



Physik der Kondensierten Materie 1

**Rudolf Gross
WS 2020/2021
Teil 15**

Vorlesungsstunde: 22.12.2020

- **Thermische Ausdehnung:**

Ursache: **Anharmonizität** des Gitterpotenzials $U = U_0 + au^2 - bu^3 - cu^4$

mittlere Auslenkung der Gitteratome $\langle u \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} du u e^{-U(u)/k_B T}}{\int_{-\infty}^{\infty} du e^{-U(u)/k_B T}}$

$$e^{-\beta U(u)} = e^{-\beta a u^2} e^{\beta(bu^3 + cu^4)} \approx e^{-\beta a u^2} (1 + \beta b u^3 + \beta c u^4)$$

$$\alpha_L \equiv \left. \frac{1}{L} \frac{\partial L}{\partial T} \right|_p \quad (\text{Längenausdehnung})$$

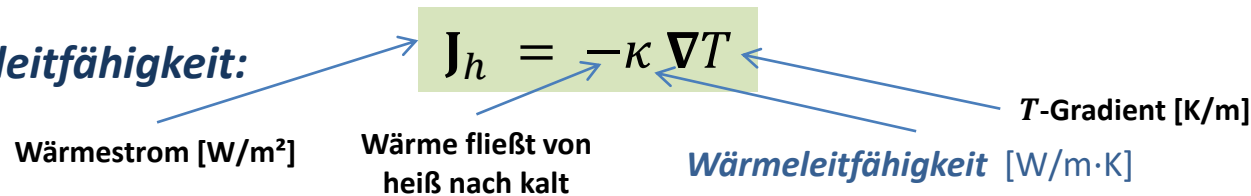
$$\alpha_V \equiv \left. \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p = 3\alpha_L \quad (\text{Volumenausdehnung})$$

$$\langle u \rangle = \frac{3b}{4a^2} k_B T$$

$$\begin{cases} \alpha_L = \frac{1}{R_0} \left. \frac{\partial \langle u \rangle}{\partial T} \right|_p = \frac{3b}{4a^2} \frac{k_B}{R_0} \\ \alpha_V = 3\alpha_L \end{cases}$$

R_0 : Atomabstand für $T \rightarrow 0$

- **Wärmeleitfähigkeit:**



- **Transporttheorie:** Wärmestromdichte = Energiedichte U/V x Geschwindigkeit

$$J_{h,x} = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{q},r} \hbar \omega_{\mathbf{q},r} \left(\frac{1}{2} + \langle n_{\mathbf{q},r} \rangle \right) v_x(\mathbf{q},r) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{q},r} \hbar \omega_{\mathbf{q},r} \left(\frac{1}{2} + \langle n_{\mathbf{q},r} \rangle \right) \left(\frac{\partial \omega_{\mathbf{q},r}}{\partial q} \right)_x$$

$$\underbrace{\frac{1}{2}}_{\text{kein Beitrag: } J_{h,x}^0 = 0} + \underbrace{\langle n_{\mathbf{q},r} \rangle^0}_{\text{kein Beitrag: } J_{h,x}^0 = 0} + \underbrace{\langle n_{\mathbf{q},r} \rangle - \langle n_{\mathbf{q},r} \rangle^0}_{J_{h,x} \neq 0 \rightarrow \text{Abweichung vom thermischen Gleichgewicht ist entscheidend}}$$

$\langle n_{\mathbf{q},r} \rangle^0 =$ Besetzung im thermischen Gleichgewicht

kein Beitrag: $J_{h,x}^0 = 0$ $J_{h,x} \neq 0 \rightarrow$ Abweichung vom thermischen Gleichgewicht ist entscheidend

Zusammenfassung: Teil 14, 17.12.2020/2

Berechnung von $\langle n_{q,r} \rangle - \langle n_{q,r} \rangle^0$ für stationären Fall mit Relaxationszeitnäherung \rightarrow Boltzmann-Transportgleichung

$$\frac{d\langle n_{q,r} \rangle}{dt} = \left. \frac{\partial \langle n_{q,r} \rangle}{\partial t} \right|_{\text{Diffusion}} + \left. \frac{\partial \langle n_{q,r} \rangle}{\partial t} \right|_{\text{Zerfall}}$$

$\stackrel{\text{(stationärer Fall)}}{=} 0$ $\approx -v_{r,x} \frac{\partial \langle n_{q,r} \rangle^0}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial x}$ $= -\frac{\langle n_{q,r} \rangle - \langle n_{q,r} \rangle^0}{\tau}$ (Relaxationszeitnäherung)

$$J_{h,x} = -\frac{1}{V} \sum_{q,r} \hbar \omega_{q,r} \tau v_{r,x}^2 \frac{\partial \langle n_{q,r} \rangle^0}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial x}$$

$$c_V = \frac{1}{V} \sum_{q,r} \hbar \omega_{q,r} \frac{\partial \langle n_{q,r} \rangle^0}{\partial T}$$

$v_{r,x}^2 = \frac{1}{3} v_r^2$

$$\kappa = \frac{1}{3} c_V v_s \ell$$

andere Schreibweise: $J_{h,x} = \frac{1}{3} (c_V \Delta T) \cdot \left(v_s \frac{\ell}{L} \right)$

Überschusswärmedichte $\Delta Q = c_V \Delta T$ effektive Geschwindigkeit

• Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit:

$$\kappa = \frac{1}{3} c_V v_s \ell$$

T-Abhängigkeit von c_V

$$c_V \propto T^3 \quad \text{für } T \ll \Theta_D$$

$$c_V = \text{const.} \quad \text{für } T \gg \Theta_D$$



$$\kappa = \frac{1}{3} c_V v_s \ell \propto \begin{cases} \frac{1}{T} & \text{für } T \gg \Theta_D \quad (\text{Ph-Ph-Streuung}) \\ T^n e^{\Theta_D/2T}, n \sim 3-5 & \text{für } T \ll \Theta_D \quad (\text{Ph-Ph-Streuung}) \\ T^3 & \text{für } T \ll \ll \Theta_D \quad (\text{Ph-Defekt-Streuung}) \end{cases}$$

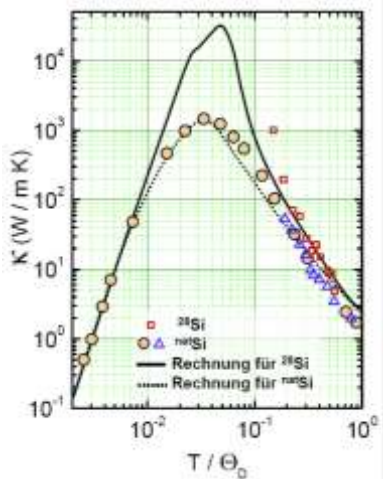
T-Abhängigkeit von ℓ (Streuprozesse)

\rightarrow dominiert von Umklapp-Prozessen

$$\langle n \rangle \propto \begin{cases} e^{-\Theta_D/2T} & \text{für } T \ll \Theta_D \\ T/\Theta_D & \text{für } T \gg \Theta_D \end{cases}$$

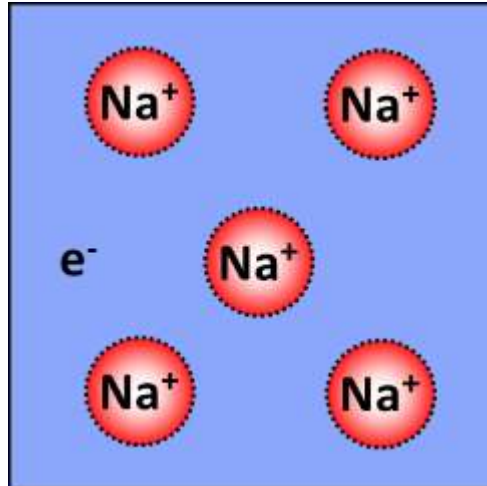
mit $\ell \propto 1/n_{\text{ph}}$

$$\ell \propto \begin{cases} \Theta_D/T & \text{für } T \gg \Theta_D \\ \exp(\Theta_D/2T) & \text{für } T \ll \Theta_D \\ \text{const.} & \text{für } T \ll \ll \Theta_D \end{cases}$$



7 Das freie Elektronengas

- Wiederholung: Metallische Bindung
 → *positiv geladene Ionen in See aus frei beweglichen Elektronen*



Beispiel: Natrium (metallisch)

- Jetzt: näherungsweise Beschreibung der Elektronen als Gas nichtwechselwirkender freier Teilchen ($V = 0$)
- Später: Beschreibung der Elektronen als nichtwechselwirkende Teilchen in periodischem Potenzial ($V(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r} + \mathbf{R})$)

7 Das freie Elektronengas

- **Grundannahmen:**

- i. Elektronen wechselwirken nicht mit Atomrümpfen → *freie Elektronen ($V = 0$)*
- ii. Elektronen wechselwirken nicht miteinander → *keine elektronischen Korrelationen*

→ *nur kinetische Energie spielt Rolle*

- **Grundannahmen stellen starke Vereinfachung dar**

- trotzdem können viele Phänomene erklärt gut werden (z.B. Wärmekapazität, elektrische Leitfähigkeit)
- später Erweiterung durch *Berücksichtigung von periodischem Potenzial $V(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r} + \mathbf{R})$* (Kapitel 8)

- **quantenmechanische Diskussion:**

- Gas freier Fermionen → Spin 1/2-Teilchen in Potenzialtopf
- Quantenstatistik: Fermi-Dirac-Statistik → Pauli-Verbot

- **Historische Entwicklung:**

- *Joseph J. Thomson*: Entdeckung des Elektrons (1897)
- *Drude-Modell* (Elektronentheorie der Metalle auf klassischer Basis, durch Zufall richtige Ergebnisse)
Paul Drude: Zur Elektronentheorie der Metalle. In: Annalen der Physik. Band 306, Nr. 3, 1900, S. 566–613
- *Sommerfeld-Modell* (quantenmechanische Betrachtung)
Arnold Sommerfeld, Hans Bethe: Elektronentheorie der Metalle. In: Handbuch der Physik. Band 24, Teil 2, 2. Auflage. Springer, Berlin 1933, S. 333–622



Arnold Sommerfeld (1868 - 1951)



WMI

mit **Werner Heisenberg** und **Wolfgang Pauli** haben zwei der bei der Formulierung der Quantenmechanik maßgeblichen Forscher bei Sommerfeld promoviert. Weitere Schüler waren u. a. **Peter Debye**, **Hans Bethe**, **Isidor Isaac Rabi** und **Linus Carl Pauling**.

