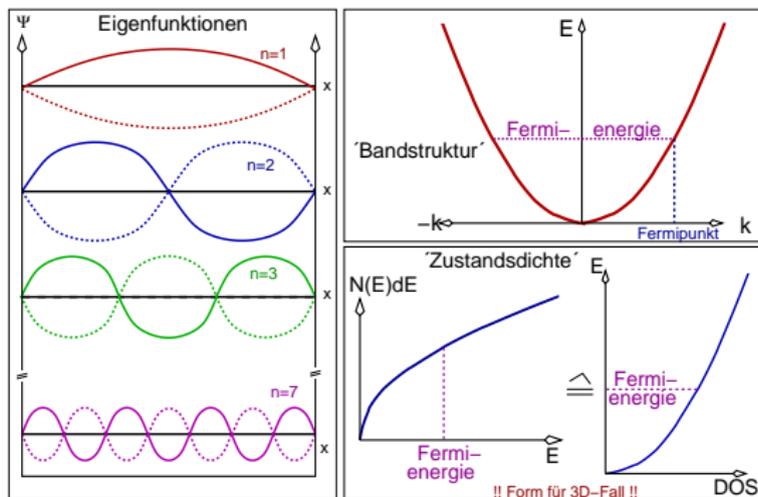
- ▶ zeigt, dass $\mapsto k_n = \frac{2\pi}{\lambda_n}$

- ▶ k ...

- ▶ normierte Quantenzahl
- ▶ 'Knotenzähler'
- ▶ $k_n \propto \frac{1}{\lambda_n}$ (Wellenzahl)
- ▶ Einheit einer reziproken Länge
- ▶ $k = 1\text{D}$ Vektor im Reziproken
- ▶ $k \propto$ Impuls der Elektronen ($p = \hbar k$), da

$$E = \underbrace{\frac{p^2}{2m_e}}_{\text{hinein}} = \underbrace{\frac{\hbar^2 k^2}{2m_e}}_{\text{Ergebnis}}$$

Energie-Eigenwerte (rechts)



E -Eigenwerte (rechts)

- ▶ Plot: $E \rightarrow k =$ Bandstruktur (hier $E \propto k^2$)
- ▶ Zustandsdichte (DOS) = Zahl der Niveaus im E -Intervall Ableitung f. 3D
- ▶ Besetzung nach PAULI-Prinzip \mapsto maximale Energie = FERMI-Energie E_F
- ▶ $\mapsto k_{\max} = k_F =$ FERMI-Punkt

Einleitung

Chemische
Bindung

Einleitung

1D Fall

2D Fall

3D Fall

d -Blockmetalle

Bindung +
Eigenschaften

Physikalische
Eigenschaften

Klassifizierung

① Polarisations-
Eigenschaften

Thermodynamik

Magnetische
Eigenschaften

Mechanische
Eigenschaften

② Transport-
eigenschaften

Wärmeleit-
fähigkeit

Elektronische
Leitfähigkeit

FERMI-Energie, Impuls und Wellenlängen der v.e.

E_F und k_F

- ▶ FERMI-Energie E_F : maximale Energie der Elektronen
- ▶ FERMI-Punkt k_F : maximales k = Impuls der Valenzelektronen

typische Werte für E_F bei k_F (für Metalle)

Metall	e^- -Konzentration [cm^{-3}]	E_F [eV]	k [m^{-1}]	λ [m]
Na	$2.65 \cdot 10^{22}$	3.23	$0.92 \cdot 10^{10}$	$6.83 \cdot 10^{-10}$
Ca	$4.60 \cdot 10^{22}$	4.68	$1.11 \cdot 10^{10}$	$6.97 \cdot 10^{-10}$
Cu	$8.45 \cdot 10^{22}$	7.00	$1.36 \cdot 10^{10}$	$4.63 \cdot 10^{-10}$
Al	$18.06 \cdot 10^{22}$	11.63	$1.75 \cdot 10^{10}$	$3.59 \cdot 10^{-10}$
Sn	$14.48 \cdot 10^{22}$	10.03	$1.62 \cdot 10^{10}$	$3.88 \cdot 10^{-10}$

- ▶ E_F : 1.5 bis 15 eV
- ▶ $v \approx 1\%$ der Lichtgeschwindigkeit c
- ▶ λ (DE-BROGLIE-Wellenlänge) ≈ 100 pm \approx Atomabstände
- ▶ \mapsto Wechselwirkung mit Kern/Rumpf-Potentialen



LOUIS-VICTOR
PIERRE RAYMOND
DE BROGLIE
(1892-1987)

Einleitung

Chemische
Bindung

Einleitung

1D Fall

2D Fall

3D Fall

d-Blockmetalle

Bindung +
Eigenschaften

Physikalische
Eigenschaften

Klassifizierung

① Polarisations-
Eigenschaften

Thermodynamik

Magnetische
Eigenschaften

Mechanische
Eigenschaften

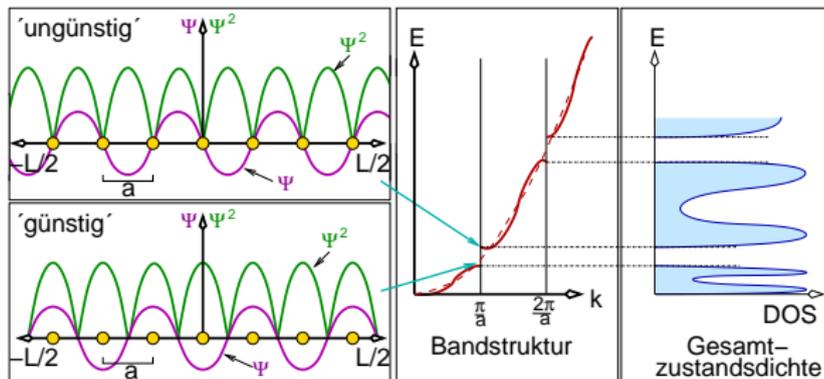
② Transport-
eigenschaften

Wärmeleit-
fähigkeit

Elektronische
Leitfähigkeit

Teilchen im Kasten: mit periodischem Potential der Rumpfe

- ▶ $\lambda \approx$ Gitterabstände \mapsto WW mit Kern/Rumpf-Potentialen
- ▶ **qualitativ:** für $\lambda = 2a$ d.h. wegen $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ bei $k = \frac{\pi}{a}$
 \mapsto 'günstige' und 'ungünstige' COULOMB-WW \mapsto Bandlücke (Bsp: $n=7$)



- ▶ $\psi^2 \propto$ Aufenthaltswahrscheinlichkeit für e^-
- ▶ bei $\lambda = 2a$ zwei Fälle unterscheidbar:
 - ① unten: günstig (COULOMB, Kompensation der Kern-Ladung durch e^-)
 $\mapsto E$ günstiger als im potentialfreien Fall
 - ② oben: ungünstig $\mapsto E$ höher als im potentialfreien Fall

Einleitung

Chemische
Bindung

Einleitung

1D Fall

2D Fall

3D Fall

d-Blockmetalle

Bindung +
Eigenschaften

Physikalische
Eigenschaften

Klassifizierung

① Polarisations-
Eigenschaften

Thermodynamik

Magnetische
Eigenschaften

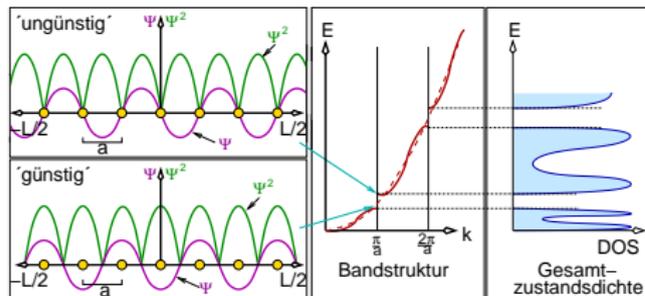
Mechanische
Eigenschaften

② Transport-
eigenschaften

Wärmeleit-
fähigkeit

Elektronische
Leitfähigkeit

Teilchen im Kasten: mit periodischem Potential der Rumpfe



- ▶ **Bandstruktur** (Plot $E \rightarrow k$)
 - ▶ gestrichelt = potentialfreie Parabel
 - ▶ durch \oplus Potentiale: Energie/Band-Lücken bei $\frac{\pi}{a}$, $\frac{2\pi}{a}$, ...
- ▶ **Zahl der e^- bei $k = \frac{\pi}{a}$??**
 - ▶ aus $k = \frac{\pi n}{L}$ folgt für die Zahl der Zustände bei k : $n = \frac{kL}{\pi}$
 - ▶ am reziproken Ort $k = \frac{\pi}{a}$ sind damit $n = \frac{\pi L}{\pi a} = \frac{L}{a}$ Zustände besetzt
 - ▶ bei 1 Atom/Gitterparameter a entspricht n damit der Gesamtzahl der Atome N (pro Atom 1 e^- -Paar)
- ▶ **mit konkretem Beispiel von oben**
 - ▶ z.B. $a = 100$ pm, $L = 700$ pm \mapsto 'Kiste' enthält 7 Atome (1 Atom/EZ)
 - ▶ $n = 7 \mapsto$ insgesamt 14 $e^- \mapsto 2e^-$ /AO

Einleitung

Chemische
Bindung

Einleitung

1D Fall

2D Fall

3D Fall

d-Blockmetalle

Bindung +
Eigenschaften

Physikalische
Eigenschaften

Klassifizierung

① Polarisations-
Eigenschaften

Thermodynamik

Magnetische
Eigenschaften

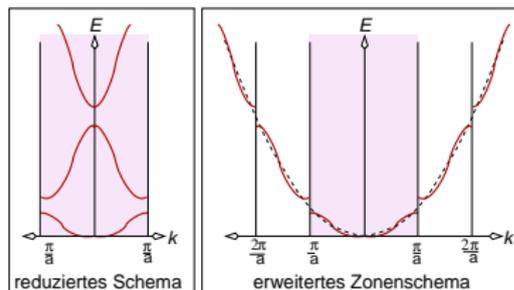
Mechanische
Eigenschaften

② Transport-
eigenschaften

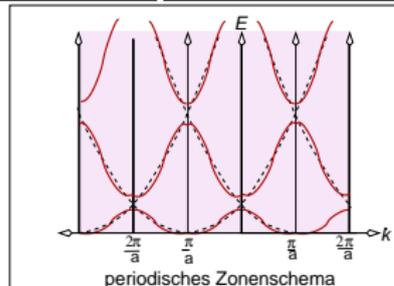
Wärmeleit-
fähigkeit

Elektronische
Leitfähigkeit

Darstellungen der Bandstruktur



- ▶ **erweitertes Zonenschema**
 - ▶ direkte Auftragung von E gegen k
- ▶ **reduziertes Schema**
 - ▶ in kleinste Einheit im reziproken Raum zurückgefaltet
 - ↳ 1. BRILLOUIN-Zone (BZ) = WIGNER-SEITZ-Zelle (s.u.)
 - ▶ jedes Band = $2 e^- / EZ$



- ▶ s.a. Applet 1D-Kristall (Falstad)



LÉON NICOLAS
BRILLOUIN
(1889-1969)¹

- ▶ **periodisches Zonenschema**
 - ▶ aneinandergesetzte reduzierte Schemata
 - ▶ nützlich für elektronische Transporteigenschaften (s.u.)

