

5.4.2 Was man wissen muss

- Begriffe wie **System**, Ensemble – mindestens die drei Beispiele (Gas, Kristall-Atome; Kristall-Elektronen) sollte man nachvollziehen können.
- Den Begriff des **thermodynamischen Gleichgewichts**.
 - Einmal qualitativ (nichts ändert sich mehr, es können keine Ströme vorliegen,...)
 - Einmal quantitativ: System ist im absoluten Minimum der freien Energie $G = U - TS$.
- **Gleichverteilungssatz**: $U_{\text{Freiheitsgrad}} = \frac{1}{2} k_B T$ pro Freiheitsgrad – unabhängig von der Art des Freiheitsgrades (Translation, Rotation, Schwingung).
 - Ungefähre Vorstellung, was $f = \text{Freiheitsgradanzahl}$ bedeutet (Beispiel Gasmolekül oder Kristallatom).
 - Konkrete Vorstellung, was **innere Energie U** bedeutet.
 - Definition der **Temperatur T** anhand von $U_{\text{Teilchen}} = \frac{1}{2} f k_B T$ (mittlere innere Energie pro Teilchen).
- **1. Hauptsatz** = Energieerhaltungssatz ("es gibt kein Perpetuum mobile").
 - Standardformulierung $\Delta U = Q - W$ ist Bilanzgleichung (Änderung "Energiekontostand" = Differenz "Wärme rein minus Arbeit raus").
 - 1. Hauptsatz regelt **nicht**, welcher **Mikrozustand** wirklich vorliegt.
 - Gefühl für **Makro**- und **Mikrozustände**: Beispiel n Leerstellen (Index $V = \text{"vacancy"}$) in N -Atom-Kristall. **Makrozustand** = Wertepaar n, N oder $c_V = n/N$. **Mikrozustand** = jede konkrete Anordnung mit c_V (Leerstelle Nr. 1 auf Platz 17, ...).
- Begriff der **Entropie** als Maß der **Unordnung** mit Definitionsgleichung

$$S_i = k_B \cdot \ln p_i$$

- Dabei ist p_i = Zahl der Mikrozustände zum selben Makrozustand i . Im Zweifel Leerstellenbeispiel anschauen.
- Zum Rechnen braucht man **Stirlingformel** $\ln x! \approx x \cdot \ln x$.
- Begriff der **freien Energie** $G = U - TS$ und das zugehörige **Minimumprinzip** für Gleichgewicht (muss sitzen!)
 - Beispiel der steigenden Leerstellenkonzentration mit T und Beispiel "**Schmelzen**" muss (qualitativ) gekonnt werden.
- Formulierungen des **2. Hauptsatzes** sollte man der Spur nach kennen:
 - - Im thermodynamischen Gleichgewicht hat ein System eine möglichst große Entropie.
 - Die Entropie eines abgeschlossenen Systems wird nie von alleine kleiner.
 - $dG \leq 0$ für "selbstablaufende" Prozesse.
 - (Es gibt kein Perpetuum Mobile der 2. Art.)
- Die Berechnung der Leerstellenkonzentration als **Beispiel** für den Umgang mit 2. Hauptsatz, Entropieformel und freier Energie - mit der offensichtlichen Übertragbarkeit auf alles mögliche (Zwischengitteratome, Fremdatome, ...).
- Die Abstraktion von **System** = irgendwie gegebenes **Energieschema** ist essentiell.
- "Irgendwie" gegebenes Energieschema heißt:
 - Mein System hat auf einer Energieskala bei der Energie E [genauer: im Energieintervall $(E, E + \Delta E)$] eine definierte Anzahl (genauer Dichte $D = \text{Zahl pro cm}^3$) an Plätzen für die Teilchen des Systems.
 - Damit kommt man zum Schlüsselbegriff der **Zustandsdichte** $D(E) = \Delta n / \Delta E = dN/dE$. Das ist immer eine sinnvolle Größe, da selbst in rein quantenmechanischen Systemen, in denen die Energieniveaus diskret sind, diese für **große** Systeme (z. B. sichtbarer Kristall) immer so dicht zusammenliegen, dass sie als Kontinuum beschrieben werden können.
 - In diesem Zusammenhang **unbedingt** die **Entstehung der Energiebänder** aus den diskreten Niveaus der Atome rekapitulieren und verinnerlichen.
- Die zentrale Beziehung ist:

$$\begin{aligned}
 & \text{Zustandsdichte } \mathbf{mal} \\
 n(E) &= \text{Wahrscheinlichkeit der Besetzung } \mathbf{mal} \\
 & \text{Energieintervall} \\
 \\
 & = D(E) \cdot w(E) \cdot \Delta E
 \end{aligned}$$

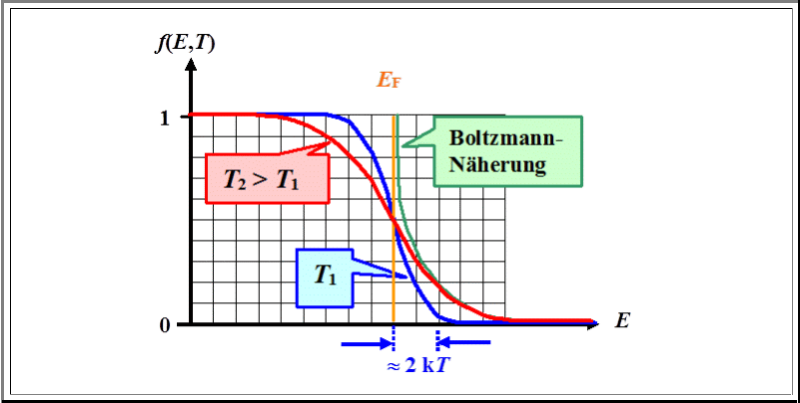
Was man unbedingt wissen muss: $w(E)$ heißt **Verteilungsfunktion**; es gibt genau zwei Verteilungsfunktionen für **alles** in diesem Universum:

- Die **Bose-Einstein**-Verteilungsfunktion für **Bosonen**.
- Die **Fermi-Dirac**-Verteilungsfunktion für **Fermionen**.