7.1.1 Freies Elektronengas – Grundzustand

- Ausgangspunkt:**

- N freie, nicht-wechselwirkende Elektronen in Volumen $V = L^3$ bei $T = 0$

- Schrödinger-Gleichung:**

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi(\mathbf{r}, \sigma) = E \Psi(\mathbf{r}, \sigma)$$

Spin (für Elektronen ist $\sigma = \pm \frac{1}{2}$ bzw. $\sigma = \uparrow, \downarrow$)

- Lösungen sind ebene Wellen:**

$$\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}$$

- Wellenvektor: \mathbf{k}
- de Broglie Wellenlänge: $\lambda = 2\pi/k$
- Normierung: $\int_V d^3r |\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})|^2 = 1$ (Aufenthaltswahrscheinlichkeit in Volumen V ist eins)

- Einsetzen der Lösung in Schrödinger-Gleichung ergibt Eigenenergien:**

$$E(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

quadratische Dispersionsrelation freier Elektronen

7.1.1 Freies Elektronengas – Grundzustand

- ebene Wellen $\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ sind Eigenfunktionen des Impulsoperators $\frac{\hbar}{i} \nabla$

- es gilt: $\frac{\hbar}{i} \nabla \Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \hbar \mathbf{k} \Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$

- Zustände $\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ besitzen wohldefinierten **Impuls $\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k}$**

- die Ortsunschärfe ist beliebig groß → **Elektronen sind über ganzen Kristall verschmiert**

→ **delokalisierte Elektronen**



7.1.1 Freies Elektronengas – Grundzustand

- Welche Wellenvektoren \mathbf{k} sind erlaubt? → Randbedingungen

- wir nehmen als Randbedingung an, dass wir die Elektronen in einen Potenzialtopf mit Volumen $V = L_x \cdot L_y \cdot L_z$ eingesperrt haben
- wir berücksichtigen dies durch die periodischen Randbedingungen (erlauben fortlaufende Welle)

$$\Psi_{\mathbf{k}}(x, y, z) = \Psi_{\mathbf{k}}(x + L_x, y, z) = \Psi_{\mathbf{k}}(x, y + L_y, z) = \Psi_{\mathbf{k}}(x, y, z + L_z)$$

➔ $e^{ik_x L_x} = e^{ik_y L_y} = e^{ik_z L_z} = 1$

➔ $k_x = \frac{2\pi}{L_x} n_x, \quad k_y = \frac{2\pi}{L_y} n_y, \quad k_z = \frac{2\pi}{L_z} n_z \quad n_x, n_y, n_z = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$

- im Gegensatz zu den Gitterschwingungen gibt es keinen maximalen Wellenvektor

- Gitterschwingungen: $|q_{\max}| \leq \frac{\pi}{a}$ (Beschränkung auf 1, Brillouin-Zone resultiert aus Gitterperiode a : diskreter Abstand der Gitterpunkte)
- Freie Elektronen: $|k_{\max}| \leq \infty$ (keine Beschränkung, da keine periodische Anordnung der Elektronen: Abstand $a \rightarrow 0 \rightarrow k \rightarrow \infty$)

- Eigenenergien:

$$E_n = \frac{\hbar^2}{2m} \left[\left(\frac{2\pi}{L_x} \right)^2 n_x^2 + \left(\frac{2\pi}{L_y} \right)^2 n_y^2 + \left(\frac{2\pi}{L_z} \right)^2 n_z^2 \right]$$

Quantenzahlen:
 n_x, n_y, n_z und Spin-Index $\sigma = \pm 1/2$

beträgt nur etwa 10^{-14} eV für $L_x = 1$ cm → Zustände liegen für makroskopischen FK sehr dicht !

7.1.1 Freies Elektronengas – Grundzustand

- Zustandsdichte im k -Raum:

$$k_x = \frac{2\pi}{L_x} n_x, \quad k_y = \frac{2\pi}{L_y} n_y, \quad k_z = \frac{2\pi}{L_z} n_z \quad n_x, n_y, n_z = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$$

- Zustände im k -Raum liegen äquidistant \rightarrow Einteilung des k -Raums in gleich große Elemente
- Zustandsdichte im k -Raum *für eine Spin-Richtung* (Zahl der Zustände pro Volumen, Fläche, Länge im reziproken Raum)

$$Z^{(1D)}(k) = \frac{L_x}{2\pi} = \frac{L}{(2\pi)^1}$$

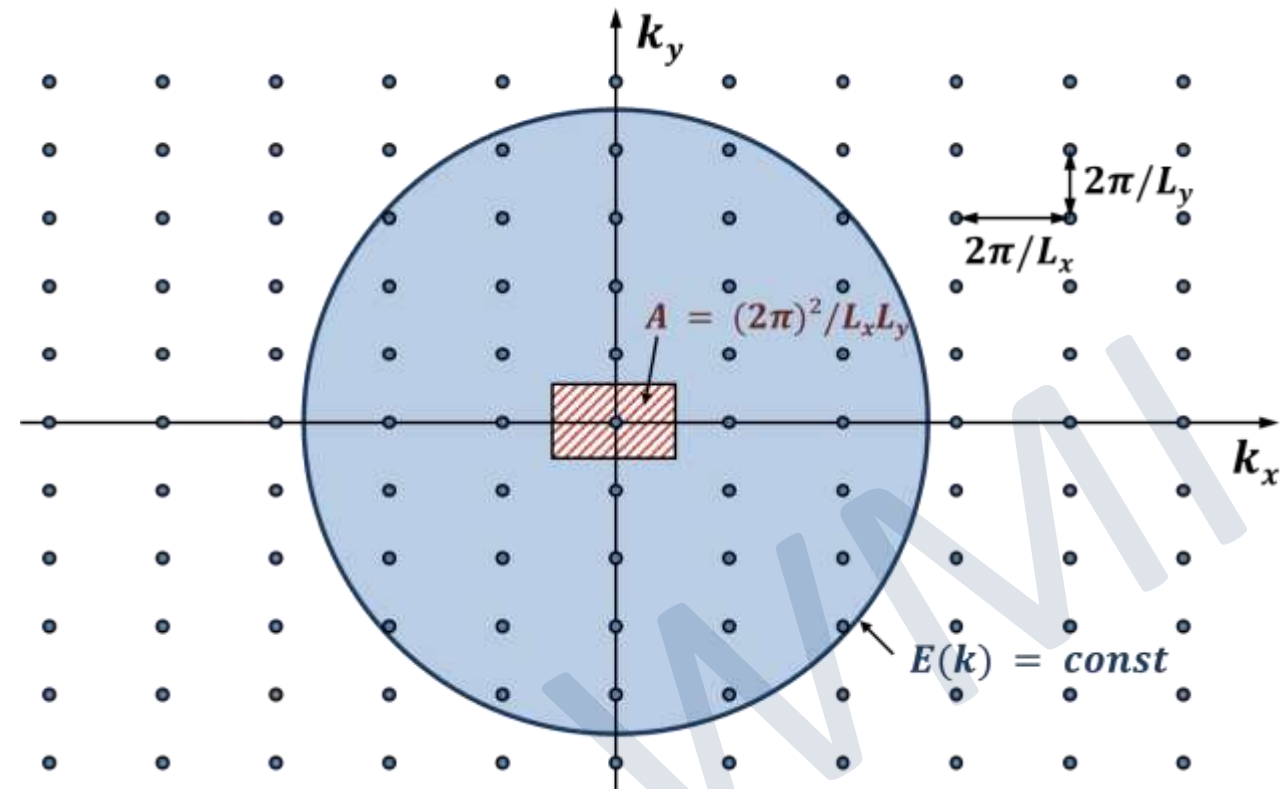
$$Z^{(2D)}(k) = \frac{L_x L_y}{(2\pi)^2} = \frac{A}{(2\pi)^2}$$

$$Z^{(3D)}(k) = \frac{L_x L_y L_z}{(2\pi)^3} = \frac{V}{(2\pi)^3}$$

- Zustandsdichte im k -Raum für beide Spin-Richtungen:

zusätzlicher Faktor 2

$$Z^{(3D)}(k) = 2 \frac{L_x L_y L_z}{(2\pi)^3} = 2 \frac{V}{(2\pi)^3}$$



2D Impulsraum

7.1.1 Freies Elektronengas – Grundzustand

- Zustandsdichte im Energieraum (3D, für **beide** Spin-Richtungen):

- analoge Diskussion zu Zustandsdichte von Phononen
- Erhaltung der Zustände bei Übergang von k - zu E -Raum:

Phononen:

$$D(\omega) = \frac{V}{(2\pi)^3} \int_{\omega=\text{const}} \frac{dS_q}{|d\omega/dq_{\perp}|}$$

Elektronen:

$$D(E) = 2 \frac{V}{(2\pi)^3} \int_{E=\text{const}} \frac{dS_k}{|dE/dk_{\perp}|}$$

$$2 \int_{k(E)}^{k(E+\Delta E)} Z(k) d^3k = \int_{E(k)}^{E(k)+\Delta E} D(E) dE \quad (\text{Spin})$$

Flächen konstanter Energie sind Kugeloberflächen

$$\Rightarrow 2 \int_{k(E)}^{k(E+\Delta E)} Z^{(3D)}(k) d^3k = 2 \frac{V}{(2\pi)^3} \int_{k(E)}^{k(E+\Delta E)} d^3k = 2 \frac{V}{(2\pi)^3} 4\pi k^2 dk = \int_{E(k)}^{E(k)+\Delta E} D^{(3D)}(E) dE = D^{(3D)}(E) \frac{\hbar^2 k}{m} dk$$

$dE = \frac{\hbar^2 k}{m} dk$

auflösen nach $D^{(3D)}(E)$ und benutzen von $k = \sqrt{2mE/\hbar^2}$

$$\Rightarrow D^{(3D)}(E) = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{E}$$