Einleitung

Chemische
Bindung

Einleitung

1D Fall

2D Fall

3D Fall

d -Blockmetalle

Bindung +
Eigenschaften

Physikalische
Eigenschaften

Klassifizierung

① Polarisations-
Eigenschaften

Thermodynamik

Magnetische
Eigenschaften

Mechanische
Eigenschaften

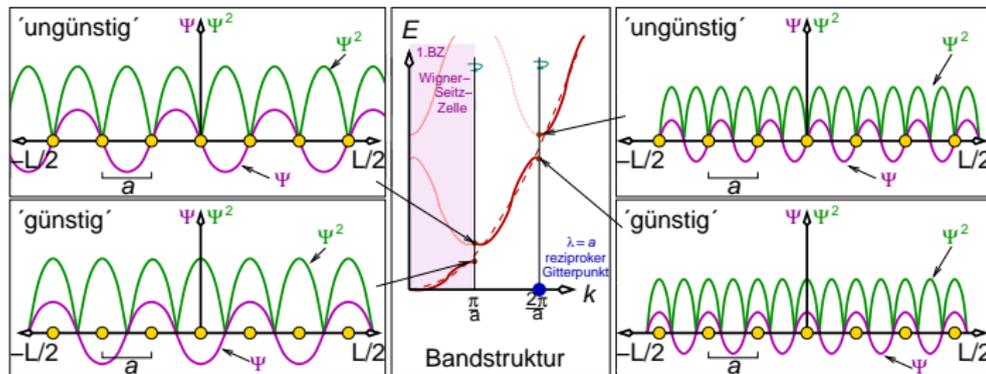
② Transport-
eigenschaften

Wärmeleit-
fähigkeit

Elektronische
Leitfähigkeit

¹Physics History Network, <https://history.aip.org>

Faltung, reziproke Gitterpunkte, 1. BRILLOUIN-ZONE



▶ reziproke Gitterpunkte

- ▶ bei $k = \frac{2\pi}{a}$ ist $\lambda = a \mapsto$ reziproker Gitterpunkt
- ▶ allgemein: an reziproken Gitterpunkten hat ψ die gleiche Translationsperiode wie das reale Gitter ($\lambda = na$)

▶ 1. BZ = WIGNER-SEITZ-ZELLE

- ▶ 'gefaltet' wird bei $k = \frac{\pi}{a}$ ($\lambda = \frac{a}{2}$, $2 e^-/\text{Atom}$)
- ▶ allgemein an der Mittelsenkrechten zwischen Γ und einem reziproken Gitterpunkt
- ▶ \mapsto 1. BZ = WIGNER-SEITZ-ZELLE des reziproken Gitters (s.u. für 2/3 D)

Einleitung

Chemische
Bindung

Einleitung

1D Fall

2D Fall

3D Fall

d-Blockmetalle

Bindung +
Eigenschaften

Physikalische
Eigenschaften

Klassifizierung

① Polarisations-
Eigenschaften

Thermodynamik

Magnetische
Eigenschaften

Mechanische
Eigenschaften

② Transport-
eigenschaften

Wärmeleit-
fähigkeit

Elektronische
Leitfähigkeit

① Einleitung

② Chemische Bindung in reinen Metallen: NFE-Ansatz

Einleitung

1-dimensionaler Fall: Erinnerung an PC-I/II

2-dimensionaler Fall

3-dimensionaler Fall: reale Metalle

Spezialfall *d*-Block-Metalle

③ Chemische Bindung ↔ Struktur ↔ Physikalische Eigenschaften

④ Physikalische Eigenschaften

Klassifizierung

① PolarisationsEigenschaften

Thermodynamik, spezifische Wärme c_e

Magnetische Eigenschaften

Mechanische Eigenschaften (s. Kapitel 11)

② Transporteigenschaften

Wärmeleitfähigkeit

Elektronische Leitfähigkeit

Einleitung

Chemische
Bindung

Einleitung

1D Fall

2D Fall

3D Fall

d-Blockmetalle

Bindung +
Eigenschaften

Physikalische
Eigenschaften

Klassifizierung

① Polarisations-
Eigenschaften

Thermodynamik

Magnetische
Eigenschaften

Mechanische
Eigenschaften

② Transport-
eigenschaften

Wärmeleit-
fähigkeit

Elektronische
Leitfähigkeit

- ▶ $E = f(k_x \text{ und } k_y)$, d.h. 2 Quantenzahlen
- ▶ $\vec{k} = \vec{g}$ spannt reziproke Fläche auf
- ▶ $E = f(k)$ noch in 3D darstellbar
- ▶ maximales E im k -Raum: FERMI-Linie (potentialfrei: Kreis)
- ▶ \vec{k} ist Vektor \mapsto Konstruktion reziproker Gitter
- ▶ 'Falten' analog 1D-Fall: $\vec{g} = \vec{K} + \vec{k}^n$ (n : Bandindex)

Applet stehende Wellen in 2D

Einleitung

Chemische
Bindung

Einleitung

1D Fall

2D Fall

3D Fall

d-Blockmetalle

Bindung +
Eigenschaften

Physikalische
Eigenschaften

Klassifizierung

① Polarisations-
Eigenschaften

Thermodynamik

Magnetische
Eigenschaften

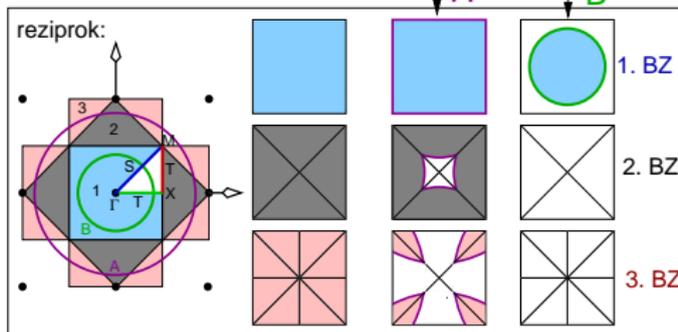
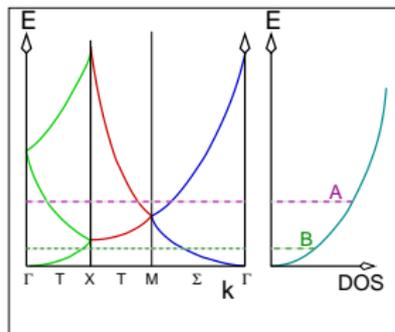
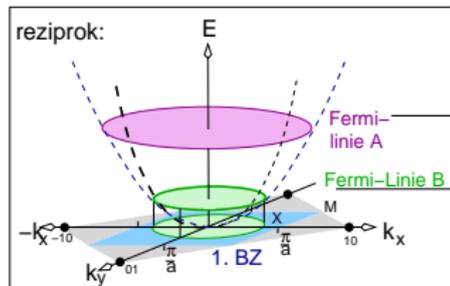
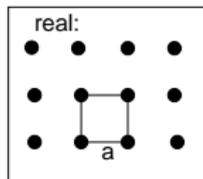
Mechanische
Eigenschaften

② Transport-
eigenschaften

Wärmeleit-
fähigkeit

Elektronische
Leitfähigkeit

Scquarium: Quadratische Anordnung von Kernen



Einleitung

Chemische
Bindung

Einleitung

1D Fall

2D Fall

3D Fall

d-Blockmetalle

Bindung +
Eigenschaften

Physikalische
Eigenschaften

Klassifizierung

Ⓢ Polarisations-
Eigenschaften

Thermodynamik

Magnetische
Eigenschaften

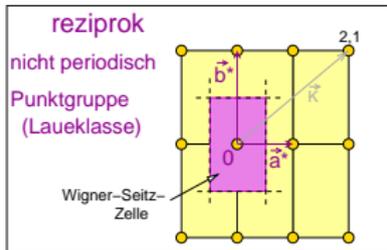
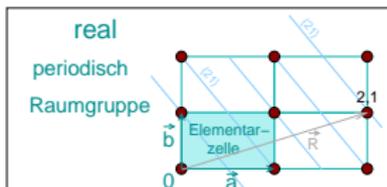
Mechanische
Eigenschaften

Ⓢ Transport-
eigenschaften

Wärmeleit-
fähigkeit

Elektronische
Leitfähigkeit

Definition(en) reziprokes Gitter



- ▶ Zu jedem realen (BRAVAIS-)Gitter mit den Gittervektoren
 - ▶ $\vec{R} = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c}$ (u, v, w : ganzzahlig)
- ▶ \mapsto reziprokes Gitter mit Gittervektoren:
 - ▶ $\vec{K} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$ (h, k, l : ganzzahlig)
- ▶ so dass gilt (! Definition 1 !)
 - ▶ $e^{i\vec{K}\vec{R}} = 1$ bzw. $\vec{K}\vec{R} = 2\pi n$
- ▶ ist erfüllt für (! Definition 2 !)
 - ▶ $\vec{a}\vec{a}^* = 1$ usw. und $\vec{a}\vec{b}^* = 0$ usw.
 - ▶ d.h. $\vec{a}^* \perp \vec{b}$ und \vec{c} usw.
 - ▶ bzw. exakt: $\vec{a}^* = \frac{2\pi}{V_{EZ}}(\vec{b} \times \vec{c})$ usw.
- ▶ Vorteil: Jede ebene Welle $\psi_{\vec{K}}(\vec{r}) = \psi_0 e^{i\vec{K}\vec{r}}$ ist gitterperiodisch, denn
 - ▶ $\psi_{\vec{K}}(\vec{r}) = \psi_{\vec{K}}(\vec{r} + \vec{R})$ (\equiv Periodizität)
 - ▶ $\psi_{\vec{K}}(\vec{r}) = \psi_0 e^{i\vec{K}\vec{r}} = \psi_0 e^{i\vec{K}(\vec{r} + \vec{R})} = \psi_0 e^{i\vec{K}\vec{r}} \underbrace{e^{i\vec{K}\vec{R}}}_{=1}$

Einleitung

Chemische
Bindung

Einleitung

1D Fall

2D Fall

3D Fall

d-Blockmetalle

Bindung +
Eigenschaften

Physikalische
Eigenschaften

Klassifizierung

① Polarisations-
Eigenschaften

Thermodynamik

Magnetische
Eigenschaften

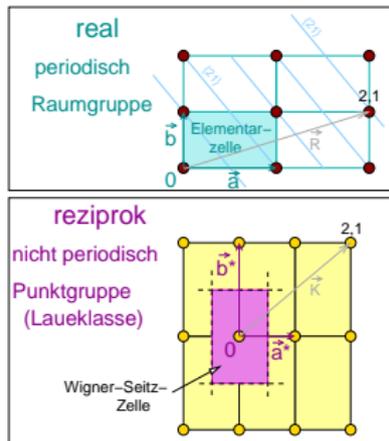
Mechanische
Eigenschaften

② Transport-
eigenschaften

Wärmeleit-
fähigkeit

Elektronische
Leitfähigkeit

weitere Eigenschaften des reziproken Gitters



- ▶ punktsymmetrisch (Laueklasse)
- ▶ Ursprung im Zentrum des reziproken Gitters (Γ -Punkt)
- ▶ 'Elementarzelle': WIGNER-SEITZ-Zelle (Polyeder mit den Mittelsenkrechten zwischen dem Ursprung und allen benachbarten Gitterpunkten als Flächen)
- ▶ enthält genau einen reziproken Gitterpunkt
- ▶ \equiv 1. BRILLOUIN-Zone
- ▶ für die Beugung:
 - ▶ der reziproke Gittervektor K_{hkl} steht senkrecht auf der Netzebenenschar $\{hkl\}$
 - ▶ das Skalarprodukt $\vec{K}\vec{r} = hx + ky + lz$ beschreibt den Abstand des Punktes \vec{x} von der Netzebenenschar \vec{h} (Phasendifferenz).

Einleitung

Chemische
Bindung

Einleitung

1D Fall

2D Fall

3D Fall

d-Blockmetalle

Bindung +
Eigenschaften

Physikalische
Eigenschaften

Klassifizierung

① Polarisations-
Eigenschaften

Thermodynamik

Magnetische
Eigenschaften

Mechanische
Eigenschaften

② Transport-
eigenschaften

Wärmeleit-
fähigkeit

Elektronische
Leitfähigkeit

① Einleitung

② Chemische Bindung in reinen Metallen: NFE-Ansatz

Einleitung

1-dimensionaler Fall: Erinnerung an PC-I/II

2-dimensionaler Fall

3-dimensionaler Fall: reale Metalle

Spezialfall *d*-Block-Metalle

③ Chemische Bindung ↔ Struktur ↔ Physikalische Eigenschaften

④ Physikalische Eigenschaften

Klassifizierung

① PolarisationsEigenschaften

Thermodynamik, spezifische Wärme c_e

Magnetische Eigenschaften

Mechanische Eigenschaften (s. Kapitel 11)

② Transporteigenschaften

Wärmeleitfähigkeit

Elektronische Leitfähigkeit

Einleitung

Chemische
Bindung

Einleitung

1D Fall

2D Fall

3D Fall

d-Blockmetalle

Bindung +
Eigenschaften

Physikalische
Eigenschaften

Klassifizierung

① Polarisations-
Eigenschaften

Thermodynamik

Magnetische
Eigenschaften

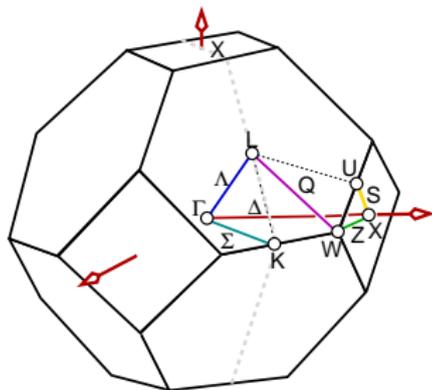
Mechanische
Eigenschaften

② Transport-
eigenschaften

Wärmeleit-
fähigkeit

Elektronische
Leitfähigkeit

- ▶ \vec{k} : 3 Komponenten \mapsto Vektoren im k -Raum mit Endpunkten $k_{x,y,z}$
- ▶ Plot $E \rightarrow \vec{g}$ würde 4D erfordern \mapsto nur 'Spaghetti'-Plots möglich
- ▶ k_F : FERMI-Fläche (Potentialfrei: Kugel)
- ▶ Konstruktion der 1. BZ analog 2D-Fall
- ▶ alle BZ parkettieren den reziproken Raum
- ▶ Benennung spezieller Punkte/Pfade \mapsto [Bilbao Crystallographic Server](#)
- ▶ !! eigene Benennungen im Umlauf
- ▶ Beispiel: 1. BZ des f.c.c.-Gitters