Das **ist** so, da sich wg. des **Pauli-Prinzips** Fermionen ganz anders auf vorhandene Plätze verteilen als Bosonen. Im Zweifel überlegen, was bei **T = 0 K** passieren würde.

Wichtig ist zu verstehen, dass beide Verteilungsfunktionen für große Energien (d. h. Energien mehrere $k_B T$ oberhalb der des Grundniveaus bzw. der Fermienergie) durch die klassische **Boltzmannverteilung** $N(E)/N(E_0) = \exp[-\Delta E/(k_B T)]$ angenähert werden können.

Dieses Bild zur **Fermiverteilung** muß man verinnerlicht haben:



Die wesentlichen Eigenschaften der **Fermiverteilung** $f(E; E_F, T)$ muß man verstanden und verinnerlicht haben: Kurvenform als Funktion der Temperatur, Größe des Aufweichungsintervalls, Fermienergie E_F aus $f(E = E_F) = 1/2$, Wahrscheinlichkeit für Nichtbesetzung = $1 - f(E; E_F, T)$.

Zahlen und Formeln

Unbedingt erforderlich:

Anmerkung: In der Regel reichen "Zehner"-Zahlen. Genauere Werte sind in Klammern gegeben.

Zahlen neu			
Größe		Zehnerwert	Besserer Wert
Avogadrokonstante	≈	10 ²⁴ mol ⁻¹	6 · 10 ²³ mol ⁻¹

Zahlen alt

Größe		Zehnerwert	Besserer Wert
Bildungs- und Wanderungsenergie Leerstelle	≈	1 eV	ca. (0,5 . . . 5) eV
$(k_B T)_{RT}$	≈	1/40 eV = 0,025 eV	
Typische Gitterkonstante a	≈	1 Å = 0,1 nm	2 Å . . . 5 Å
Größe eines Atoms (Durchmesser)	≈	1 Å = 0,1 nm	1 Å . . . 3 Å
Photonenenergie (sichtbares) Licht	≈	1 eV	(1,6 . . . 3,3) eV
Schwingungsfrequenz Atome im Kristall	≈	10^{13} Hz	

Formeln neu

Entropie S	$S_j = k_B \cdot \ln p_j$
Freie Energie G	$G = U - TS$
Stirling-Formel	$\ln x! \approx x \cdot \ln x$
Dichte Teilchen bei E ($w(E)$: Besetzungswahrscheinlichkeit)	$n(E) = D(E) \cdot w(E) \cdot dE$
Boltzmann-Näherung an Fermiverteilung $f(E)$ für $E - E_F \gg k_B T$	$f(E) \approx \exp\left(-\frac{E - E_F}{k_B T}\right)$
Innere Energie pro Freiheitsgrad (Gleichverteilungssatz; einzelnes Teilchen)	$U_{\text{Freiheitsgrad}} = \frac{1}{2} k_B T$

Formeln alt	
Boltzmannfaktor (Wahrscheinlichkeit für E)	$\exp[-E/(k_B T)]$
Boltzmannverteilung (E_0 : Grundzustandsenergie)	$\frac{n(E)}{n(E_0)} = \exp\left(-\frac{E - E_0}{k_B T}\right)$
Leerstellenkonzentration (E_V^F : Bildungsenergie)	$c_V = \exp[-E_V^F/(k_B T)]$
Sprungrate r atomarer Defekte (E^M : Wanderungsenergie)	$r = v_0 \cdot \exp[-E^M/(k_B T)]$
Diffusionsstromdichte j_{Diff} (Vektor!)	$j_{\text{Diff}} = -D \nabla n$
Diffusionslänge L	$L = (D\tau)^{1/2}$
Coulombpotential	$U_{\text{Cou}} = \frac{e^2}{4\pi \cdot \epsilon_0 \cdot r}$
Beziehung Kraft $\underline{F}(r)$ — Potential $U(r)$	$\underline{F}(r) = -\nabla U(r)$
Mech. Spannung σ, Dehnung ϵ, E-Modul E	$\sigma = \frac{F}{A}$ $\epsilon = \frac{l(\sigma) - l_0}{l_0}$ $E = \frac{d\sigma}{d\epsilon}$
Mittlere thermische Energie eines klassischen Teilchens (innere Energie; Def. der Temperatur)	$U_{\text{Teilchen}} = \frac{1}{2} f k_B T$ (f : Anzahl der Freiheitsgrade)

Thermische Energie
(Größenordnung von U_{Teilchen})

$$E_{\text{therm}} = k_B T$$
$$(U_{\text{Teilchen}} \approx k_B T)$$