3D-Zustandsdichte für beide Spin-Richtungen

Einheit: $\left[\frac{1}{\text{eV}} \right]$

7.1.1 Freies Elektronengas – Grundzustand

- 3D-Elektronengas (für **beide** Spin-Richtungen):

$$D^{(3D)}(E) = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} E^{1/2}$$

- 2D-Elektronengas (für **beide** Spin-Richtungen):

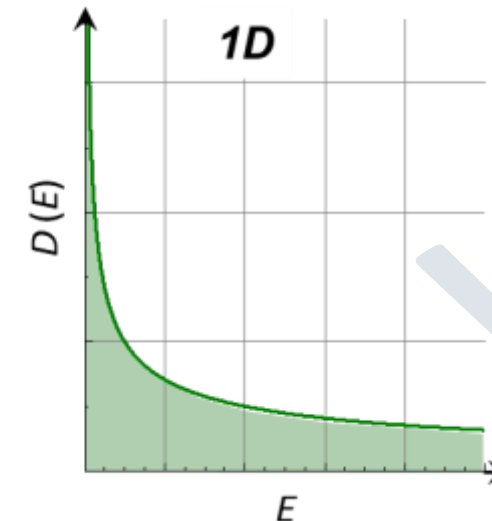
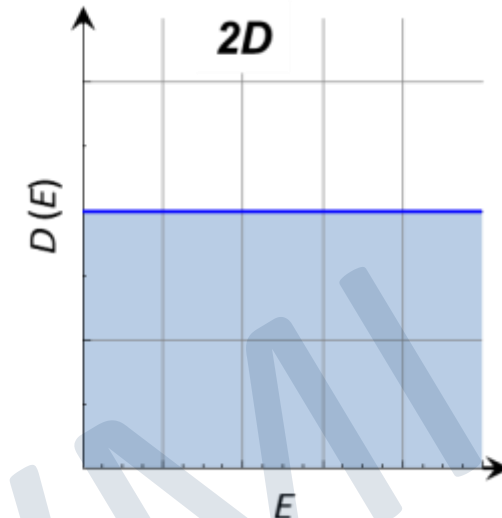
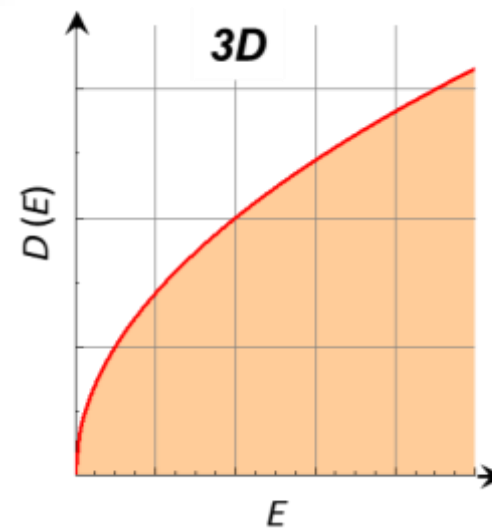
$$Z^{(2D)}(k)d^2k = 2 \frac{A}{(2\pi)^2} 2\pi k dk = D^{(2D)}(E)dE$$

$$D^{(2D)}(E) = \frac{A}{2\pi} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^1 E^0 = \text{const.}$$

- 1D-Elektronengas (für **beide** Spin-Richtungen):

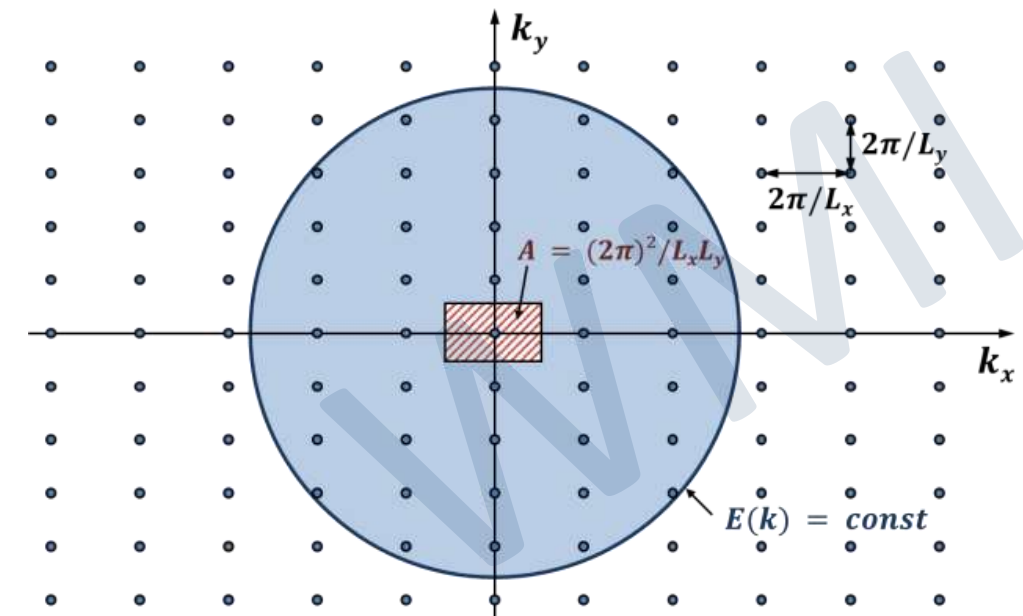
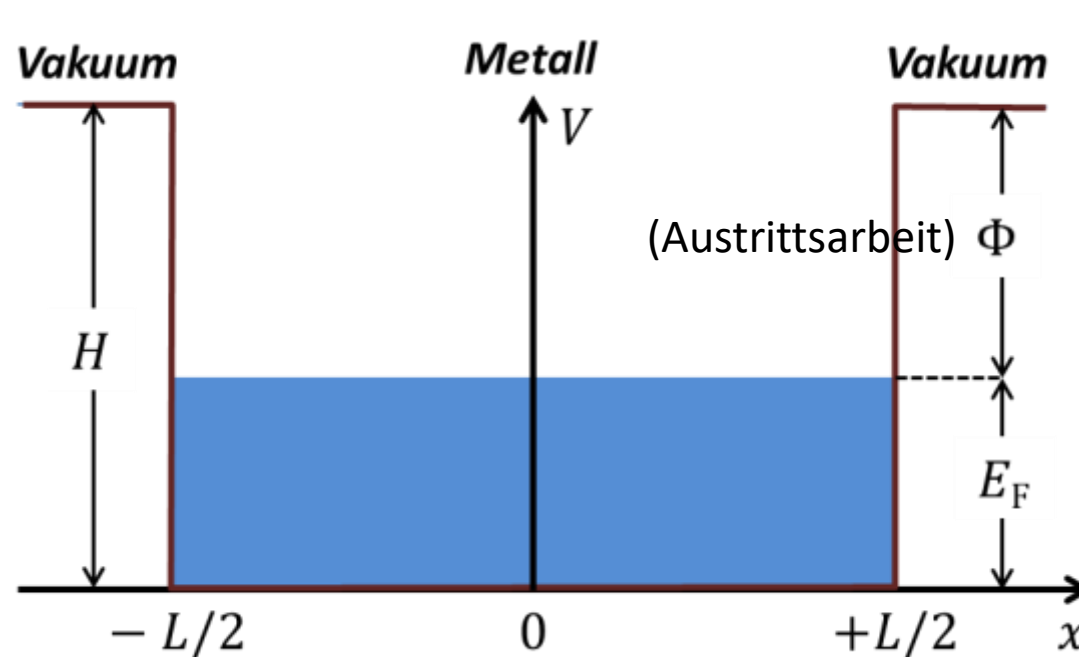
$$Z^{(1D)}(k)dk = 2 \frac{L}{(2\pi)} 2 dk = D^{(1D)}(E)dE$$

$$D^{(1D)}(E) = \frac{L}{\pi} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{1/2} E^{-1/2}$$

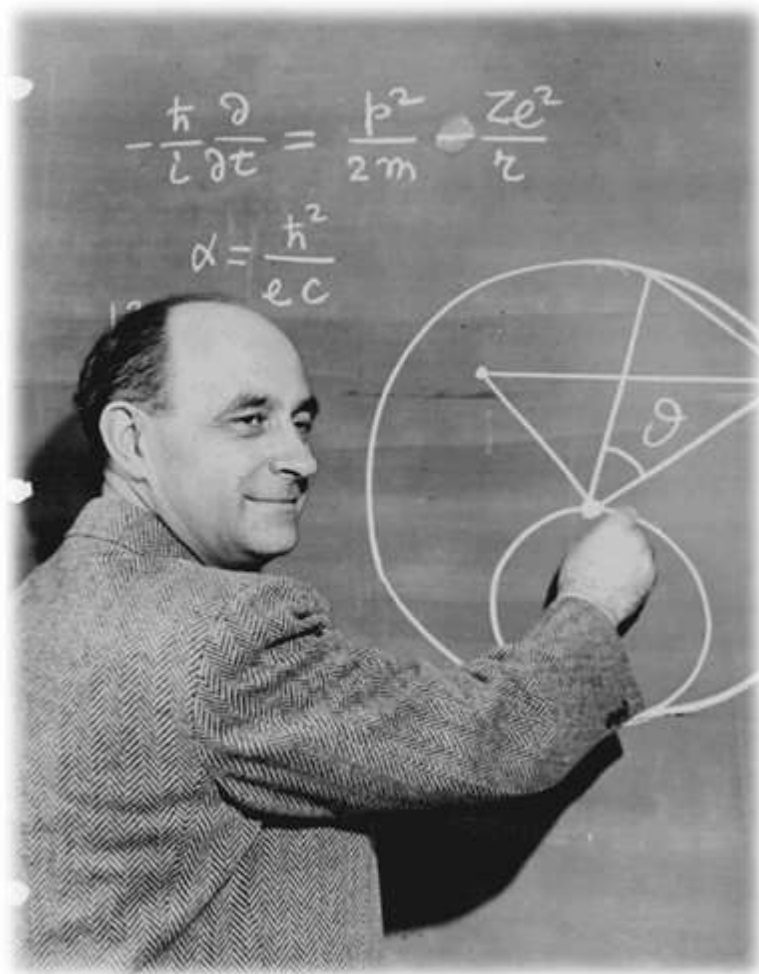


7.1.1 Freies Elektronengas – Grundzustand

- **Fermi-Energie:**
 - wegen **Pauli-Prinzip** kann jeder Zustand mit Wellenvektor \mathbf{k} nur zweifach (Spin-Entartung) besetzt werden
 - Eigenzustände des Systems werden von niedriger Energie her kommend besetzt
 - bei Einbau von N Elektronen bei $T = 0$ wird eine höchste Energie erreicht, die wir als **Fermi-Energie E_F** bezeichnen
 - Flächen konstanter Energie sind für 3D-Elektronengas Kugeln, zu E_F gehörige Kugel bezeichnen wir als **Fermi-Kugel**, ihr Radius ist durch die **Fermi-Wellenzahl k_F** gegeben, ihre Oberfläche nennen wir **Fermi-Fläche**



7.1.1 Freies Elektronengas – Grundzustand



Enrico Fermi (* 29. September 1901 in Rom, Italien; † 28. November 1954 in Chicago, USA)

Nobelpreis für Physik 1938:

"Für die Bestimmung von neuen, durch Neutronenbeschuss erzeugten radioaktiven Elementen und die in Verbindung mit diesen Arbeiten durchgeführte Entdeckung der durch langsame Neutronen ausgelösten Kernreaktionen"

7.1.1 Freies Elektronengas – Grundzustand



One shouldn't work on semiconductors, that is a filthy mess; who knows whether any semiconductors exist.