Einleitung

Chemische
Bindung

Einleitung

1D Fall

2D Fall

3D Fall

d-Blockmetalle

Bindung +
Eigenschaften

Physikalische
Eigenschaften

Klassifizierung

① Polarisations-
Eigenschaften

Thermodynamik

Magnetische
Eigenschaften

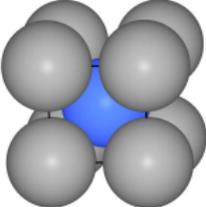
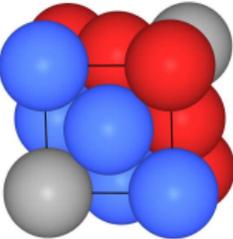
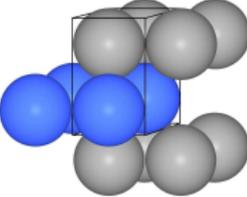
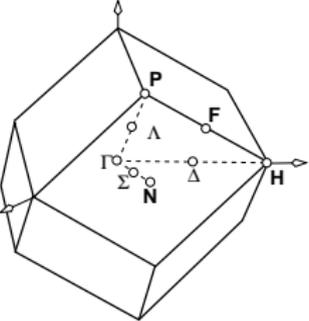
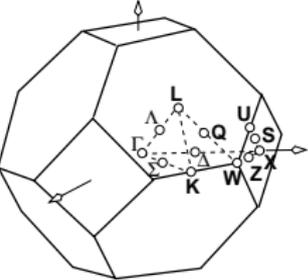
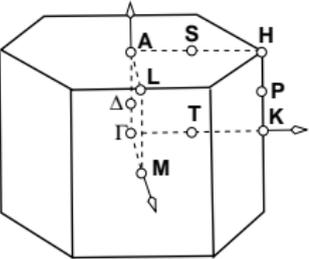
Mechanische
Eigenschaften

② Transport-
eigenschaften

Wärmeleit-
fähigkeit

Elektronische
Leitfähigkeit

BRILLOUIN-Zonen der drei Basis-Metallstrukturen

	b.c.c.	f.c.c.	h.c.p.
Name	W-Typ, A2	Cu-Typ, A1	Mg-Typ, A3
EZ			
1. BZ	 <p>Rhombendodekaeder</p>	 <p>gekapptes Oktaeder</p>	 <p>hexagonales Prisma</p>

alle BZ parkettieren den (reziproken) Raum

Einleitung

Chemische
Bindung

Einleitung

1D Fall

2D Fall

3D Fall

d-Blockmetalle

Bindung +
Eigenschaften

Physikalische
Eigenschaften

Klassifizierung

ⓐ Polarisations-
Eigenschaften

Thermodynamik

Magnetische
Eigenschaften

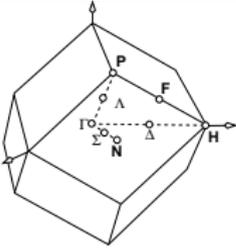
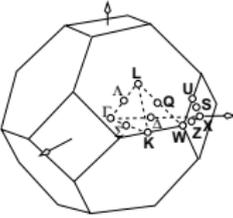
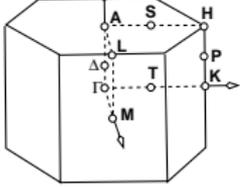
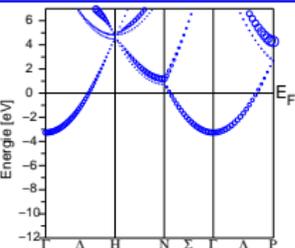
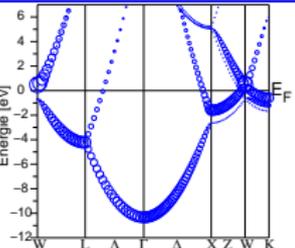
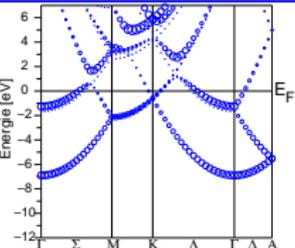
Mechanische
Eigenschaften

ⓑ Transport-
eigenschaften

Wärmeleit-
fähigkeit

Elektronische
Leitfähigkeit

Bandstrukturen für Metalle der drei Basis-Strukturen

	b.c.c.	f.c.c.	h.c.p.
Name	W-Typ, A2	Cu-Typ, A1	Mg-Typ, A3
1. BZ			
Beispiel	Na	Al	Mg
Bandstruktur			
Atome/pEZ	1 (1 v.e./EZ)	1 (3 v.e./EZ)	2 (4 v.e./EZ)

Einleitung

Chemische
Bindung

Einleitung

1D Fall

2D Fall

3D Fall

d-Blockmetalle

Bindung +
Eigenschaften

Physikalische
Eigenschaften

Klassifizierung

ⓐ Polarisations-
Eigenschaften

Thermodynamik

Magnetische
Eigenschaften

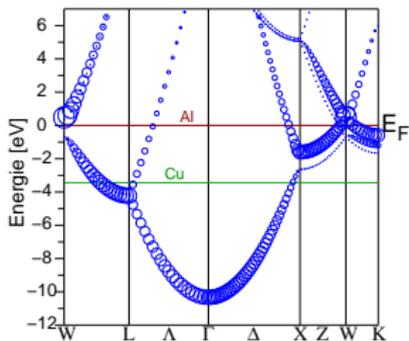
Mechanische
Eigenschaften

ⓑ Transport-
eigenschaften

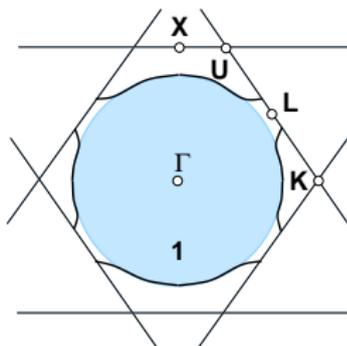
Wärmeleit-
fähigkeit

Elektronische
Leitfähigkeit

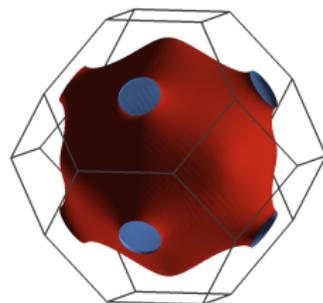
f.c.c.: Vergleich von Cu (1 v.e.) und Al (3 v.e.)



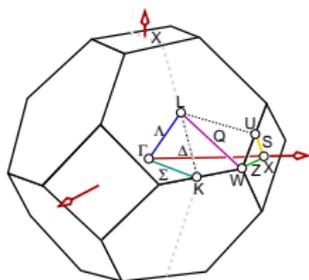
Al (+ E_F von Cu)



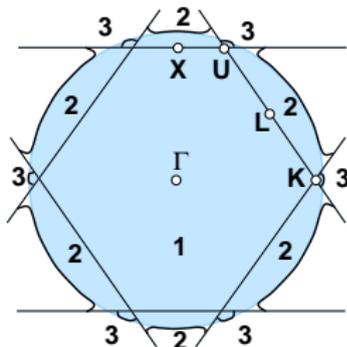
Kupfer: 1 v.e.



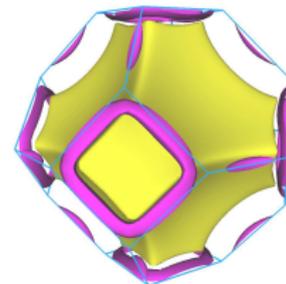
► Cu (vrml)



BRILLOUIN-Zone



Aluminium: 3 v.e.



► Al, 2. Band (vrml)

► Al, 3. Band (vrml)

FERMI-Flächen aller metallischen Elemente

Einleitung

Chemische
Bindung

Einleitung

1D Fall

2D Fall

3D Fall

d-Blockmetalle

Bindung +
Eigenschaften

Physikalische
Eigenschaften

Klassifizierung

ⓐ Polarisations-
Eigenschaften

Thermodynamik

Magnetische
Eigenschaften

Mechanische
Eigenschaften

ⓑ Transport-
eigenschaften

Wärmeleit-
fähigkeit

Elektronische
Leitfähigkeit

FERMI-Flächen für Metalle der drei Basis-Strukturen

	b.c.c.	f.c.c.	h.c.p.
Name	W-Typ, A2	Cu-Typ, A1	Mg-Typ, A3
Beispiel	Na	Cu	Mg
Bandstruktur			
FERMI-Fläche			<p>gelb/violett 2./3. Band</p>
v.e.	1 v.e./EZ	1 v.e./EZ	4 v.e./EZ

Einleitung

Chemische
Bindung

Einleitung

1D Fall

2D Fall

3D Fall

d-Blockmetalle

Bindung +
Eigenschaften

Physikalische
Eigenschaften

Klassifizierung

⊙ Polarisations-
Eigenschaften

Thermodynamik

Magnetische
Eigenschaften

Mechanische
Eigenschaften

⊙ Transport-
eigenschaften

Wärmeleit-
fähigkeit

Elektronische
Leitfähigkeit

Zustandsdichten (DOS) für Teilchen im 3D-Kasten (potentialfrei, ungefaltet, $\vec{k} = \vec{g}$)

- ▶ analog 1D-Fall ($k_n = \frac{2\pi}{L}n$) \mapsto 3D: zu jedem $\vec{k}_{x,y,z}$ gehört ein reziprokes Volumeninkrement $\Delta V^* = \left(\frac{2\pi}{L}\right)^3$
- ▶ Gesamtzahl erlaubter Niveaus (inkl. Spin) in einer Kugel mit Radius k und Volumen $V^* = \frac{4}{3}\pi k^3$:

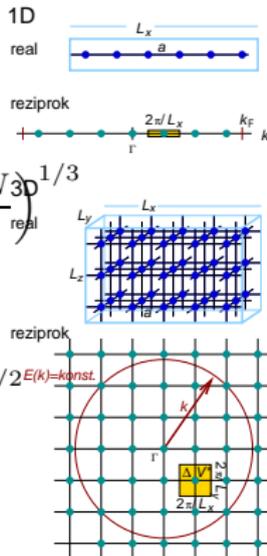
$$N = 2 \frac{V^*}{\Delta V^*} = 2 \frac{\frac{4}{3}\pi k^3}{\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3} = \frac{V}{3\pi^2} k^3 \text{ und damit } k = \left(\frac{3\pi^2 N}{V} \right)^{1/3}$$

- ▶ Einsetzen in $E = \frac{\hbar^2}{2m_e} k^2$ ergibt

$$E = \frac{\hbar^2}{2m_e} \left(\frac{3\pi^2 N}{V} \right)^{2/3} \text{ und damit } N = \frac{V}{3\pi^2} \left(\frac{2m_e E}{\hbar^2} \right)^{3/2} \quad E(k)=\text{konst.}$$

- ▶ die Gesamtzahl N der Zustände bis zur Energie E .
- ▶ Für die Zustandsdichte DOS ($D(E)$) folgt daraus:

$$D(E) = \frac{dN}{dE} = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m_e}{\hbar^2} \right)^{3/2} E^{1/2} \text{ bzw. allgemein: } D(E) \propto \sqrt{E}$$



Einleitung

Chemische
Bindung

Einleitung

1D Fall

2D Fall

3D Fall

d-Blockmetalle

Bindung +
Eigenschaften

Physikalische
Eigenschaften

Klassifizierung

① Polarisations-
Eigenschaften

Thermodynamik

Magnetische
Eigenschaften

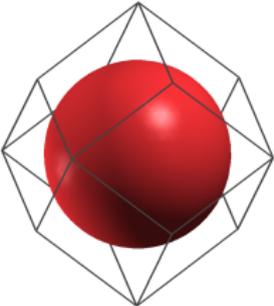
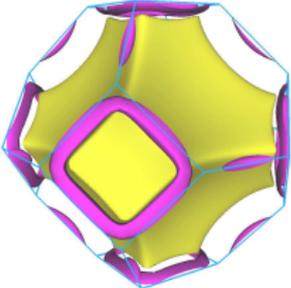
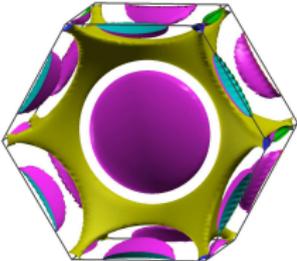
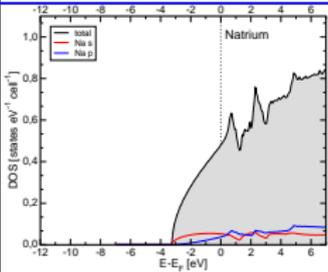
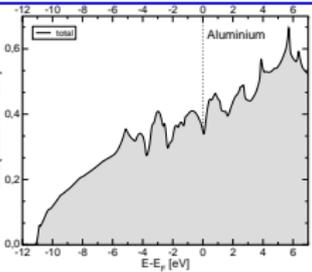
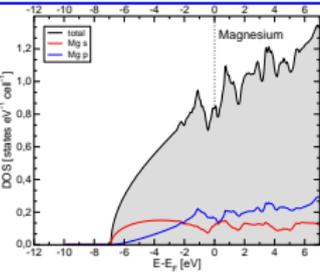
Mechanische
Eigenschaften

② Transport-
eigenschaften

Wärmeleit-
fähigkeit

Elektronische
Leitfähigkeit

DOS für Metalle der drei Basis-Strukturen

	b.c.c.	f.c.c.	h.c.p.
Name	W-Typ, A2	Cu-Typ, A1	Mg-Typ, A3
Beispiel	Na	Al	Mg
FERMI-Fläche			
DOS			

gelb/violett 2./3. Band

Einleitung

Chemische
Bindung

Einleitung

1D Fall

2D Fall

3D Fall

d-Blockmetalle

Bindung +
Eigenschaften

Physikalische
Eigenschaften

Klassifizierung

① Polarisations-
Eigenschaften

Thermodynamik

Magnetische
Eigenschaften

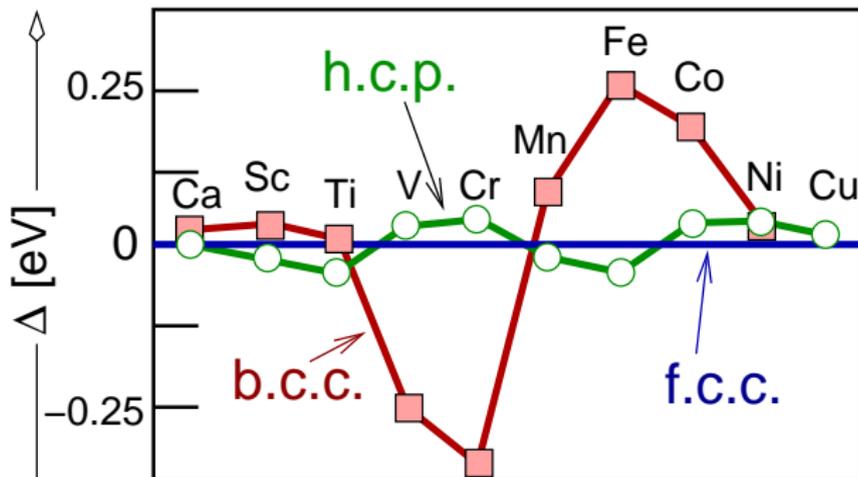
Mechanische
Eigenschaften

② Transport-
eigenschaften

Wärmeleit-
fähigkeit

Elektronische
Leitfähigkeit

Berechnete Gesamtenergien der Metallpackungen



(! die Kristallstrukturen der magnetischen Elemente Fe und Co werden hier nicht korrekt vorausgesagt!)

Einleitung

Chemische
Bindung

Einleitung

1D Fall

2D Fall

3D Fall

d-Blockmetalle

Bindung +
Eigenschaften

Physikalische
Eigenschaften

Klassifizierung

① Polarisations-
Eigenschaften

Thermodynamik

Magnetische
Eigenschaften

Mechanische
Eigenschaften

② Transport-
eigenschaften

Wärmeleit-
fähigkeit

Elektronische
Leitfähigkeit

① Einleitung

② Chemische Bindung in reinen Metallen: NFE-Ansatz

Einleitung

1-dimensionaler Fall: Erinnerung an PC-I/II

2-dimensionaler Fall

3-dimensionaler Fall: reale Metalle

Spezialfall *d*-Block-Metalle

③ Chemische Bindung ↔ Struktur ↔ Physikalische Eigenschaften

④ Physikalische Eigenschaften

Klassifizierung

① PolarisationsEigenschaften

Thermodynamik, spezifische Wärme c_e

Magnetische Eigenschaften

Mechanische Eigenschaften (s. Kapitel 11)

② Transporteigenschaften

Wärmeleitfähigkeit

Elektronische Leitfähigkeit

Einleitung

Chemische
Bindung

Einleitung

1D Fall

2D Fall

3D Fall

d-Blockmetalle

Bindung +
Eigenschaften

Physikalische
Eigenschaften

Klassifizierung

① Polarisations-
Eigenschaften

Thermodynamik

Magnetische
Eigenschaften

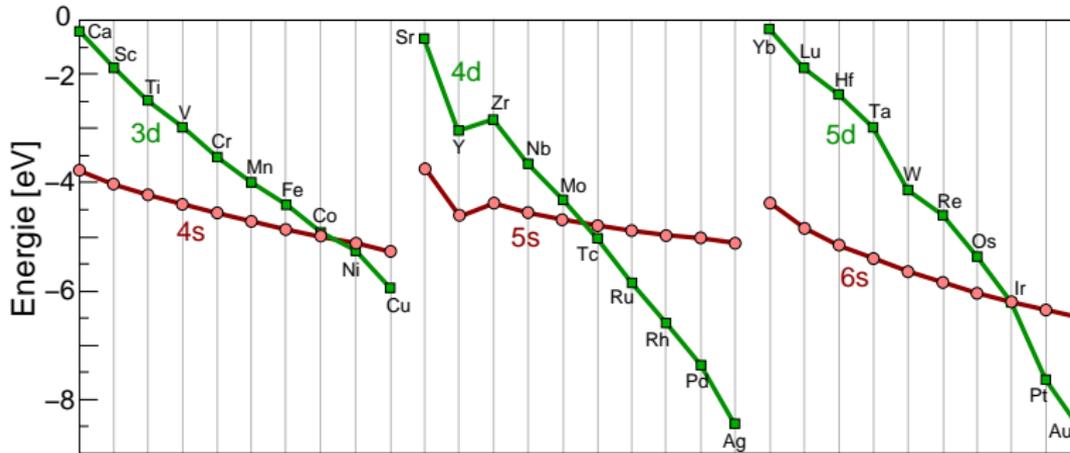
Mechanische
Eigenschaften

② Transport-
eigenschaften

Wärmeleit-
fähigkeit

Elektronische
Leitfähigkeit

E-Lage der $n s$ und der $n-1 d$ -Zustände in freien Atomen



- ▶ für freie (!) Atome, berechnet:
 - ▶ n d -Niveaus fallen mit Z (und kreuzen $n+1$ s -Zustände)
 - ▶ ΔE_{s-d} : -3 bis +4 eV
- ▶ in metallischen Feststoffen, berechnet:
 - ▶ für metallische Radien und chemische Bindung relevanter
 - ▶ \mapsto starke Unterschiede in Dispersion δE (und Lage!) der d -Niveaus
 - ▶ δE : 4 bis 10 eV
 - ▶ starke Variation der d - e^- -Beteiligung an der Bindung \downarrow

Einleitung

Chemische
Bindung

Einleitung

1D Fall

2D Fall

3D Fall

d -Blockmetalle

Bindung +
Eigenschaften

Physikalische
Eigenschaften

Klassifizierung

① Polarisations-
Eigenschaften

Thermodynamik

Magnetische
Eigenschaften

Mechanische
Eigenschaften

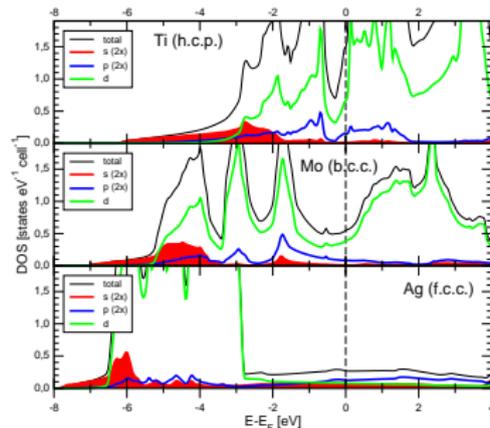
② Transport-
eigenschaften

Wärmeleit-
fähigkeit

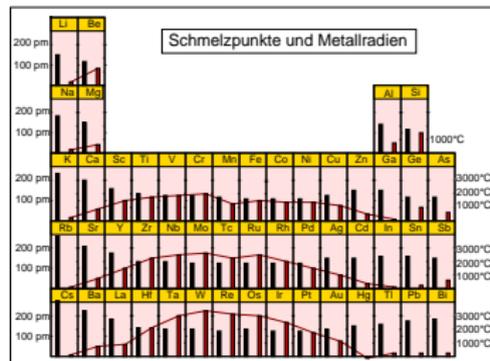
Elektronische
Leitfähigkeit

berechnete DOS typischer d -Metalle

- ▶ **frühe d -Metalle** (z.B. Ti, h.c.p.)
 - ▶ geringe Anteile Ti- d -artiger Bändern unter E_F
 - ▶ bereits deutlich bindenden Wechselwirkungen (Pseudo-Gap)
 - ▶ v.e.-Zahl = Gruppen-Nummer
 - ▶ mit Z ...
 - ... fallende Radien
 - ... steigende Schmelzpunkte (Sc: 1541 °C, Ti: 1668 °C)
- ▶ **mittlere d -Metalle** (z.B. Mo, b.c.c.)
 - ▶ d -Bänder sehr hoher Dispersion
 - ▶ stark bindende d - d -WW
 - ▶ hohe Gitterenergien, kleine Radien
 - ▶ hohe Schmelzpunkte (Cr: 1907 °C)
 - ▶ v.e.-Zahl = 6 (ideal $s^1 d^5$)
 - ▶ Mo: s - p - d -Mischung
- ▶ **späte d -Metalle** (z.B. Ag, f.c.c.)
 - ▶ d -Bänder mit kleiner Dispersion, vollständig unter E_F
 - ▶ keine d - d bindenden WW
 - ▶ mit Z ...
 - ... steigende Radien
 - ... fallende Schmelzpunkte (Cu: 1085 °C, Zn: 419.5 °C)



berechnete p/t-DOS von Ti, Mo und Ag



Metall-Radien und Schmelzpunkte

Einleitung

Chemische Bindung

Einleitung

1D Fall

2D Fall

3D Fall

d -Blockmetalle

Bindung + Eigenschaften

Physikalische Eigenschaften

Klassifizierung

① Polarisations-Eigenschaften

Thermodynamik

Magnetische Eigenschaften

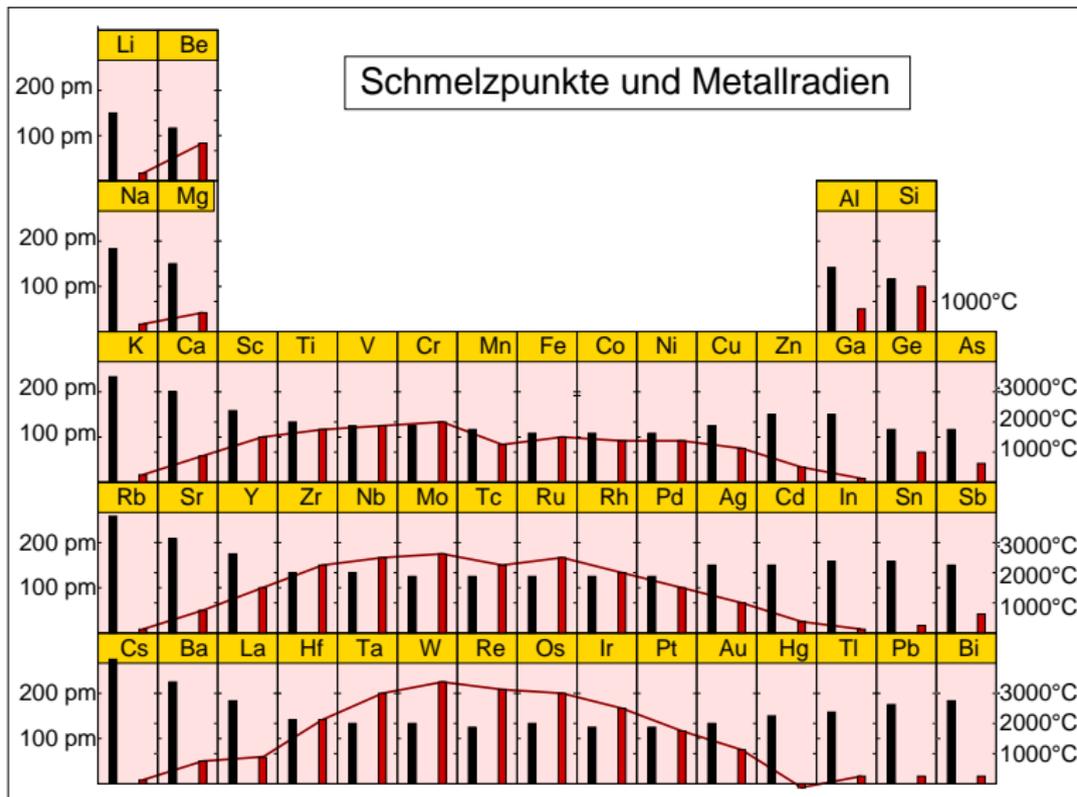
Mechanische Eigenschaften

② Transport-eigenschaften

Wärmeleitfähigkeit

Elektronische Leitfähigkeit

Metall-Radien und Schmelzpunkte



Einleitung

Chemische
Bindung

Einleitung

1D Fall

2D Fall

3D Fall

d-Blockmetalle

Bindung +
Eigenschaften

Physikalische
Eigenschaften

Klassifizierung

Ⓢ Polarisations-
Eigenschaften

Thermodynamik

Magnetische
Eigenschaften

Mechanische
Eigenschaften

Ⓢ Transport-
eigenschaften

Wärmeleit-
fähigkeit

Elektronische
Leitfähigkeit

① Einleitung

② Chemische Bindung in reinen Metallen: NFE-Ansatz

Einleitung

1-dimensionaler Fall: Erinnerung an PC-I/II

2-dimensionaler Fall

3-dimensionaler Fall: reale Metalle

Spezialfall *d*-Block-Metalle

③ Chemische Bindung ↔ Struktur ↔ Physikalische Eigenschaften

④ Physikalische Eigenschaften

Klassifizierung

① PolarisationsEigenschaften

Thermodynamik, spezifische Wärme c_e

Magnetische Eigenschaften

Mechanische Eigenschaften (s. Kapitel 11)