— Wolfgang Pauli —

Wolfgang Ernst Pauli (* 25. April 1900 in Wien; † 15. Dezember 1958 in Zürich)

Nobelpreis für Physik 1945:

"Für die Entdeckung des als 'Pauli-Prinzip' bezeichneten Ausschlussprinzips"

7.1.1 Freies Elektronengas – Grundzustand

- Berechnung der Fermi-Wellenzahl k_F für 3D-Elektronengas:

– die Zahl der möglichen Zustände innerhalb der Fermi-Kugel muss gleich der Zahl der Elektronen N sein

$$N = 2 \cdot Z^{(3D)}(k) \cdot \frac{4}{3} \pi k_F^3 = 2 \cdot \frac{V}{(2\pi)^3} \cdot \frac{4}{3} \pi k_F^3 \quad (\text{Spin})$$

$$\rightarrow k_F^{(3D)} = (3\pi^2 n^{(3D)})^{1/3}$$

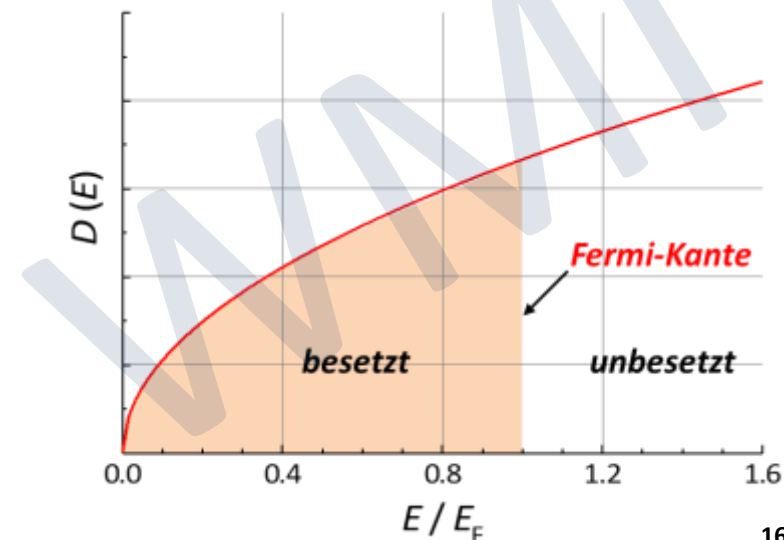
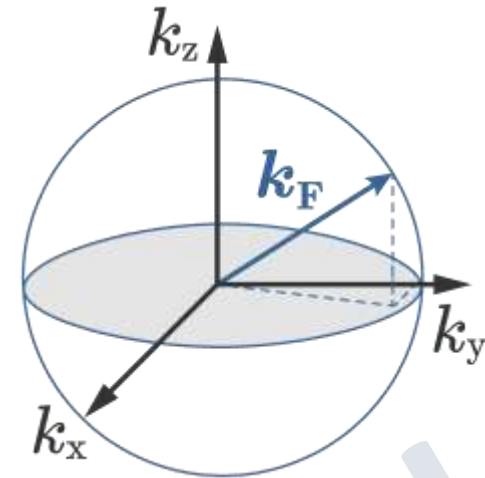
$n^{(3D)} = N/V$ **3D-Elektronengas**
(Elektronendichte,
beinhaltet beide Spin-Richtungen)

$$k_F^{(2D)} = (2\pi n^{(2D)})^{1/2}$$

$n^{(2D)} = N/A$ **2D-Elektronengas**

$$k_F^{(1D)} = (\pi n^{(1D)}/2)^1$$

$n^{(1D)} = N/L$ **1D-Elektronengas**



7.1.1 Freies Elektronengas – Grundzustand

$$k_F^{(3D)} = (3\pi^2 n^{(3D)})^{1/3}$$

- wichtige Größen für 3D-Elektronengas:

$$E_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n^{(3D)})^{2/3}$$

Fermi-Energie

$$T_F = \frac{E_F}{k_B} = \frac{\hbar^2}{2mk_B} (3\pi^2 n^{(3D)})^{2/3}$$

Fermi-Temperatur

$$\lambda_F = \frac{2\pi}{k_F} = \frac{2\pi}{(3\pi^2 n^{(3D)})^{1/3}}$$

Fermi-Wellenlänge

$$v_F = \frac{\hbar k_F}{m} = \frac{\hbar (3\pi^2 n^{(3D)})^{1/3}}{m}$$

Fermi-Geschwindigkeit

bestimmt durch Elektronendichte $n^{(3D)}$

Wichtig:

für Metalle ist $T_F \gg 300 \text{ K}$, $v_F \gg v_{th}(300 \text{ K})$

$$(v_{th} = \sqrt{2k_B T/m} \approx 10^5 \text{ m/s @ } 300 \text{ K})$$

- Größenordnungen:

$$n_{\text{Elektronen}} \approx 5 \times 10^{28} \text{ m}^{-3} \rightarrow E_F \approx 4 \text{ eV}, T_F \approx 50\,000 \text{ K}, k_F \approx 10^8 \text{ cm}^{-1}, \lambda_F \approx 1 \text{ \AA}, v_F \approx 10^6 \text{ m/s}$$

zum Vergleich:

$$n_{\text{Nukleonen}} \approx 1.4 \times 10^{50} \text{ m}^{-3}, m_{\text{Nukleon}} \approx 2000 m_e, \rightarrow E_F \approx 30 \text{ MeV}, T_F \approx 3.5 \times 10^{11} \text{ K}$$

7.1.1 Freies Elektronengas – Grundzustand

Metall	n (10^{22} cm^{-3})	E_F (eV)	T_F (K)	k_F (10^8 cm^{-1})	v_F (10^8 cm/s)
Li	4.70	4.72	54 800	1.11	1.27
Na	2.54	3.16	36 700	0.91	1.05
Rb	1.15	1.85	21 500	0.69	0.79
Cu	8.45	7.00	81 200	1.35	1.55
Au	5.90	5.51	63 900	1.20	1.38
Ag	5.86	5.49	63 700	1.20	1.39
Be	24.2	14.14	164 100	1.92	2.21
Zn	13.10	9.39	109 000	1.56	1.79
Al	18.06	11.63	134 900	1.74	2.00
Pb	13.20	9.37	108 700	1.57	1.81

- Zustandsdichte bei der Fermi-Energie

$$D^{(3D)}(E_F) = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} E_F^{1/2} = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \frac{E_F^{3/2}}{E_F}$$

$$\rightarrow D^{(3D)}(E_F) = \frac{3}{2} V \frac{n}{E_F} = \frac{3}{2} \frac{N}{E_F}$$

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n^{(3D)})^{2/3}$$

7.1.1 Freies Elektronengas – Grundzustand

- Gesamtenergie aller Elektronen:

$$E_{\text{ges}} = 2 \sum_{k \leq k_F} \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

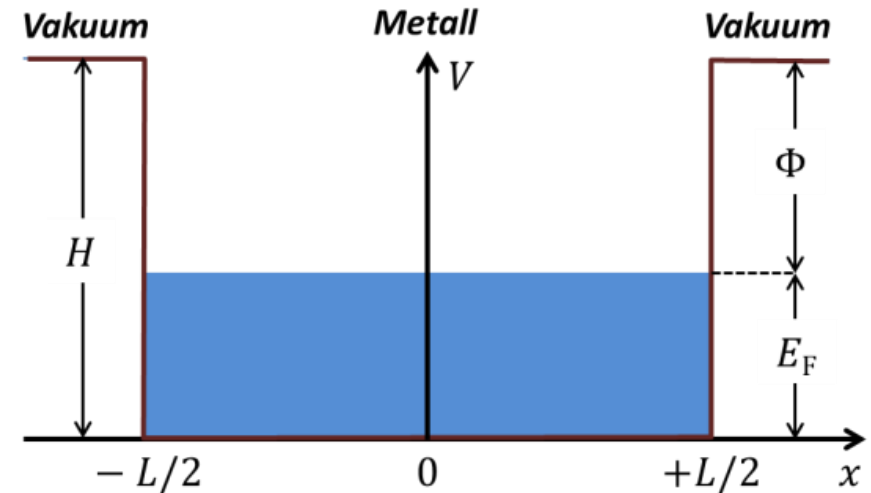
- wir führen Summation in Integration über: $\sum_k E(k) \rightarrow \int_k Z(k) E(k) d^3k$

$$E_{\text{ges}} = 2 \frac{V}{(2\pi)^3} \int_0^{k_F} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} d^3k = 2 \frac{V}{(2\pi)^3} \int_0^{k_F} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} 4\pi k^2 dk$$

$$E_{\text{ges}} = \frac{V}{10\pi^2} \frac{\hbar^2}{m} k_F^5$$

- mit $n = N/V = k_F^3/3\pi^2$ und $E_F = \hbar^2 k_F^2/2m$ erhalten wir die Gesamtenergie pro Teilchen zu

$$\frac{E_{\text{ges}}}{N} = \frac{3}{5} E_F = \frac{3}{5} k_B T_F$$



$$k_F^{(3D)} = (3\pi^2 n^{(3D)})^{1/3}$$

- **Wichtig:**
 - für klassisches Teilchengas ist mittlere Energie pro Teilchen $\frac{3}{2} k_B T$ und geht für $T \rightarrow 0$ gegen Null
 - Fermi-Gas besitzt selbst bei $T = 0$ große Energie pro Teilchen, da Elektronen wegen Pauli-Prinzip Zustände mit hoher Energie besetzen müssen