② Transporteigenschaften

Wärmeleitfähigkeit

Elektronische Leitfähigkeit

Einleitung

Chemische
Bindung

Einleitung

1D Fall

2D Fall

3D Fall

d-Blockmetalle

Bindung +
Eigenschaften

Physikalische
Eigenschaften

Klassifizierung

① Polarisations-
Eigenschaften

Thermodynamik

Magnetische
Eigenschaften

Mechanische
Eigenschaften

② Transport-
eigenschaften

Wärmeleit-
fähigkeit

Elektronische
Leitfähigkeit

Bandstrukturen von Metallen \mapsto Parameter für physikalische Eigenschaften

1 Bandstruktur

- ▶ breite Bänder hoher Dispersion
- ▶ große Bandsteigungen
- ▶ Bänder kreuzen E_F

2 Zahl der 'freien' VB-Elektronen (N)

- ▶ alle Elektronen des Valenzbands (Na: 1 v.e./Atom, Al: 3 v.e./Atom etc.)
- ▶ mit N steigende Gitterenergien

3 tDOS am FERMI-Niveau ($DOS(E_F)$)

- ▶ hohe tDOS bei E_F
- ▶ auch oberhalb E_F weitere unbesetzte Zustände durch:
 - teilbesetzte Bänder (Na, Li, K usw.)
 - überlappende Bänder (z.B. Be, Ca, die meisten TM usw.)
- ▶ viele physikalische Eigenschaften direkt abhängig von $DOS(E_F)$

4 FERMI-Fläche

- ▶ \approx Kugel
- ▶ bestimmt: Strukturwechsel, Leitfähigkeit, Supraleiter (Fermi-Surface-Nesting)

5 Absolutwert von E_F (E_F)

- ▶ bestimmt viele thermodynamische Eigenschaften (= 'chemisches Potential')

Einleitung

Chemische
Bindung

Einleitung

1D Fall

2D Fall

3D Fall

d-Blockmetalle

Bindung +
Eigenschaften

Physikalische
Eigenschaften

Klassifizierung

① Polarisations-
Eigenschaften

Thermodynamik

Magnetische
Eigenschaften

Mechanische
Eigenschaften

② Transport-
eigenschaften

Wärmeleit-
fähigkeit

Elektronische
Leitfähigkeit

Absolutwerte für E_F und abgeleitete Größen

▶ aus Absolutwert von E_F abgeleitete Größen:

▶ FERMI-Geschwindigkeit v_F nach $E_F = \frac{1}{2}mv_F^2$ (1)

▶ 'virtuelle' FERMI-Temperatur T_F nach $E_F = k_B T_F$ (2)

mit $k_B = \frac{R}{L} = 1.4 \cdot 10^{-23}$ J/K

▶ typische Werte dieser Größen in Metallen:

Metall	e^- -Konzentration [cm^{-3}]	k_F [m^{-1}]	FERMI-Geschwindigkeit [cm s^{-1}]	E_F [eV]	T_F [K]
Na	$2.65 \cdot 10^{22}$	$0.92 \cdot 10^{10}$	1.07	3.23	$3.75 \cdot 10^4$
Ca	$4.60 \cdot 10^{22}$	$1.11 \cdot 10^{10}$	1.28	4.68	$5.43 \cdot 10^4$
Cu	$8.45 \cdot 10^{22}$	$1.36 \cdot 10^{10}$	1.57	7.00	$8.12 \cdot 10^4$
Al	$18.06 \cdot 10^{22}$	$1.75 \cdot 10^{10}$	2.02	11.63	$13.49 \cdot 10^4$
Sn	$14.48 \cdot 10^{22}$	$1.62 \cdot 10^{10}$	1.88	10.03	$11.64 \cdot 10^4$

Einleitung

Chemische
Bindung

Einleitung

1D Fall

2D Fall

3D Fall

d-Blockmetalle

Bindung +
Eigenschaften

Physikalische
Eigenschaften

Klassifizierung

ⓐ Polarisations-
Eigenschaften

Thermodynamik

Magnetische
Eigenschaften

Mechanische
Eigenschaften

ⓑ Transport-
eigenschaften

Wärmeleit-
fähigkeit

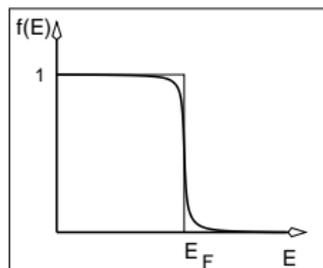
Elektronische
Leitfähigkeit

Einfluss der Temperatur

- ▶ e^- (= FERMIONEN) \mapsto folgen FERMI-DIRAC-Statistik*
- ▶ mit der Verteilungsfunktion:

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

- ▶ $f(E)$: Wahrscheinlichkeit, dass Niveau der Energie E (bei Temperatur T) besetzt ist
- ▶ da: $E_F \approx 10$ eV und $k_B T$ bei Raumtemperatur ≈ 0.025 eV
- ▶ \mapsto nur e^- nahe E_F können angeregt werden
- ▶ tieferliegende Zustände ohne Bedeutung für thermodynamische Eigenschaften
- ▶ FERMI-Fläche wichtig für viele Eigenschaften
 - ▶ grundsätzlich (bei Halbleitern): Bandlücken < 0.03 eV bei RT irrelevant



* dagegen Boltzmann: $\frac{N_1}{N_0} \propto e^{-\frac{\Delta E}{k_B T}}$

DOS bei $T \neq 0$ K (qualitativ)

- ▶ bei T -Erhöhung \mapsto nur wenige e^- im Bereich von $k_B T$ um E_F anregbar
 - ▶ $N =$ Zahl der e^- bei $E_F = k_B T_F$
 - ▶ $N_{na} =$ Zahl der e^- bei $E_{na} = k_B(T_F - T)$
- ▶ für die DOS freier Elektronen (FERMI-Gas) gilt

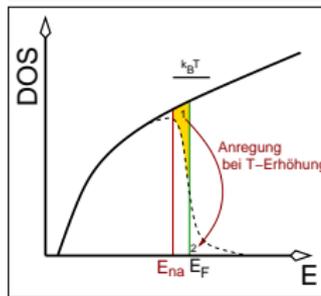
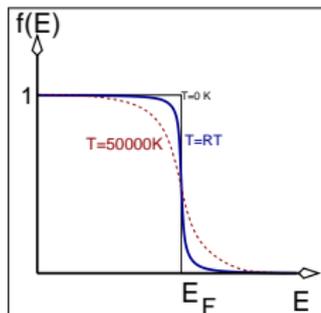
$$\text{DOS}(E_F) = \frac{3N}{2E_F} \quad (3)$$

- ▶ bei ungefähr gleichbleibender DOS bei E_F und $E_{na} \mapsto N \propto E$
- ▶ Verhältnis der Zahl angeregter (N_a) zur Gesamtzahl der e^- N bei der Energie E_F :

$$\frac{N_a}{N} = \frac{N - N_{na}}{N} = \frac{T_F - (T_F - T)}{T_F} = \frac{T}{T_F}$$

- ▶ also: Anteil angeregter e^- bei T : $\frac{T}{T_F}$

z.B. Al: $E_F = 11.63$ eV $\mapsto T_F = 134\,900$ K \mapsto bei RT nur 0.02 % aller e^- angeregt



① Einleitung

② Chemische Bindung in reinen Metallen: NFE-Ansatz

Einleitung

1-dimensionaler Fall: Erinnerung an PC-I/II

2-dimensionaler Fall

3-dimensionaler Fall: reale Metalle

Spezialfall *d*-Block-Metalle

③ Chemische Bindung ↔ Struktur ↔ Physikalische Eigenschaften

④ Physikalische Eigenschaften

Klassifizierung

① PolarisationsEigenschaften

Thermodynamik, spezifische Wärme c_e

Magnetische Eigenschaften

Mechanische Eigenschaften (s. Kapitel 11)

② Transporteigenschaften

Wärmeleitfähigkeit

Elektronische Leitfähigkeit

Einleitung

Chemische
Bindung

Einleitung

1D Fall

2D Fall

3D Fall

d-Blockmetalle

Bindung +
Eigenschaften

Physikalische
Eigenschaften

Klassifizierung

① Polarisations-
Eigenschaften

Thermodynamik

Magnetische
Eigenschaften

Mechanische
Eigenschaften

② Transport-
eigenschaften

Wärmeleit-
fähigkeit

Elektronische
Leitfähigkeit

Klassifizierung physikalischer Eigenschaften

Ursache: Änderung äußerer Parameter/Feldgröße (Zustandsvariable¹)

① Polarisations-Eigenschaften

- ▶ statischer Response, Gleichgewicht
- ▶ ∞ -hoher Transport-Widerstand
- ▶ \mapsto Änderung in einer Mengen/Zustandsgröße² (Wirkung)
- ▶ Beispiele:
 - direkt: \vec{B} -Feld ? Änderung der Magnetisierung \vec{M} ? \mapsto Magnetismus
 - indirekt: T -Änderung ? Änderung der Magnetisierung \vec{M} ? \mapsto pyromagnetischer Effekt

② Transport-Effekte

- ▶ dynamischer Response, Abweichung vom Gleichgewicht
- ▶ kein/geringer Transport-Widerstand
- ▶ \mapsto Fluß von Teilchen, Ladungsträgern, ... usw. (Wirkung)
- ▶ Beispiele:
 - direkt: \vec{E} -Feld ? Ladungstransport ? \mapsto Elektrodynamik
 - indirekt: \vec{E} -Feld ? Wärmeleitung ? \mapsto PELTIER-Effekt

¹Zustandsvariable: T , p , n , Magnetfeld \vec{H} , elektrische Feld \vec{E} , ...; ²Zustandsgrößen: V , ρ , innere Energie U , Enthalpie H , S , F , dielektrische Polarisation \vec{P} , Magnetisierung \vec{M} , ...

Einleitung

Chemische
Bindung

Einleitung

1D Fall

2D Fall

3D Fall

d -Blockmetalle

Bindung +
Eigenschaften

Physikalische
Eigenschaften

Klassifizierung

① Polarisations-
Eigenschaften

Thermodynamik

Magnetische
Eigenschaften

Mechanische
Eigenschaften

② Transport-
eigenschaften

Wärmeleit-
fähigkeit

Elektronische
Leitfähigkeit

① Einleitung

② Chemische Bindung in reinen Metallen: NFE-Ansatz

Einleitung

1-dimensionaler Fall: Erinnerung an PC-I/II

2-dimensionaler Fall

3-dimensionaler Fall: reale Metalle

Spezialfall *d*-Block-Metalle

③ Chemische Bindung ↔ Struktur ↔ Physikalische Eigenschaften

④ Physikalische Eigenschaften

Klassifizierung

① PolarisationsEigenschaften

Thermodynamik, spezifische Wärme c_e

Magnetische Eigenschaften

Mechanische Eigenschaften (s. Kapitel 11)

② Transporteigenschaften

Wärmeleitfähigkeit

Elektronische Leitfähigkeit

Einleitung

Chemische
Bindung

Einleitung

1D Fall

2D Fall

3D Fall

d-Blockmetalle

Bindung +
Eigenschaften

Physikalische
Eigenschaften

Klassifizierung

① Polarisations-
Eigenschaften

Thermodynamik

Magnetische
Eigenschaften

Mechanische
Eigenschaften

② Transport-
eigenschaften

Wärmeleit-
fähigkeit

Elektronische
Leitfähigkeit

① Polarisations-Eigenschaften: Prinzip

- ▶ statischer Response, hoher Transportwiderstand
- ▶ Änderung der Zustandsvariablen (Feldgröße X) \mapsto
- ▶ Änderung der Zustandsgröße/Materialeigenschaft (Mengengröße Y)
- ▶ allgemein:

$$\chi^{YX} = \frac{\delta Y}{\delta X} \text{ bzw. } \delta Y = \chi^{YX} \delta X$$

- ▶ Proportionalitäts'konstante' $\chi^{X,Y}$ (Suszeptibilität)
 - ▶ Material'konstante' für X/Y
bei linearem Zusammenhang (erfüllt bei kleiner, langsamer Änderung)
z.B. Mechanik: Spannung \leftrightarrow Dehnung: HOOK'sches Gesetz
 - ▶ je nach X/Y \mapsto unterschiedliche Namen
 - ▶ X/Y richtungsabhängig (Vektoren, Tensoren) \mapsto χ Tensoren höherer Stufe
- ▶ $\chi^{X,Y}$ häufig nicht 'konstant'
 - ▶ abhängig von Vorbehandlung des Materials (Hysterese) \mapsto ferroische Eigenschaften
 - ▶ frequenzabhängig (komplexe Größen), \mapsto optische Eigenschaften, Elektronik

¹Zustandsvariable: T, p, n , Magnetfeld \vec{H} , elektrische Feld \vec{E} , ...; ²Zustandsgrößen: V, ρ , innere Energie U , Enthalpie H, S, F , dielektrische Polarisation \vec{P} , Magnetisierung \vec{M}, \dots

Einleitung

Chemische
Bindung

Einleitung

1D Fall

2D Fall

3D Fall

 d -BlockmetalleBindung +
EigenschaftenPhysikalische
Eigenschaften

Klassifizierung

① Polarisations-
Eigenschaften

Thermodynamik

Magnetische
EigenschaftenMechanische
Eigenschaften② Transport-
eigenschaftenWärmeleit-
fähigkeitElektronische
Leitfähigkeit