7.1.1 Freies Elektronengas – Grundzustand

- Druck, der von Elektronengas ausgeübt wird:

- in Fermi-Energie E_F geht Elektronendichte $n = N/V$ ein

- E_F ist abhängig von Volumen

- wenn wir Volumen verkleinern, erhöhen wir die Gesamtenergie des Elektronengases und müssen folglich Arbeit verrichten (entspricht Kompressionsarbeit $\int p dV$)

- eigentlich erstaunlich, da wir Elektronen als völlig wechselwirkungsfrei angenommen haben

$$p = - \left(\frac{\partial E_{\text{ges}}}{\partial V} \right)_{N=\text{const}} = - \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{3}{5} E_F N \right)_{N=\text{const}}$$

$$E_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n^{(3D)})^{2/3}$$

$$p = - \left(\frac{\partial E_{\text{ges}}}{\partial V} \right)_{N=\text{const}} = -N \frac{3}{5} \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 N)^{2/3} \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{1}{V} \right)_{N=\text{const}}^{2/3} = -N \frac{3}{5} \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 N)^{2/3} \cdot \left[-\frac{2}{3} \left(\frac{1}{V} \right)^{5/3} \right]$$

→

$$p = - \left(\frac{\partial E_{\text{ges}}}{\partial V} \right)_{N=\text{const}} = \frac{2}{5} n E_F = \frac{2}{3} \frac{E_{\text{ges}}}{V}$$

$$E_{\text{ges}} = \frac{3}{5} N E_F$$

7.1.1 Freies Elektronengas – Grundzustand

- Kompressibilität κ eines Elektronengases

$$E_{\text{ges}} = \frac{3}{5} N E_F$$

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n^{(3D)})^{2/3}$$

$$\frac{1}{\kappa} = B = -V \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_{T=\text{const.}}$$

$$p = - \left(\frac{\partial E_{\text{ges}}}{\partial V} \right)_{N=\text{const}} = -N \frac{3}{5} \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 N)^{2/3} \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{1}{V} \right)_{N=\text{const}}^{2/3}$$

$$\frac{1}{\kappa} = B = V N \frac{3}{5} \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 N)^{2/3} \cdot \frac{\partial^2}{\partial V^2} \left(\frac{1}{V} \right)^{2/3} = V N \frac{3}{5} \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 N)^{2/3} \cdot \frac{10}{9} \left(\frac{1}{V} \right)^{8/3}$$

$$\frac{1}{\kappa} = B = \frac{3}{2} n E_F$$

WMI

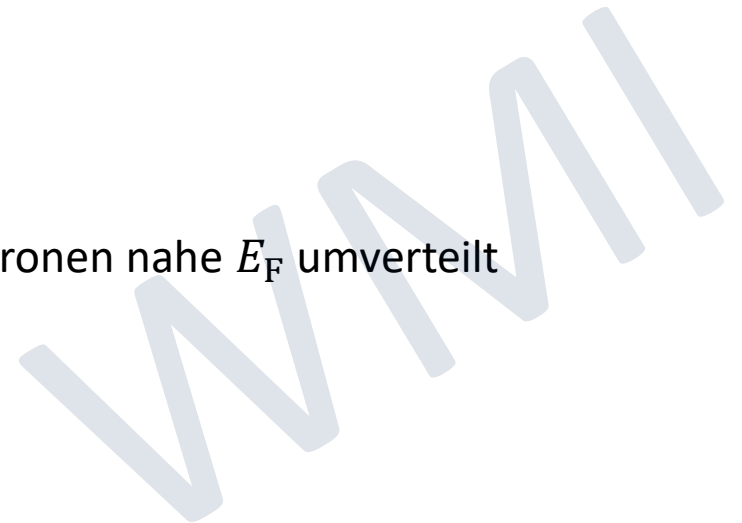
7.1.2 Elektronengas bei endlicher Temperatur

- bei $T = 0$: Besetzung aller Zustände bis $E = E_F$ mit Wahrscheinlichkeit 1
- bei $T > 0$: Besetzungswahrscheinlichkeit muss mit Quantenstatistik berechnet werden
 - Elektronen besitzen Spin $s = \frac{1}{2}$, d.h. **Elektronen sind Fermionen**
 - Besetzung der Zustände gemäß **Fermi-Dirac-Statistik**

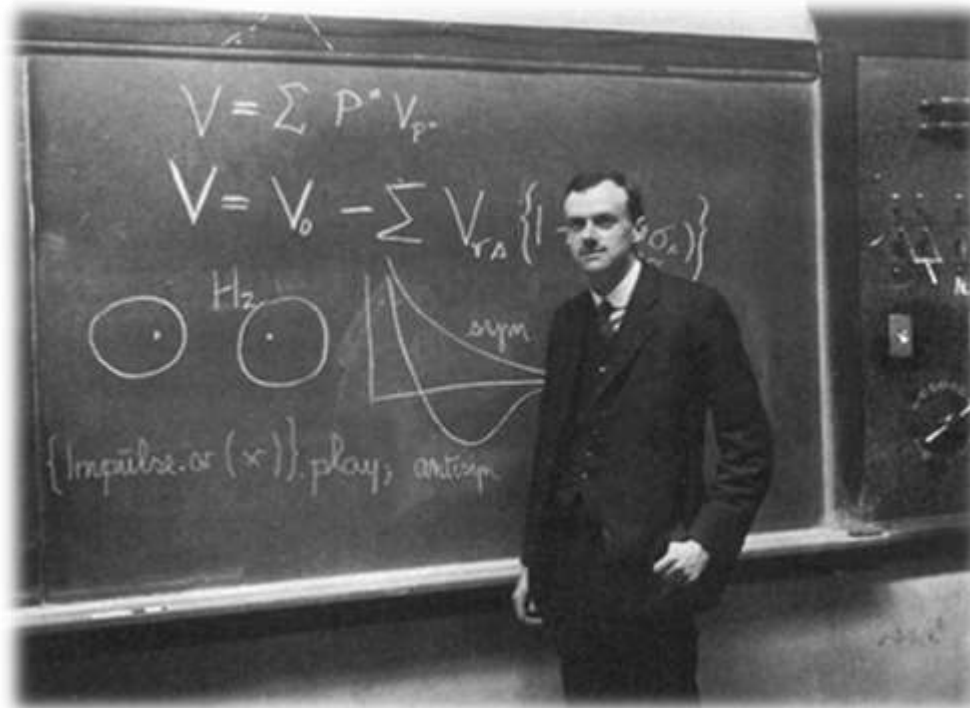
$$f(E) = \frac{1}{\exp\left(\frac{E - \mu}{k_B T}\right) + 1}$$

μ = chemisches Potenzial

- **Wichtig:** bei Raumtemperatur ist $k_B T / E_F \approx 10^{-2}$ für typische Metalle
 - bei Erhöhung von T von 0 K auf 300 K werden nur etwa 1% der Elektronen nahe E_F umverteilt
 - spielt wichtige Rolle für viele Eigenschaften des Elektronengases



7.1.2 Elektronengas bei endlicher Temperatur



Paul Adrien Maurice Dirac, (* 8. August 1902 in Bristol; † 20. Oktober 1984 in Tallahassee), britischer Physiker

Nobelpreis für Physik 1933:

"Für die Entdeckung neuer produktiver Formen der Atomtheorie" (gemeinsam mit Erwin Schrödinger)

7.1.2 Elektronengas bei endlicher Temperatur

- Wiederholung: Bosonen und Fermionen

Wie ändert sich Zweiteilchenzustand bei Austausch von Teilchen?

$$\left. \begin{aligned}
 1 \rightarrow 2: \quad |\Psi_2 \Psi_1\rangle &= e^{i\varphi} |\Psi_1 \Psi_2\rangle \\
 2 \rightarrow 1: \quad |\Psi_1 \Psi_2\rangle &= e^{i\varphi} |\Psi_2 \Psi_1\rangle = (e^{i\varphi})^2 |\Psi_1 \Psi_2\rangle
 \end{aligned} \right\} \Rightarrow e^{i\varphi} = \pm 1$$



Bosonen: $|\Psi_2 \Psi_1\rangle = +|\Psi_1 \Psi_2\rangle$ (ganzzahliger Spin)



Fermionen: $|\Psi_2 \Psi_1\rangle = -|\Psi_1 \Psi_2\rangle$ (halbzahliger Spin)

Wichtige Konsequenz für Besetzungstatistik

Paulisches Ausschließungsprinzip:

Es kann kein Zustand für System aus Fermionen existieren, in dem zwei oder mehr Teilchen exakt den gleichen Einteilchenzustand besitzen