Übersicht: Polarisations-Eigenschaften¹

Mengen größe Y ↓	Feldgröße X			
	Temperatur	elektrisches Feld	Magnetfeld	mechanische Spannung
Entropie S [J/m ² s]	Wärmekapazität $\chi^{ST} = c_p = \frac{\delta S}{\delta T} T$	elektrokalo- rischer Effekt $\chi_i^{SE} = \frac{\delta S}{\delta E}$	magnetokalo- rischer Effekt $\chi_i^{SH} = \frac{\delta S}{\delta H}$	$\chi_{i,j}^{S\sigma} = \frac{\delta S}{\delta \sigma}$
elektrische Pola- risation P_k [As/m ²]	pyroelektrischer Effekt $\chi_k^{PT} = \frac{\delta P}{\delta T}$	elektrische Suszepti- bilität $\chi_{i,k}^{PE} = \frac{\delta P}{\delta E}$	magnetoelektri- scher Effekt $\chi_{i,k}^{PH} = \frac{\delta P}{\delta H}$	piezoelektrischer Effekt $\chi_{i,j,k}^{P\sigma} = \frac{\delta P}{\delta \sigma}$ piezoelektrische Moduln
Magneti- sierung M_k [A/m]	pyromagnetischer Effekt $\chi_k^{MT} = \frac{\delta M}{\delta T}$	elektromagnetischer Effekt $\chi_{i,k}^{ME} = \frac{\delta M}{\delta E}$	magnetische Sus- zeptibilität $\chi_{i,k}^{MH} = \frac{\chi}{\mu} = \frac{\delta M}{\delta H}$	piezomagne- tischer Effekt $\chi_{i,j,k}^{M\sigma} = \frac{\delta P}{\delta \sigma}$ piezomagneti- sche Moduln
mecha- nische Deforma- tion $\epsilon_{k,l}$	thermische Aus- dehnung $\chi_{k,l}^{\epsilon T} = \alpha_{k,l} = \frac{\delta \epsilon}{\delta T}$	reziproker piezo- elektrischer Effekt (Elektrostriktion) $\chi_{i,k,l}^{\epsilon E} = \frac{\delta \epsilon}{\delta E}$	reziproker piezo- magnetischer Effekt $\chi_{i,k,l}^{\epsilon H} = \frac{\chi}{\mu} = \frac{\delta \epsilon}{\delta H}$	Spannungs- Dehnungs- Verhalten $\chi_{i,j,k,l}^{\epsilon \sigma} = \frac{\delta \epsilon}{\delta \sigma}$
	thermischer Ver- zerrungstensor	piezoelektrische Mo- duln	piezomagnetische Moduln	Elastizitäts-/ YOUNG-Moduln

Einleitung

Chemische
Bindung

Einleitung

1D Fall

2D Fall

3D Fall

d-Blockmetalle

Bindung +
Eigenschaften

Physikalische
Eigenschaften

Klassifizierung

① Polarisations-
Eigenschaften

Thermodynamik

Magnetische
Eigenschaften

Mechanische
Eigenschaften

② Transport-
eigenschaften

Wärmeleit-
fähigkeit

Elektronische
Leitfähigkeit

¹ thermodynamische Klassifizierung phänomenologischer Material'konstanten'

Diagonalelemente:

- ▶ direkte Eigenschaftsänderungen
- ▶ Linearität \mapsto einfacher 'Normalfall' der Physik

Nebendiagonalen:

- ▶ zunächst 'unerwartete' Sekundäreffekte
- ▶ für Anwendungen interessant
- ▶ Umwandlung von Energien
 - ▶ pyroelektrischer Effekt: Wärme \Rightarrow elektrische Spannung
 - ▶ piezoelektrischer Effekt: E -Feld \Rightarrow mechanische Deformation

Einleitung

Chemische
Bindung

Einleitung

1D Fall

2D Fall

3D Fall

d-Blockmetalle

Bindung +
Eigenschaften

Physikalische
Eigenschaften

Klassifizierung

① Polarisations-
Eigenschaften

Thermodynamik

Magnetische
Eigenschaften

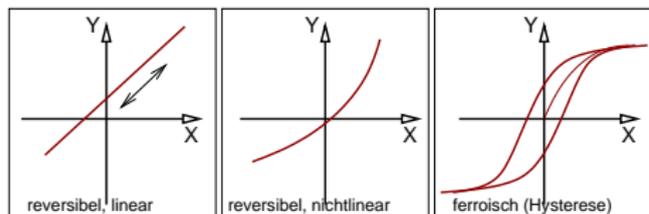
Mechanische
Eigenschaften

② Transport-
eigenschaften

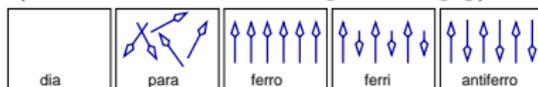
Wärmeleit-
fähigkeit

Elektronische
Leitfähigkeit

Abweichungen von der Linearität \mapsto Ferroische Eigenschaften



- ▶ praktisch interessant vor allem für Hauptdiagonale (direkte Effekte)
- ▶ nur für Spalten 2-4 (beide Größen richtungsabhängig)



- ▶ jeweils für elektrische, magnetische und mechanische Felder
 - ▶ **dia**: keine Polarisation möglich (M: diamagnetische Stoffe wie NaCl)
 - ▶ **para**: Polarisation möglich, aber nicht vorhanden
 - ...-elektrisch: alle Dipole statistisch verteilt
 - ...-magnetisch: alle Spins (Ionen) statistisch verteilt
 - Hochtemperaturform-Formen ($> T_{C,N}$) aller weiteren Ausrichtungen \downarrow
 - ▶ **ferro**: Polarisation vorhanden, umkehrbar, mit Hysterese
 - ▶ **antiferro**: durch Kopplung der Polarisationen gegensinnige Ausrichtung
 - keine resultierende Gesamtpolarisation, keine Hysterese
 - ▶ **ferri**: gegensinnige Ausrichtung, aber unterschiedlich große Polarisation

Einleitung

Chemische
Bindung

Einleitung

1D Fall

2D Fall

3D Fall

d-Blockmetalle

Bindung +
Eigenschaften

Physikalische
Eigenschaften

Klassifizierung

① Polarisations-
Eigenschaften

Thermodynamik

Magnetische
Eigenschaften

Mechanische
Eigenschaften

② Transport-
eigenschaften

Wärmeleit-
fähigkeit

Elektronische
Leitfähigkeit

① Einleitung

② Chemische Bindung in reinen Metallen: NFE-Ansatz

Einleitung

1-dimensionaler Fall: Erinnerung an PC-I/II

2-dimensionaler Fall

3-dimensionaler Fall: reale Metalle

Spezialfall *d*-Block-Metalle

③ Chemische Bindung ↔ Struktur ↔ Physikalische Eigenschaften

④ Physikalische Eigenschaften

Klassifizierung

① PolarisationsEigenschaften

Thermodynamik, spezifische Wärme c_e

Magnetische Eigenschaften

Mechanische Eigenschaften (s. Kapitel 11)

② Transporteigenschaften

Wärmeleitfähigkeit

Elektronische Leitfähigkeit

Einleitung

Chemische
Bindung

Einleitung

1D Fall

2D Fall

3D Fall

d-Blockmetalle

Bindung +
Eigenschaften

Physikalische
Eigenschaften

Klassifizierung

① Polarisations-
Eigenschaften

Thermodynamik

Magnetische
Eigenschaften

Mechanische
Eigenschaften

② Transport-
eigenschaften

Wärmeleit-
fähigkeit

Elektronische
Leitfähigkeit

Spezifische Wärme c_v der e^- in Metallen (c_e)

- ▶ c_v viel geringer als erwartet, da nicht alle e^- anregbar/beitragen (Dulong-Petit Regel: $c_{\text{mol}} = 24.9 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$ auch für e^- , unabhängig von T)
- ▶ jedes der anregbaren $N \frac{T}{T_F}$ Elektronen \mapsto thermische Energie $k_B T$

$$U \approx N \frac{T}{T_F} k_B T$$

- ▶ damit für die Wärmekapazität

$$c_e = \frac{\delta U}{\delta T} \approx N k_B \frac{T}{T_F}$$

- ▶ !! nur der Bruchteil $\frac{T}{T_F}$ aller e^- trägt zur spezifischen Wärme bei
- ▶ oder wegen $\text{DOS}(E_F) \propto \frac{N}{E_F} \propto \frac{N}{T_F}$ (3) mit $\text{DOS}(E_F)$ formuliert:

$$c_e \propto \text{DOS}(E_F) T$$

- ▶ **exakte Ableitung** (länglich) ergibt für freies Elektronengas:

$$c_e = \frac{\pi^2}{2} N k_B \frac{T}{T_F} \quad (4)$$

Einleitung

Chemische
Bindung

Einleitung

1D Fall

2D Fall

3D Fall

 d -BlockmetalleBindung +
EigenschaftenPhysikalische
Eigenschaften

Klassifizierung

① Polarisations-
Eigenschaften

Thermodynamik

Magnetische
EigenschaftenMechanische
Eigenschaften② Transport-
eigenschaftenWärmeleit-
fähigkeitElektronische
Leitfähigkeit

Spezifische Wärme: Experimentelles

- ▶ praktisch messbare* Materialkonstante: SOMMERFELD-Parameter γ (aus (4))

$$\gamma = \frac{c_e}{T} = \frac{\pi^2}{2} N k_B \frac{1}{T_F}$$

- ▶ daraus T_F und damit E_F bestimmbar
- ▶ für Ideal-Fall 'freies Elektronengas' $\mapsto \gamma_{\text{frei}} \propto m_e$
- ▶ für reale Metalle: Ermittlung einer 'effektiven thermischen Masse' m_{th}

$$\frac{\gamma_{exp}}{\gamma_{frei}} = \frac{m_{th}}{m_e}$$

- ▶ Werte für m_{th}
 - ▶ **normale Metalle**: nur geringe Abweichungen von m_e (in beide Richtungen)
 - ▶ **'schwere FERMIONEN'**: γ bis $1000 \times$ größer
z.B. $CeAl_3$, UBe_{13} , $CeCu_2Si_2$ (WW mit f -Elektronen)
hohe DOS (z.B. durch f -Bänder bei E_F)

* T -Abhängigkeit von c bei kleinem T ; Achsenabschnitt der Gerade $\frac{c}{T} = T^2$;
 $c = c_e + c_{\text{Gitter}} = \gamma T + \delta T^3$

Einleitung

Chemische
Bindung

Einleitung

1D Fall

2D Fall

3D Fall

d -Blockmetalle

Bindung +
Eigenschaften

Physikalische
Eigenschaften

Klassifizierung

① Polarisations-
Eigenschaften

Thermodynamik

Magnetische
Eigenschaften

Mechanische
Eigenschaften

② Transport-
eigenschaften

Wärmeleit-
fähigkeit

Elektronische
Leitfähigkeit

① Einleitung

② Chemische Bindung in reinen Metallen: NFE-Ansatz

Einleitung

1-dimensionaler Fall: Erinnerung an PC-I/II

2-dimensionaler Fall

3-dimensionaler Fall: reale Metalle

Spezialfall *d*-Block-Metalle

③ Chemische Bindung ↔ Struktur ↔ Physikalische Eigenschaften

④ Physikalische Eigenschaften

Klassifizierung

① PolarisationsEigenschaften

Thermodynamik, spezifische Wärme c_e

Magnetische Eigenschaften

Mechanische Eigenschaften (s. Kapitel 11)

② Transporteigenschaften

Wärmeleitfähigkeit

Elektronische Leitfähigkeit

Einleitung

Chemische
Bindung

Einleitung

1D Fall

2D Fall

3D Fall

d-Blockmetalle

Bindung +
Eigenschaften

Physikalische
Eigenschaften

Klassifizierung

① Polarisations-
Eigenschaften

Thermodynamik

Magnetische
Eigenschaften

Mechanische
Eigenschaften

② Transport-
eigenschaften

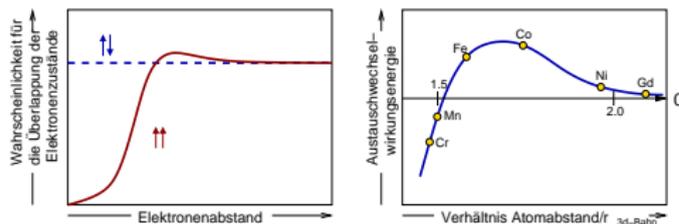
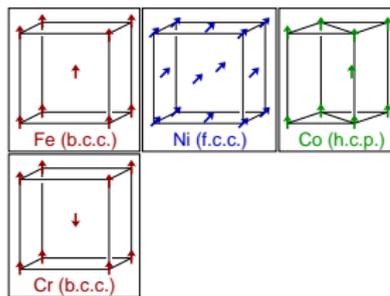
Wärmeleit-
fähigkeit

Elektronische
Leitfähigkeit

Magnetische Eigenschaften der reinen Metalle

3d-Metalle

- ▶ Fe, Co, Ni \mapsto ferromagnetisch, unterschiedliche Spinstruktur \Rightarrow
- ▶ Cr, Mn \mapsto bei niedrigen Temperaturen antiferromagnetisch
- ▶ übrige 3d-Metalle \mapsto PAULI-Paramagnete (kein kollektiver Magnetismus)
- ▶ vereinfachte Begründung:
 - ▶ Austauschwechselwirkung abhängig vom e^- -Abstand¹
 - ▶ Cr, Mn: kleine Atomabstände $\mapsto \uparrow\downarrow$
 - ▶ Fe, Co, Ni: größere Abstände $\mapsto \uparrow\uparrow$