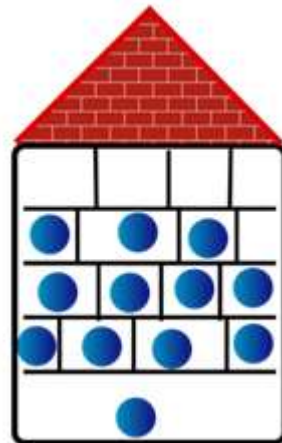


7.1.2 Elektronengas bei endlicher Temperatur

- Wiederholung: Bosonen und Fermionen



Fermionen brauchen Einzelzimmer



Bosonen feiern Party im Keller

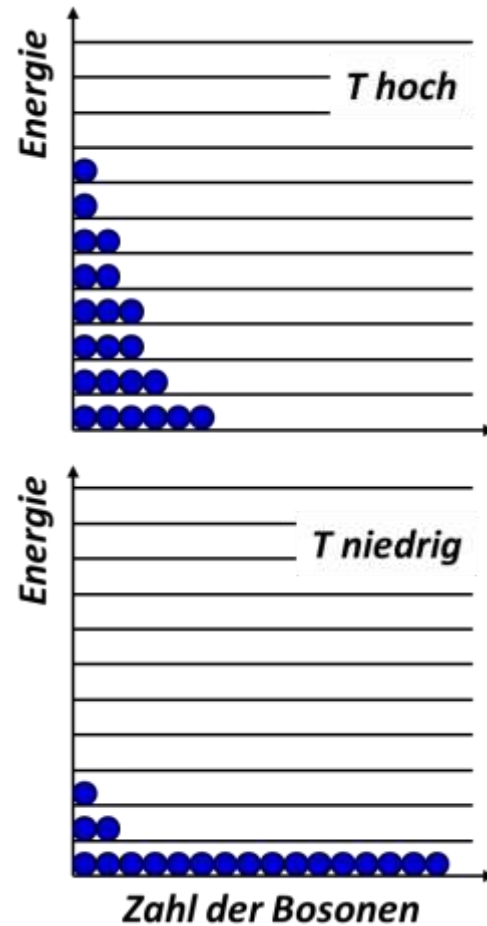
7.1.2 Elektronengas bei endlicher Temperatur

- Wiederholung: Bosonen und Fermionen

Bosonen

Bose-Einstein-Verteilung

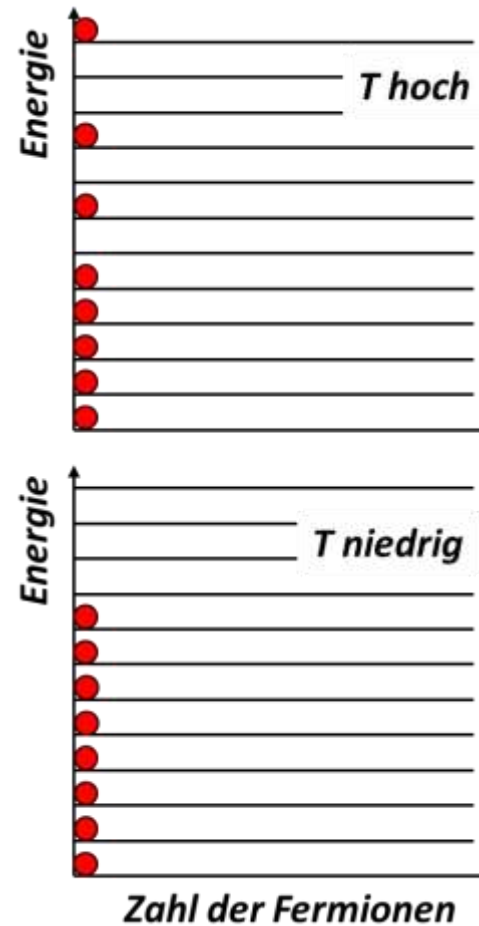
$$f(E) = \frac{1}{\exp\left(\frac{E - \mu}{k_B T}\right) - 1}$$



Fermionen

Fermi-Dirac-Verteilung

$$f(E) = \frac{1}{\exp\left(\frac{E - \mu}{k_B T}\right) + 1}$$



7.1.2 Elektronengas bei endlicher Temperatur

- Wiederholung: Verteilungsfunktionen

mittlere Teilchenzahl des Zustands k von Teilchengas:

$$\langle n_k \rangle = \frac{\sum_k n_k e^{-\beta(n_1 \epsilon_1 + n_2 \epsilon_2 + \dots)}}{\sum_k e^{-\beta(n_1 \epsilon_1 + n_2 \epsilon_2 + \dots)}} \quad \beta = \frac{1}{k_B T}$$

- Maxwell-Boltzmann-Statistik:

$$n_k = 0, 1, 2, 3, \dots \quad \text{mit Nebenbedingung: } \sum_k n_k = N$$

da klassische Teilchen **unterscheidbar** sind, resultieren Permutationen von Teilchen in neuen Zuständen, obwohl das Zahlentupel $\{n_1, n_2, n_3, \dots\}$ bei Permutation gleich bleibt

- Bose-Einstein-Statistik:

$$n_k = 0, 1, 2, 3, \dots \quad \text{mit Nebenbedingung: } \sum_k n_k = N$$

$$\langle n_k \rangle = \frac{1}{\exp\left(\frac{E_k - \mu}{k_B T}\right) - 1}$$

Teilchen müssen als **ununterscheidbar** betrachtet werden

- ➔ Angabe von Zahlentupel $\{n_1, n_2, n_3, \dots\}$ ist ausreichend, um Gesamtzustand des Teilchengases zu beschreiben
- ➔ Photonengas: keine Einschränkung für $N \rightarrow n_k = 0, 1, 2, 3, \dots, \infty$

- Fermi-Dirac-Statistik:

$$n_k = 0, 1 \text{ für jedes } k \quad \text{mit Nebenbedingung: } \sum_k n_k = N$$

$$\langle n_k \rangle = \frac{1}{\exp\left(\frac{E_k - \mu}{k_B T}\right) + 1}$$

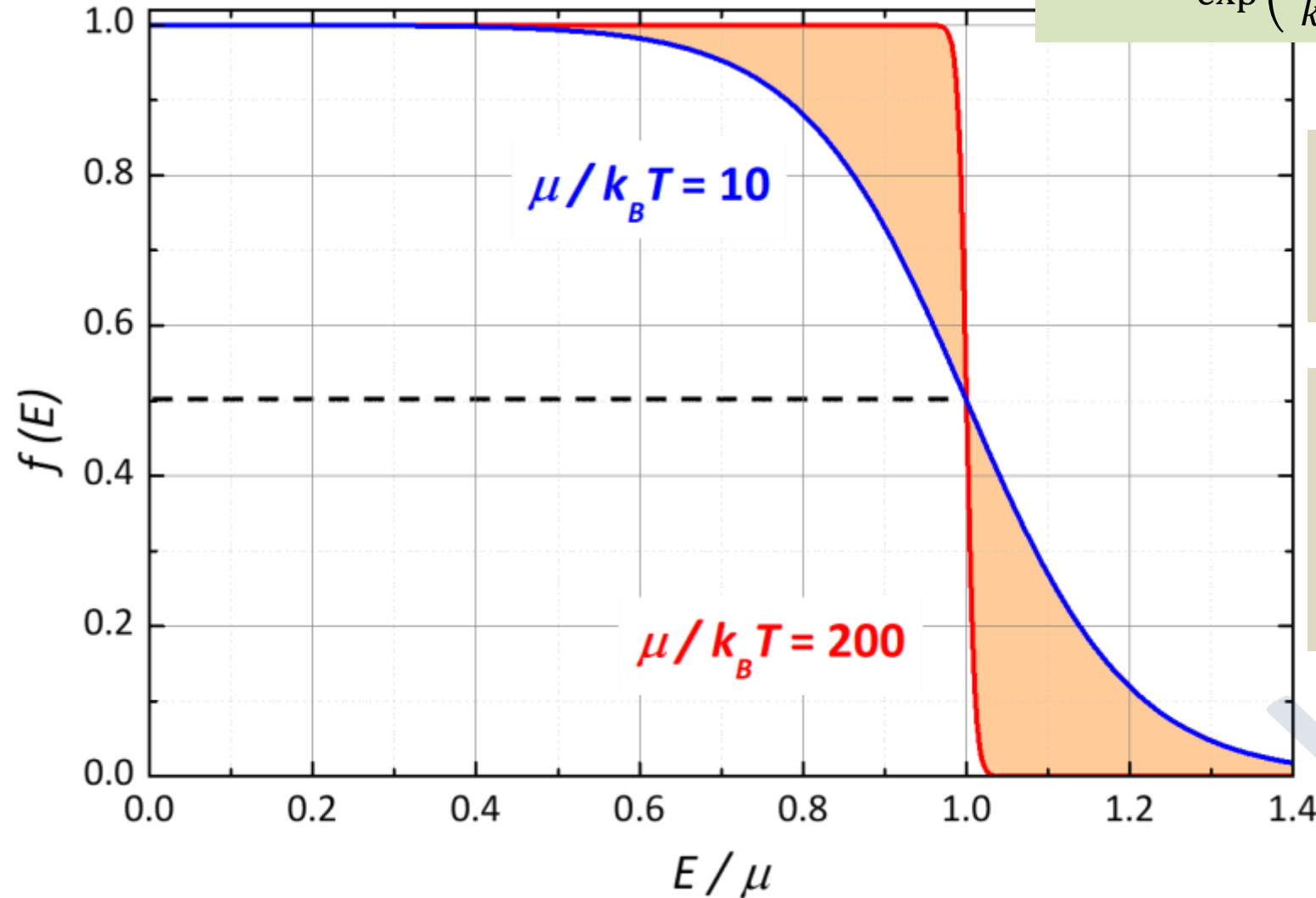
Teilchen müssen als **ununterscheidbar** betrachtet werden

- ➔ Angabe von Zahlentupel $\{n_1, n_2, n_3, \dots\}$ ist ausreichend, um Gesamtzustand des Teilchengases zu beschreiben
- ➔ wegen Pauli-Prinzip ist $n_k = 0$ oder 1

7.1.2 Elektronengas bei endlicher Temperatur

- Fermi-Dirac-Verteilung

$$f(E) = \frac{1}{\exp\left(\frac{E - \mu}{k_B T}\right) + 1}$$



$E - \mu$: Teilchenenergie bezogen auf das chemische Potenzial

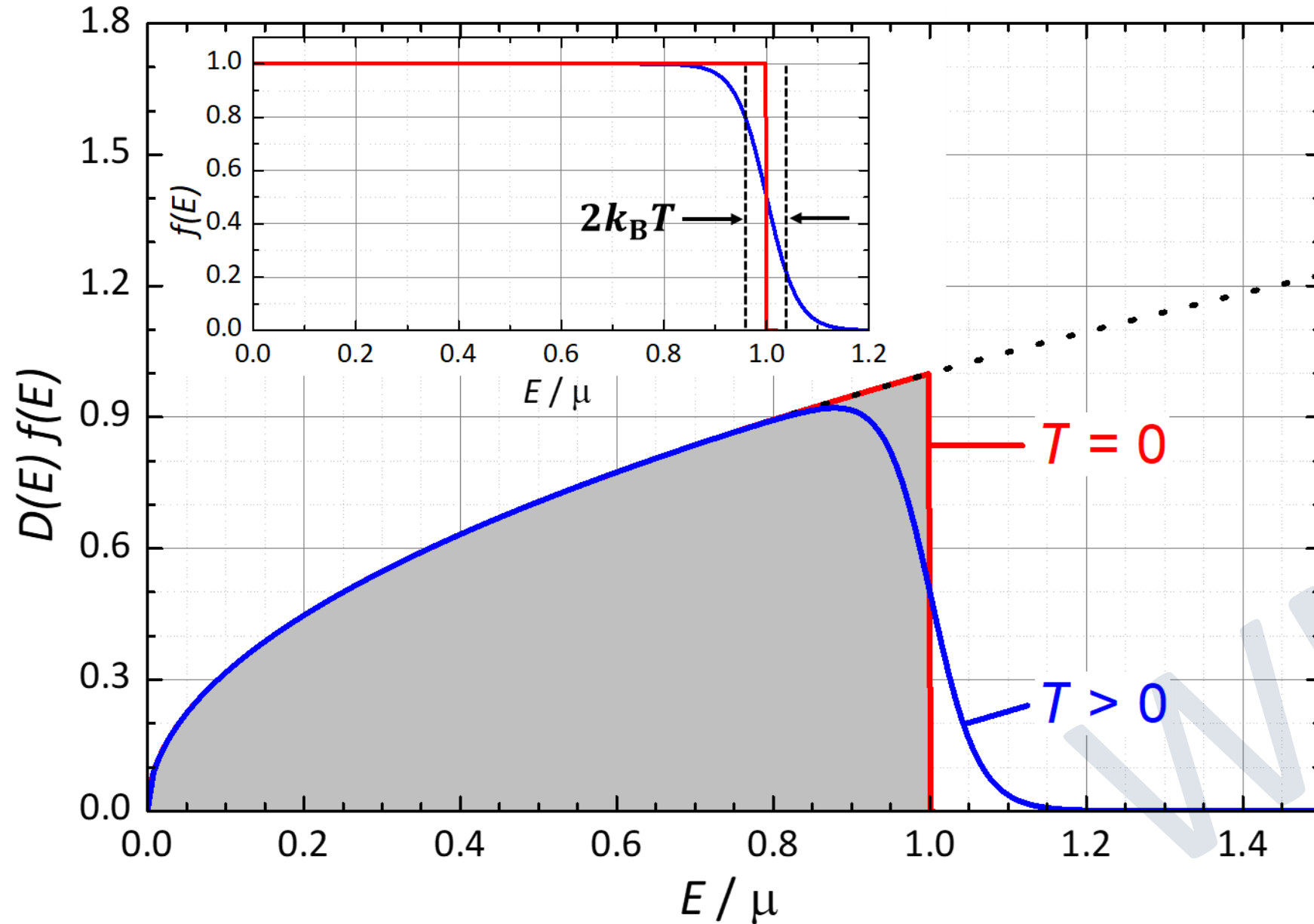
$$f(E = \mu) = 1/2$$

typische Metalle:

$$\mu \simeq E_F \sim 5 \text{ eV bzw. } T_F \sim 60\,000 \text{ K}$$

$$\rightarrow \frac{\mu}{k_B T} \simeq 200 \text{ @ } 300 \text{ K}$$

7.1.2 Elektronengas bei endlicher Temperatur



7.1.3 Das chemische Potenzial

- **Thermodynamische Größe:**

$$dU = TdS - pdV + \sum_i \mu_i dN_i$$

Wert von μ_i entspricht immer derjenigen mittleren Energie, die man aufbringen muss, um dem System ein weiteres Teilchen der Sorte i hinzuzufügen

- **Elektronengas hat im Gegensatz zum Phononen- oder Photonengas eine feste Teilchenzahl N**

Wert des chemischen Potenzials wird durch Teilchenzahl N und Temperatur T festgelegt

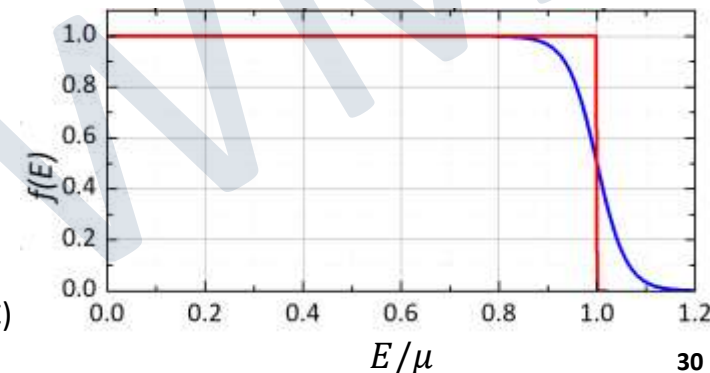
$$N = 2 \int_0^{\infty} Z(k) f(k, \mu, T) d^3k = \int_0^{\infty} D(E) f(E, \mu, T) dE$$

$$f(E) = \frac{1}{\exp\left(\frac{E - \mu}{k_B T}\right) + 1}$$

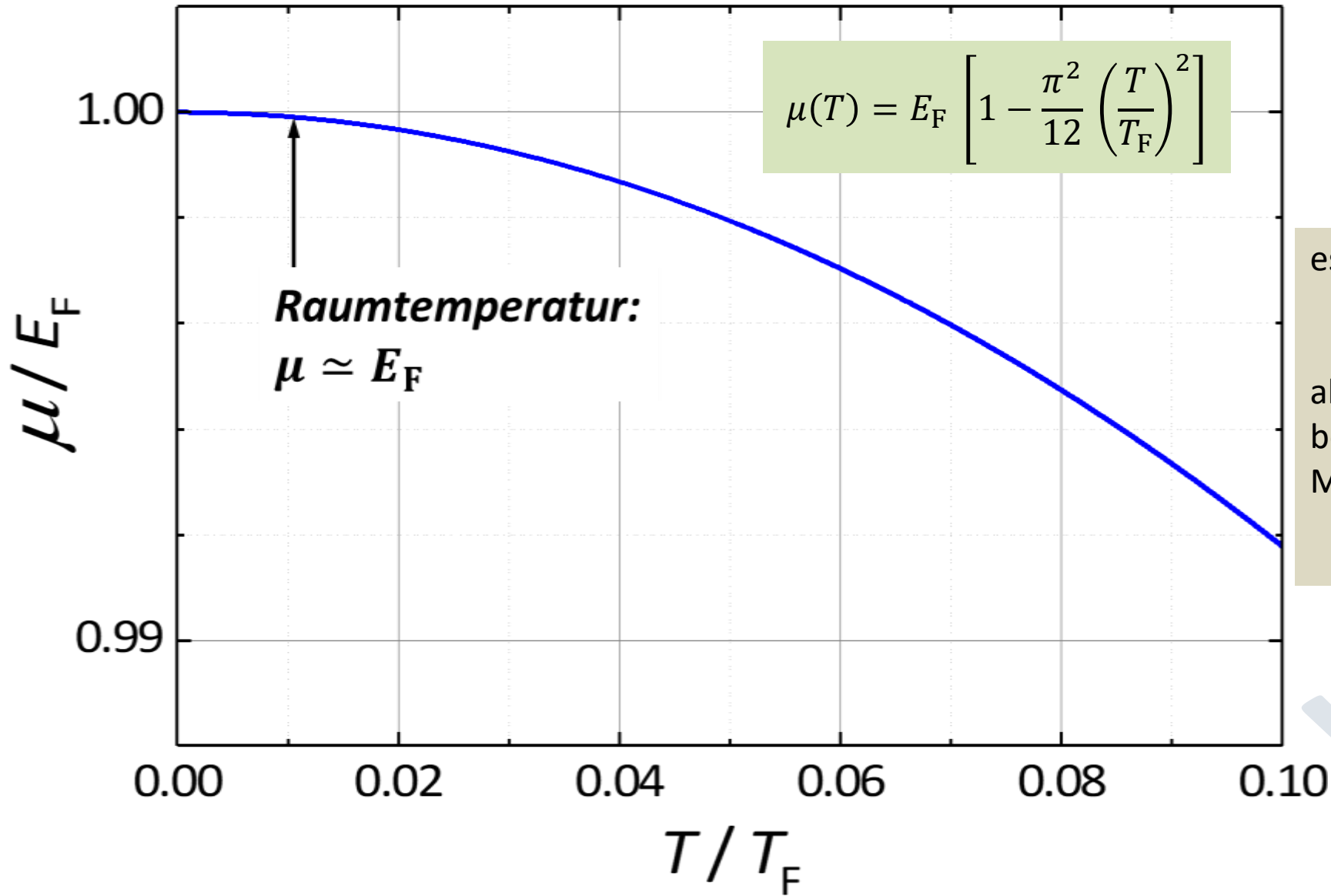
für $T = 0$: $f(E) = 0$ für $E > \mu$ und $f(E) = 1$ für $E \leq \mu \rightarrow \mu(T = 0) = E_F$

für $T > 0$: $\mu(T)$ muss aus Teilchenzahlerhaltung berechnet werden

→ Sommerfeld-Entwicklung (siehe R. Gross, A. Marx, Festkörperphysik, 3. Aufl., Anhang C)



7.1.2 Elektronengas bei endlicher Temperatur



es gilt:

$\mu(T > 0) < E_F$

aber:

bei Raumtemperatur ist für typische Metalle $T/T_F \approx 0.01 \rightarrow$

$\mu(300 \text{ K}) \approx \mu(0 \text{ K}) = E_F$

Zusammenfassung: Teil 15, 22.12.2020/1

• **freies Elektronengas:** freie Elektronen in Potenzialtopf mit unendlich hohen Rändern

- (i) keine WW mit Atomrümpfen → freie Elektronen ($U = 0$)
- (ii) keine WW untereinander → keine Korrelationen