Element/ Verb.	Struktur	$T_{C/N}$ [K]	FM	AFM
Fe	b.c.c.	1043	x	
Ni	f.c.c.	631	x	
Co	h.c.p.	1404	x	
Nd ₂ Fe ₁₄ B	Beigener	583	x	
SmCo ₅	CaCu ₅	998	x	
Mn	α -Mn	95		x
Cr	b.c.c.	313		x

Einleitung

Chemische
Bindung

Einleitung

1D Fall

2D Fall

3D Fall

d-Blockmetalle

Bindung +
Eigenschaften

Physikalische
Eigenschaften

Klassifizierung

① Polarisations-
Eigenschaften

Thermodynamik

Magnetische
Eigenschaften

Mechanische
Eigenschaften

② Transport-
eigenschaften

Wärmeleit-
fähigkeit

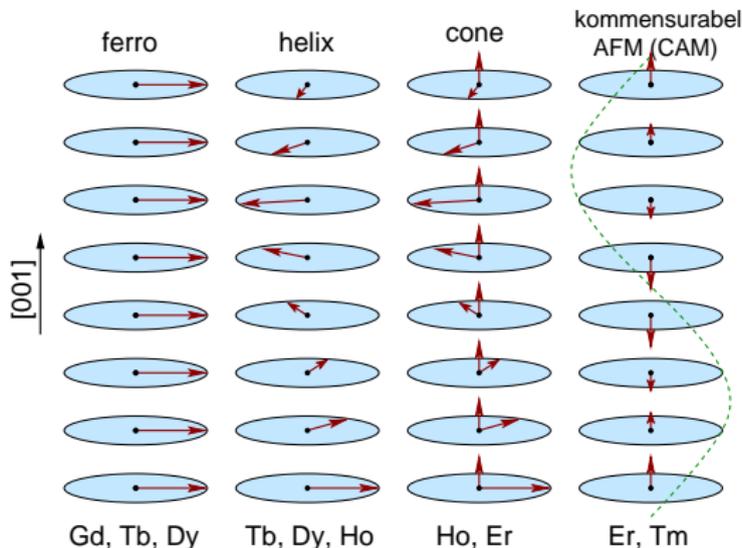
Elektronische
Leitfähigkeit

¹ bedingt durch e^- -Spin $s = \frac{1}{2}$ (PAULI-Prinzip bzw. HUND'sche Regel)

Magnetische Eigenschaften der reinen Metalle (Forts.)

Seltene Erden

- ▶ viele ungepaarte Spins \mapsto starker Paramagnetismus
- ▶ z.T. T -abhängig Wechsel des Magnetismus
- ▶ z.T. sehr komplexe magnetische Strukturen:



Einleitung

Chemische
Bindung

Einleitung

1D Fall

2D Fall

3D Fall

d -Blockmetalle

Bindung +
Eigenschaften

Physikalische
Eigenschaften

Klassifizierung

① Polarisations-
Eigenschaften

Thermodynamik

Magnetische
Eigenschaften

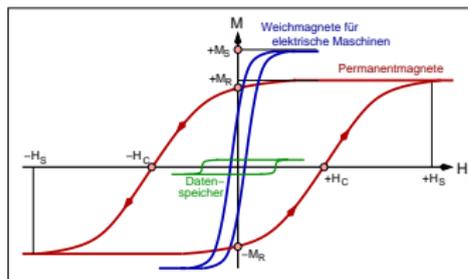
Mechanische
Eigenschaften

② Transport-
eigenschaften

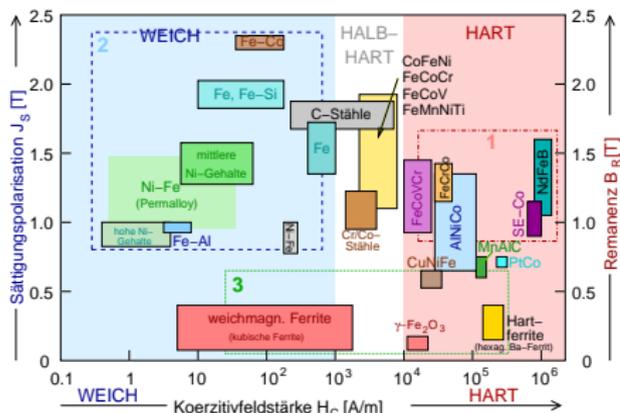
Wärmeleit-
fähigkeit

Elektronische
Leitfähigkeit

Magnetmaterialien: Übersicht und Anwendungen



Anwendung von Magnetmaterialien
(ideale Hysterese-Verläufe)



Übersicht Magnetmaterialien
(nach Anwendungsgebiet)

- ① Permanent/Hartmagnete (SmCo_5 , $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$)
- ② Weichmagnete für elektrische Maschinen (Fe, Fe+Ni etc.)
- ③ Datenspeicher (Co)

Einleitung

Chemische
Bindung

Einleitung

1D Fall

2D Fall

3D Fall

d-Blockmetalle

Bindung +
Eigenschaften

Physikalische
Eigenschaften

Klassifizierung

① Polarisations-
Eigenschaften

Thermodynamik

Magnetische
Eigenschaften

Mechanische
Eigenschaften

② Transport-
eigenschaften

Wärmeleit-
fähigkeit

Elektronische
Leitfähigkeit

① Einleitung

② Chemische Bindung in reinen Metallen: NFE-Ansatz

Einleitung

1-dimensionaler Fall: Erinnerung an PC-I/II

2-dimensionaler Fall

3-dimensionaler Fall: reale Metalle

Spezialfall *d*-Block-Metalle

③ Chemische Bindung ↔ Struktur ↔ Physikalische Eigenschaften

④ Physikalische Eigenschaften

Klassifizierung

① PolarisationsEigenschaften

Thermodynamik, spezifische Wärme c_e

Magnetische Eigenschaften

Mechanische Eigenschaften (s. Kapitel 11)

② Transporteigenschaften

Wärmeleitfähigkeit

Elektronische Leitfähigkeit

Einleitung

Chemische
Bindung

Einleitung

1D Fall

2D Fall

3D Fall

d-Blockmetalle

Bindung +
Eigenschaften

Physikalische
Eigenschaften

Klassifizierung

① Polarisations-
Eigenschaften

Thermodynamik

Magnetische
Eigenschaften

Mechanische
Eigenschaften

② Transport-
eigenschaften

Wärmeleit-
fähigkeit

Elektronische
Leitfähigkeit

- ▶ s. Kapitel 11:
- ▶ 'Intermetallische Phasen wichtiger metallischer Werkstoffe'

Einleitung

Chemische
Bindung

Einleitung

1D Fall

2D Fall

3D Fall

d-Blockmetalle

Bindung +
Eigenschaften

Physikalische
Eigenschaften

Klassifizierung

① Polarisations-
Eigenschaften

Thermodynamik

Magnetische
Eigenschaften

Mechanische
Eigenschaften

② Transport-
eigenschaften

Wärmeleit-
fähigkeit

Elektronische
Leitfähigkeit

① Einleitung

② Chemische Bindung in reinen Metallen: NFE-Ansatz

Einleitung

1-dimensionaler Fall: Erinnerung an PC-I/II

2-dimensionaler Fall

3-dimensionaler Fall: reale Metalle

Spezialfall *d*-Block-Metalle

③ Chemische Bindung ↔ Struktur ↔ Physikalische Eigenschaften

④ Physikalische Eigenschaften

Klassifizierung

① PolarisationsEigenschaften

Thermodynamik, spezifische Wärme c_e

Magnetische Eigenschaften

Mechanische Eigenschaften (s. Kapitel 11)

② Transporteigenschaften

Wärmeleitfähigkeit

Elektronische Leitfähigkeit

Einleitung

Chemische
Bindung

Einleitung

1D Fall

2D Fall

3D Fall

d-Blockmetalle

Bindung +
Eigenschaften

Physikalische
Eigenschaften

Klassifizierung

① Polarisations-
Eigenschaften

Thermodynamik

Magnetische
Eigenschaften

Mechanische
Eigenschaften

② Transport-
eigenschaften

Wärmeleit-
fähigkeit

Elektronische
Leitfähigkeit

Klassifizierung physikalischer Eigenschaften (Wdh.)

Ursache: Änderung äußerer Parameter/Feldgröße (Zustandsvariable¹)

① Polarisations-Eigenschaften ✓

- ▶ statischer Response, Gleichgewicht
- ▶ ∞ -hoher Transport-Widerstand
- ▶ \mapsto Änderung in einer Mengen/Zustandsgröße² (Wirkung)
- ▶ Beispiele:

direkt: \vec{B} -Feld ? Änderung der Magnetisierung \vec{M} ? \mapsto Magnetismus

indirekt: T -Änderung ? Änderung der Magnetisierung \vec{M} ? \mapsto
pyromagnetischer Effekt

② Transport-Effekte

- ▶ dynamischer Response, Abweichung vom Gleichgewicht
- ▶ kein/geringer Transport-Widerstand
- ▶ \mapsto Fluß von Teilchen, Ladungsträgern, ... usw. (Wirkung)
- ▶ Beispiele:

direkt: \vec{E} -Feld ? Ladungstransport ? \mapsto Elektrodynamik

indirekt: \vec{E} -Feld ? Wärmeleitung ? \mapsto PELTIER-Effekt

¹Zustandsvariable: T , p , n , Magnetfeld \vec{H} , elektrische Feld \vec{E} , ...; ²Zustandsgrößen: V , ρ , innere Energie U , Enthalpie H , S , F , dielektrische Polarisation \vec{P} , Magnetisierung \vec{M} , ...

Einleitung

Chemische
Bindung

Einleitung

1D Fall

2D Fall

3D Fall

d -Blockmetalle

Bindung +
Eigenschaften

Physikalische
Eigenschaften

Klassifizierung

① Polarisations-
Eigenschaften

Thermodynamik

Magnetische
Eigenschaften

Mechanische
Eigenschaften

② Transport-
eigenschaften

Wärmeleit-
fähigkeit

Elektronische
Leitfähigkeit

Übersicht wichtiger Transport-Effekte

	Gradient ∇X			
Fluß J_Y	∇T [K/m]	∇p [kg/m ² s ²]	∇N_v [m ⁻⁴]	$\nabla U, \vec{E}$ [V/m]
Wärme \dot{Q} [J/m ² s]	Wärmeleitung $\frac{dQ}{dt} = -\kappa A \frac{dT}{dx}$	mechanokalorischer Effekt	Diffusionswärme	PELTIER-Effekt bzw. 2. BENEDICKS-Effekt
Masse \dot{m} [kg/m ² s]	thermomechanischer Effekt	Massetransport $\frac{dm}{dt} = \frac{\text{konst.}}{\eta} \frac{dp}{dx}$ (Viskosität) HAGEN-POISEUILLE'sches Gesetz	Diffusionsdruck	
Teilchenzahl \dot{N} [m ⁻² s ⁻¹]	Thermodiffusion	Druckdiffusion	Diffusion $\frac{dN}{dt} = -DA \frac{dN}{dx}$ (Diffusionskoeffizient) 1. FICK'sches Gesetz	Elektrophorese
Ladung \dot{q} [A/m ²]	SEEBECK- bzw. 1. BENEDICKS-Effekt		Strömungsstrom	Elektrizitätsleitung $\frac{dq}{dt} = -\sigma A \frac{dU}{dx}$ (elektrische Leitfähigkeit) OHM'sches Gesetz

Einleitung

Chemische
Bindung

Einleitung

1D Fall

2D Fall

3D Fall

d-Blockmetalle

Bindung +
Eigenschaften

Physikalische
Eigenschaften

Klassifizierung

① Polarisations-
Eigenschaften

Thermodynamik

Magnetische
Eigenschaften

Mechanische
Eigenschaften

② Transport-
eigenschaften

Wärmeleit-
fähigkeit

Elektronische
Leitfähigkeit

① Einleitung

② Chemische Bindung in reinen Metallen: NFE-Ansatz

Einleitung

1-dimensionaler Fall: Erinnerung an PC-I/II

2-dimensionaler Fall

3-dimensionaler Fall: reale Metalle

Spezialfall *d*-Block-Metalle

③ Chemische Bindung ↔ Struktur ↔ Physikalische Eigenschaften

④ Physikalische Eigenschaften

Klassifizierung

① PolarisationsEigenschaften

Thermodynamik, spezifische Wärme c_e

Magnetische Eigenschaften

Mechanische Eigenschaften (s. Kapitel 11)

② Transporteigenschaften

Wärmeleitfähigkeit

Elektronische Leitfähigkeit

Einleitung

Chemische
Bindung

Einleitung

1D Fall

2D Fall

3D Fall

d-Blockmetalle

Bindung +
Eigenschaften

Physikalische
Eigenschaften

Klassifizierung

① Polarisations-
Eigenschaften

Thermodynamik

Magnetische
Eigenschaften

Mechanische
Eigenschaften

② Transport-
eigenschaften

Wärmeleit-
fähigkeit

Elektronische
Leitfähigkeit

Wärmeleitfähigkeit (Elektronenanteil κ_e)