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi(\mathbf{r}, \sigma) = E \Psi(\mathbf{r}, \sigma)$$

Spin

$$\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$$

$$E(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

- erlaubte Wellenvektoren
(aufgrund von Randbedingungen):

$$k_x = \frac{2\pi}{L_x} n_x, \quad k_y = \frac{2\pi}{L_y} n_y, \quad k_z = \frac{2\pi}{L_z} n_z \quad \text{mit } n_x, n_y, n_z = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$$

• **das freie Elektronengas bei $T = 0$**

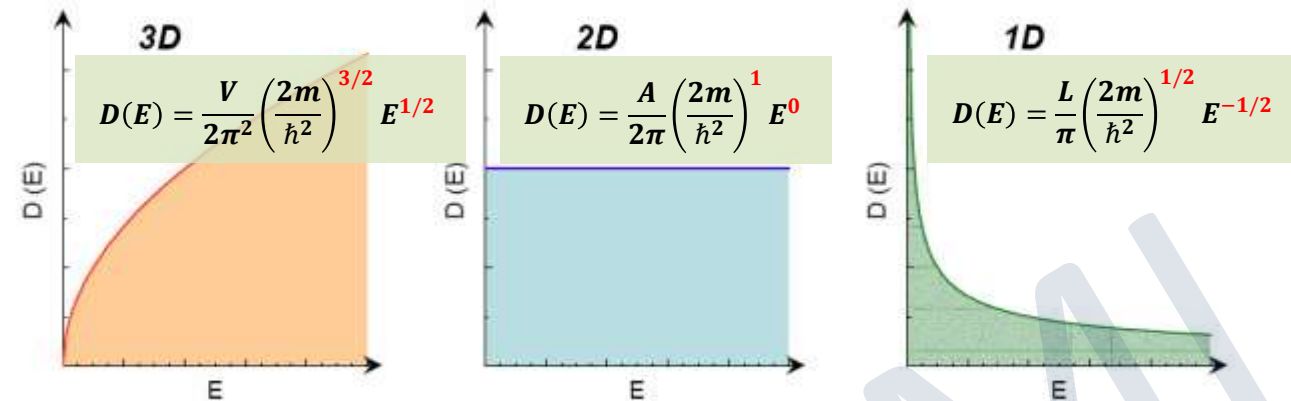
freie Elektronen in Potenzialtopf mit unendlich hohen Rändern

Zustandsdichte im k -Raum:

$$Z^{(3D)}(\mathbf{k}) = 2 \frac{V}{(2\pi)^3} \quad (\text{Spin})$$

$$2 \int_{k(E)}^{k(E+\Delta E)} Z(\mathbf{k}) d^3k = \int_{E(k)}^{E(k)+\Delta E} D(E) dE$$

→ Zustandsdichte $D(E)$ im E -Raum



Fermi-Wellenvektor, -Energie, -Temperatur, -Geschwindigkeit, -Wellenlänge → **bestimmt durch Teilchendichte $n = N/V$!!**

$$\left. \begin{aligned} k_F^{(3D)} &= (3\pi^2 n^{(3D)})^{1/3} & E_F &= \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n^{(3D)})^{2/3} & T_F &= \frac{E_F}{k_B} & v_F &= \frac{\hbar k_F}{m} & \lambda_F &= \frac{2\pi}{k_F} \\ &\approx 10^{10} \text{ m}^{-1} & &\approx 4 \text{ eV} & &\approx 50\,000 \text{ K} & &\approx 10^6 \text{ m/s} & &\approx 1 \text{ \AA} \end{aligned} \right\} @ n^{(3D)} = 5 \times 10^{28} \text{ m}^{-3}$$

• **Zustandsdichte bei der Fermi-Energie E_F (3D):**

$$\text{mit } D(E_F) = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} E_F^{1/2} \text{ und } E_F = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n)^{2/3}$$

$$\Rightarrow \frac{D(E_F)}{V} = \frac{3}{2} \frac{n}{E_F}$$

Zusammenfassung: Teil 15, 22.12.2020/2

- Gesamtenergie aller Elektronen bei $T = 0$

$$E_{\text{ges}} = 2 \sum_{k \leq k_F} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad \rightarrow \quad \frac{E_{\text{ges}}}{N} = \frac{3}{5} E_F$$

- Druck, der von Elektronen ausgeübt wird: $p = - \left(\frac{\partial E_{\text{ges}}}{\partial V} \right)_{N=\text{const}} = -N \frac{3}{5} \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 N)^{2/3} \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{1}{V} \right)^{2/3}_{N=\text{const}}$

$$\rightarrow \quad p = \frac{2}{3} \frac{E_{\text{ges}}}{V} = \frac{2}{5} E_F n$$

- freies Elektronengas bei $T > 0$:

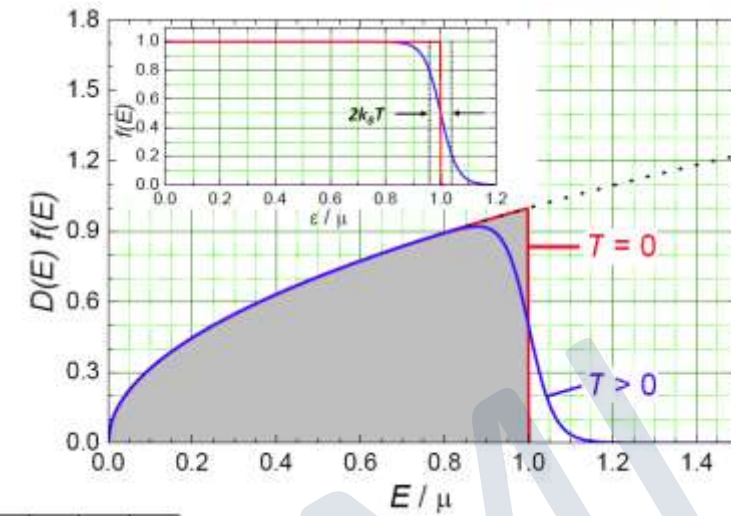
Quantenstatistik für Fermionen

Fermi-Dirac-Verteilung

$$f(E) = \frac{1}{\exp\left(\frac{E - \mu}{k_B T}\right) + 1}$$

μ : chemisches Potenzial,
mittlere Energie pro zusätzlichem Teilchen

$E - \mu$: Teilchenenergie bezogen auf das
chemische Potenzial
 $f(E = \mu) = 1/2$



- chemisches Potenzial

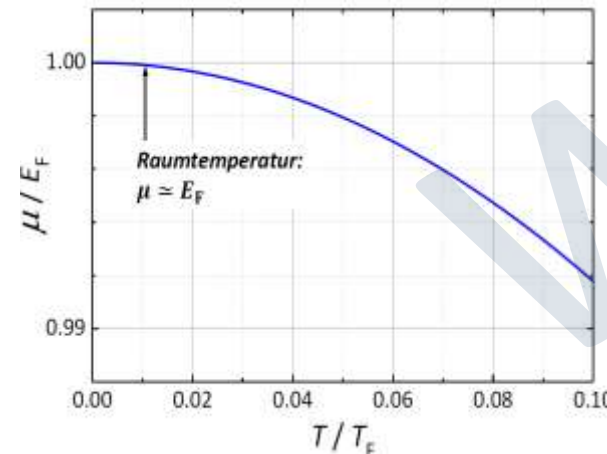
$$T = 0: \quad \mu(T = 0) = E_F$$

$$T > 0: \quad N = \int_0^\infty D(E) f(E, \mu, T) dE$$

Sommerfeld-Entwicklung:

$$\rightarrow \mu(T > 0) < E_F$$

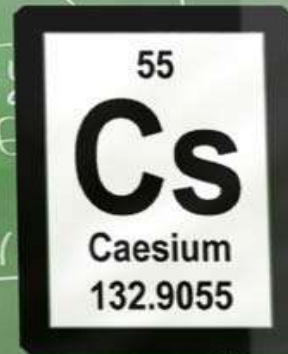
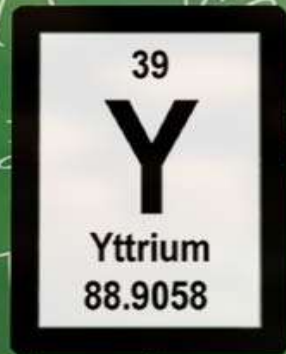
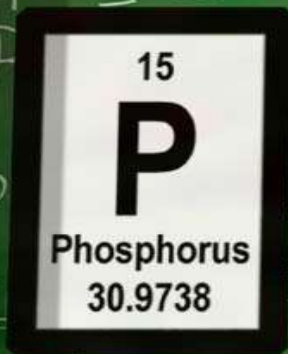
$$\mu(T) = E_F \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{T}{T_F} \right)^2 \right]$$



$T/T_F \approx 10^{-2}$
für Metalle bei $T = 300 \text{ K}$

Frohe Weihnachten

$$\begin{aligned} (\vec{E} \Delta \vec{S}) &= E \Delta S, & \oint (\vec{E} \Delta \vec{S}) &= \int \text{div } \vec{E} dv & \oint (\vec{E} d\vec{l}) &= 0 \\ E &= \frac{\Delta N}{\Delta S} & \Delta N &= E \Delta S & \text{div } \vec{E} &= (\nabla \cdot \vec{E}) = \frac{\partial E_x}{\partial x} + \frac{\partial E_y}{\partial y} + \frac{\partial E_z}{\partial z} \end{aligned}$$



$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = \frac{\psi_{i+1,j} + \psi_{i-1,j} - 2\psi_{i,j}}{h^2}$$

$$\frac{\partial \psi}{\partial x} = \frac{\psi_{i+1,j} - \psi_{i,j}}{h} \quad \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} = \frac{\psi_{i,j} + \psi_{i,j-1} - 2\psi_{i,j}}{h^2}$$

$$\psi_{i+1,j} + \psi_{i-1,j} + \psi_{i,j+1} + \psi_{i,j-1} = 4\psi_{i,j} \quad \psi_{i,j} = \frac{1}{4} (\psi_{i+1,j} + \psi_{i-1,j} + \psi_{i,j+1} + \psi_{i,j-1})$$