- ▶ Wärmeleitung (Wärmestromdichte \mathbf{j}_Q in $[\frac{W}{m^2} = \frac{J}{sm^2}]$)

$$\mathbf{j}_Q = -\kappa \mathbf{grad}T \quad \text{bzw.} \quad \frac{dQ}{dt} = -\kappa A \frac{dT}{dx}$$

- ▶ aus kinetischer Gastheorie (PC-I) für den Elektronenanteil

$$\kappa_e = \frac{1}{3} c_e v l \quad (5)$$

- ▶ l : mittlere freie Weglänge (z.B. für reines Cu: 300 K: 30 nm; 4K: 3 mm)
- ▶ $v = v_F = \frac{l}{\tau}$: FERMI-Geschwindigkeit
- ▶ Einsetzen von (4) in (5):

$$\kappa_e = \frac{1}{3} \underbrace{\frac{\pi^2}{2} N k_B \frac{T}{T_F}}_{=c_e} v_F l$$

- ▶ mit $E_F = k_B T_F$ folgt

$$\kappa_e = \frac{\pi^2}{6} \frac{N k_B^2 T}{E_F} v_F l$$

- ▶ mit $E_F = \frac{1}{2} m_e v_F^2$ ergibt sich dann

$$\kappa_e = \frac{\pi^2}{3} \frac{N k_B^2 T}{m_e v_F^2} v_F l = \frac{\pi^2}{3} \frac{N k_B^2 T}{m_e v_F} l \quad (6)$$

Einleitung

Chemische
Bindung

Einleitung

1D Fall

2D Fall

3D Fall

d-Blockmetalle

Bindung +
EigenschaftenPhysikalische
Eigenschaften

Klassifizierung

① Polarisations-
Eigenschaften

Thermodynamik

Magnetische
EigenschaftenMechanische
Eigenschaften② Transport-
eigenschaftenWärmeleit-
fähigkeitElektronische
Leitfähigkeit

Wärmeleitfähigkeit κ_e (und Relation zu κ_{Gitter})

- ▶ aus (6) folgt mit $l = v_F \tau$ (τ : Stosszeit) für den elektronischen Anteil an der Wärmeleitfähigkeit von Metallen:

$$\kappa_e = \frac{\pi^2}{3} \frac{N k_B^2 T}{m_e} \tau \quad (7)$$

- ▶ !! alle $N e^-$ tragen zu κ_e bei !!
- ▶ oder wegen $\text{DOS}(E_F) \propto \frac{N}{E_F} \propto \frac{N}{m_e v_F^2}$ (3) mit der $\text{DOS}(E_F)$ formuliert:

$$\kappa_e \propto \text{DOS}(E_F) v_F^2 \tau T$$

- ▶ in **reinen Metallen**:
 - ▶ κ bei gewöhnlichen Temperaturen über Gitterschwingungen limitiert (τ und κ_e groß, κ_{Gitter} entscheidend)
- ▶ in **Legierungen**:
 - ▶ kleinere mittlere freie Weglänge
 - ▶ e^- - und Gitter-Anteil etwa vergleichbar (s. Thermoelektrika)

Einleitung

Chemische
Bindung

Einleitung

1D Fall

2D Fall

3D Fall

d-Blockmetalle

Bindung +
Eigenschaften

Physikalische
Eigenschaften

Klassifizierung

① Polarisations-
Eigenschaften

Thermodynamik

Magnetische
Eigenschaften

Mechanische
Eigenschaften

② Transport-
eigenschaften

Wärmeleit-
fähigkeit

Elektronische
Leitfähigkeit

Werte für die Wärmeleitfähigkeit κ

	κ [W/mK]	linearer therm. Ausdehnungs- koeffizient [$\text{K}^{-1}10^{-6}$]
W	178	4.5
Cu	398	16.5
Ag	428	19
Al	247	23.6
Konstantan*	22	
C (Diamant)	3320	
Ge	58.66	5.75
Glas	2	0.5

* 40 % Ni, 60 % Cu

Einleitung

Chemische
Bindung

Einleitung

1D Fall

2D Fall

3D Fall

d-Blockmetalle

Bindung +
Eigenschaften

Physikalische
Eigenschaften

Klassifizierung

① Polarisations-
Eigenschaften

Thermodynamik

Magnetische
Eigenschaften

Mechanische
Eigenschaften

② Transport-
eigenschaften

Wärmeleit-
fähigkeit

Elektronische
Leitfähigkeit

① Einleitung

② Chemische Bindung in reinen Metallen: NFE-Ansatz

Einleitung

1-dimensionaler Fall: Erinnerung an PC-I/II

2-dimensionaler Fall

3-dimensionaler Fall: reale Metalle

Spezialfall *d*-Block-Metalle

③ Chemische Bindung ↔ Struktur ↔ Physikalische Eigenschaften

④ Physikalische Eigenschaften

Klassifizierung

① PolarisationsEigenschaften

Thermodynamik, spezifische Wärme c_e

Magnetische Eigenschaften

Mechanische Eigenschaften (s. Kapitel 11)

② Transporteigenschaften

Wärmeleitfähigkeit

Elektronische Leitfähigkeit

Einleitung

Chemische
Bindung

Einleitung

1D Fall

2D Fall

3D Fall

d-Blockmetalle

Bindung +
Eigenschaften

Physikalische
Eigenschaften

Klassifizierung

① Polarisations-
Eigenschaften

Thermodynamik

Magnetische
Eigenschaften

Mechanische
Eigenschaften

② Transport-
eigenschaften

Wärmeleit-
fähigkeit

Elektronische
Leitfähigkeit

Elektronische Leitfähigkeit σ

- ▶ elektrische Leitfähigkeit (Ohm'sches Gesetz)

$$\mathbf{j}_q = -\sigma \mathbf{grad}U \quad \text{bzw.} \quad \frac{dq}{dt} = -\sigma A \frac{dU}{dx}$$

- ▶ mit

$$\sigma = Ne\mu$$

- ▶ und der Beweglichkeit $\mu = \frac{e\tau}{m_e}$ **Ableitung**

$$\sigma = \frac{Ne^2\tau}{m_e} \quad (8)$$

- ▶ ! alle Valenzelektronen N tragen zur Leitfähigkeit bei
- ▶ ! T -Abhängigkeit wird durch $\tau(T)$ (Stosszeit) bestimmt
- ▶ typische Werte für freie Weglängen l (hochreine Cu-Einkristalle):
 - ▶ 300 K: 30 nm
 - ▶ 4 K: 3 mm
- ▶ mit FERMI-Geschwindigkeiten v_F von (Cu bei 4 K) $1.56 \cdot 10^6$ m/s
- ▶ ergeben sich Stosszeiten τ von
 - ▶ 300 K: 10^{-15} s (Stöße der e^- mit Phononen)
 - ▶ 4 K: 10^{-9} s (Stöße mit Fremdatomen und Gitterfehlern)
- ▶ erklärt T -Abhängigkeit von σ bei Metallen (σ steigt beim Abkühlen)

Einleitung

Chemische
Bindung

Einleitung

1D Fall

2D Fall

3D Fall

d -Blockmetalle

Bindung +
Eigenschaften

Physikalische
Eigenschaften

Klassifizierung

① Polarisations-
Eigenschaften

Thermodynamik

Magnetische
Eigenschaften

Mechanische
Eigenschaften

② Transport-
eigenschaften

Wärmeleit-
fähigkeit

Elektronische
Leitfähigkeit

... zur Beweglichkeit μ der Leitungselektronen

- ▶ e^- bewegen sich thermisch in alle Richtungen bis sie nach einer freien Flugdauer τ durch einen Stoß abgelenkt werden:

$$\tau = \frac{l}{v}$$

- ▶ in einem elektrischen Feld E werden sie zusätzlich beschleunigt

$$\dot{v} = -\frac{eE}{m_e}$$

- ▶ bis zum nächsten Stoß nach der Zeit τ haben sie dann eine mittlere Driftgeschwindigkeit v_d von

$$v_d = -\frac{eE\tau}{m_e}$$

- ▶ da die Beweglichkeit μ als vom E -Feld unabhängige (auf E normierte) Geschwindigkeit v des Ladungstransportes definiert ist

$$\mu = \frac{v}{E}$$

- ▶ ist μ vom elektrischen Feld unabhängig:

$$\mu = -\frac{e\tau}{m_e}$$

- ▶ ←

Einleitung

Chemische
Bindung

Einleitung

1D Fall

2D Fall

3D Fall

 d -BlockmetalleBindung +
EigenschaftenPhysikalische
Eigenschaften

Klassifizierung

① Polarisations-
Eigenschaften

Thermodynamik

Magnetische
EigenschaftenMechanische
Eigenschaften② Transport-
eigenschaftenWärmeleit-
fähigkeitElektronische
Leitfähigkeit

Elektrische Leitfähigkeiten: einige Werte

	Band- lücke E_g	Ladungsträger- konzentration [e^-/cm^3]	e^- -Beweg- lichkeit μ [cm^2/Vs]	spezifische Leitfähigkeit σ [$\Omega^{-1}\text{m}^{-1}$]	T_c [K] (SL)	κ [W/mK]
K	0	$1.4 \cdot 10^{22}$		$15.9 \cdot 10^6$		
Na	0	$2.65 \cdot 10^{22}$		$23 \cdot 10^6$		
Cu	0	$9.3 \cdot 10^{22}$		$65 \cdot 10^6$		398
Al	0			$38 \cdot 10^6$		247
Hg	0			$4.4 \cdot 10^6$	4.2	
As	0	$2 \cdot 10^{20}$				
Sb	0	$5.5 \cdot 10^{19}$		2.8		
Bi	0	$2.88 \cdot 10^{17}$		1		
Si	1.17 (i)		1350	$4 \cdot 10^{-4}$		
Ge	0.744 (i)		3600	$2.2 \cdot 10^{-4}$		
Te	0.33 (d)					

Einleitung

Chemische
Bindung

Einleitung

1D Fall

2D Fall

3D Fall

d-Blockmetalle

Bindung +
Eigenschaften

Physikalische
Eigenschaften

Klassifizierung

① Polarisations-
Eigenschaften

Thermodynamik

Magnetische
Eigenschaften

Mechanische
Eigenschaften

② Transport-
eigenschaften

Wärmeleit-
fähigkeit

Elektronische
Leitfähigkeit

- ▶ für das Verhältnis von thermischer (κ_e , Gl. (7)) und der elektronischer (σ , Gl. (8)) Leitfähigkeit von Metallen folgt

$$\frac{\kappa_e}{\sigma} = \frac{\frac{\pi^2}{3} \frac{Nk_B^2 T}{m_e} \tau}{\frac{Ne^2 \tau}{m_e}} = \frac{\pi^2 k_B^2}{3e^2} T$$

- ▶ **WIEDEMANN-FRANZ'sches Gesetz**

Das Verhältnis von thermischer zu elektrischer Leitfähigkeit ist direkt proportional zur Temperatur.

Bei konstanter Temperatur sind Wärmeleitfähigkeit und elektrische Leitfähigkeit proportional zueinander.

Einleitung

Chemische
Bindung

Einleitung

1D Fall

2D Fall

3D Fall

d-Blockmetalle

Bindung +
Eigenschaften

Physikalische
Eigenschaften

Klassifizierung

① Polarisations-
Eigenschaften

Thermodynamik

Magnetische
Eigenschaften

Mechanische
Eigenschaften

② Transport-
eigenschaften

Wärmeleit-
fähigkeit

Elektronische
Leitfähigkeit

Supraleitfähigkeit bei metallischen Elementen

Li	Be											B	C	N	O	F	Ne		
	0.026																		
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar		
		Ti												1.140					
		0.39												105					
		100																	
		Sprungtemperatur [K]																	
		kritisches Magnetfeld [Gauss]																	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr		
			0.39	5.38							0.875	1.091							
			100	1420							53	51							
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe		
			0.546	9.50	0.92	7.77	0.51	0.0003			0.56	3.4035	3.722						
			47	1980	95	1410	70	0.049			30	293	309						
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn		
		6.00	0.12	4.483	0.012	1.4	0.655	0.14			4.153	2.39	7.193						
		1100		830	1.07	198	65	19			412	171	803						
Fr	Ra	Ac	Ce	Pr	Nd					Yb	Lu								
											0.1								
			Th	Pa	U														
			1.368	1.4															
			1.62																

keine Supraleiter
 Supraleiter unter Druck

- ▶ 1913 bei elementarem Hg entdeckt
- ▶ Zweiband-Theorie: Kreuzung flacher und steiler Bänder bei E_F
- ▶ 'FERMI-Surface-Nesting'
- ▶ Bandstrukturen/Fermiflächen dazu bei Metallen/SL-Legierungen

Einleitung

Chemische
Bindung

Einleitung

1D Fall

2D Fall

3D Fall

d-Blockmetalle

Bindung +
Eigenschaften

Physikalische
Eigenschaften

Klassifizierung

① Polarisations-
Eigenschaften

Thermodynamik

Magnetische
Eigenschaften

Mechanische
Eigenschaften

② Transport-
eigenschaften

Wärmeleit-
fähigkeit

Elektronische
Leitfähigkeit