
Kap. 4:

Elektronen in Metallen: Sommerfeld-Theorie

4. Motivation (1)

- bisher: Eigenschaften des Atomgitters:
 - Schwingungen → spezifische Wärme des Gitters
 - Bindung → Elastizität etc.
- jetzt: Eigenschaften des Elektronensystems:
 - spezifische Wärme der Leitungselektronen
 - elektrische Leitfähigkeit etc.
- **adiabatische Näherung nach Born-Oppenheimer:**
 - Elektronen folgen quasi instantan der Bewegung der Kerne
 - ⇒ Entkopplung der Dynamik der Atome des Kristallgitters von der Dynamik der Elektronen
- **statischer Grenzfall:**
 - Die Bewegung der Kerne erfolgt so langsam im Vergleich zu der der Elektronen, dass sie im Wesentlichen vernachlässigt werden kann (nicht für Transporteigenschaften!)
 - ⇒ Bewegung der Elektronen im statischen Potential!

4. Problemstellung (2)

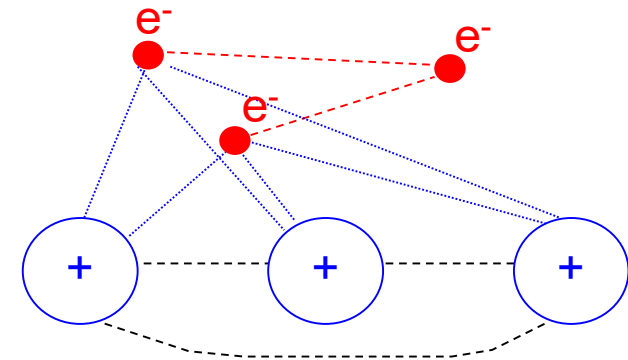
Wechselwirkungspotential:

Die wesentliche Wechselwirkung im Festkörper ist die elektrostatische Coulomb-Wechselwirkung

$$V = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_1 \cdot q_2}{|\underline{R}_1 - \underline{R}_2|}$$

zwischen:

- einem beliebigen Kern mit allen anderen Kernen
- einem beliebigen Elektron mit allen Kernen
- einem beliebigen Elektron mit allen anderen Elektronen



⇒ extremes Vielteilchenproblem mit $\sim 10^{23}$ Teilchen!

→ unlösbar
(selbst das Dreikörperproblem der klassischen Mechanik ist nicht analytisch lösbar)

hier:
Näherungslösungen für einfache Metalle

4. Modellvorstellungen (3)

Zur Beschreibung des Elektronensystems in einfachen Metallen werden folgende Näherungsannahmen gemacht:

1. Stark gebundene, kernnahe Elektronen und Kerne werden zu positiv geladenen **Atomrümpfen** zusammengefasst.
2. Die Kernbewegung wird vernachlässigt. Bewegliche **Leitungselektronen** "sehen" die Atomrümpfe als **statisches, periodisches Potential**.
3. Elektronen sind im Festkörper gebunden. Um sie freizusetzen, muss eine **Austrittsarbeit** geleistet werden.
4. Die Coulomb-Wechselwirkung der Elektronen untereinander wird vernachlässigt bzw. in ein konstantes mittleres Potential gesteckt: **$e^- - e^-$ Korrelationseffekte werden vernachlässigt**.

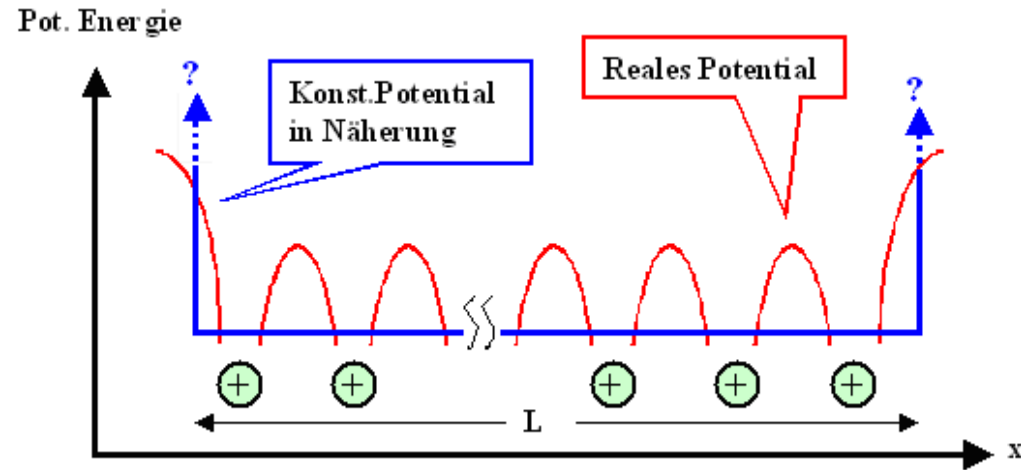
Beachte:

die $e^- - e^-$ Korrelationseffekte führen zu vielen faszinierenden Eigenschaften von Festkörpern, bekanntester Effekt: kollektiver Magnetismus (Ferromagnetismus), daneben: Supraleitung, Magnetowiderstand, etc.

4. Einelektronen-Näherung (4)

- obige Näherungsannahmen führen zur **Einelektronennäherung**:
ein einzelnes (repräsentatives) Elektron bewegt sich im statischen periodischen Potential, das von den Atomrümpfen und anderen Elektronen erzeugt wird

→ Bändermodell (s. später)



- ersetzt man zusätzlich die Variation des Potentials im Festkörper in 0. Näherung durch ein konstantes Potential (+ Potentialwände an der Festkörper-Oberfläche), so kommt man zum Modell **freier Elektronen** → "Elektronengas"

Quantenmechanische Behandlung: Schrödingergleichung + Berücksicht. **Pauliprinzip!**

4. Elektronengas in 1D (5)

- Festkörper als **Potentialkasten** mit unendlich hohen Wänden im Abstand L
- e^- der Masse m beschrieben durch Wellenfunktion $\Psi_n(x)$
- $\Psi_n(x)$ als Lösung der **Schrödingergleichung**:
$$H\Psi = E\Psi;$$

- freie Elektronen \rightarrow keine potentielle Energie: $\mathbf{H} = \frac{p^2}{2m}; p = -i\hbar \frac{d}{dx}$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\Psi_n}{dx^2} = E_n \Psi_n$$

wo E_n die Energie des Elektrons im Eigenzustand mit der **Quantenzahl n** bezeichnet.

- **Randbedingungen** (unendlich hohe Potentialwände):

$$\Psi_n(0) = 0; \Psi_n(L) = 0$$

- Lösung der Schrödingergleichung im 1D-Potentialkasten der Länge L :

4. Elektronengas in 1D (6)

$$\Psi_n(x) = \begin{cases} 0 & x \leq 0; x \geq L \\ A \cdot \sin\left(\frac{n\pi}{L} \cdot x\right) & 0 < x < L \\ n = 1, 2, 3, \dots \end{cases}$$

Bew.: -Randbed. erfüllt: $\Psi_n(0) = \Psi_n(L) = 0$
 -innerhalb des Topfs gilt:

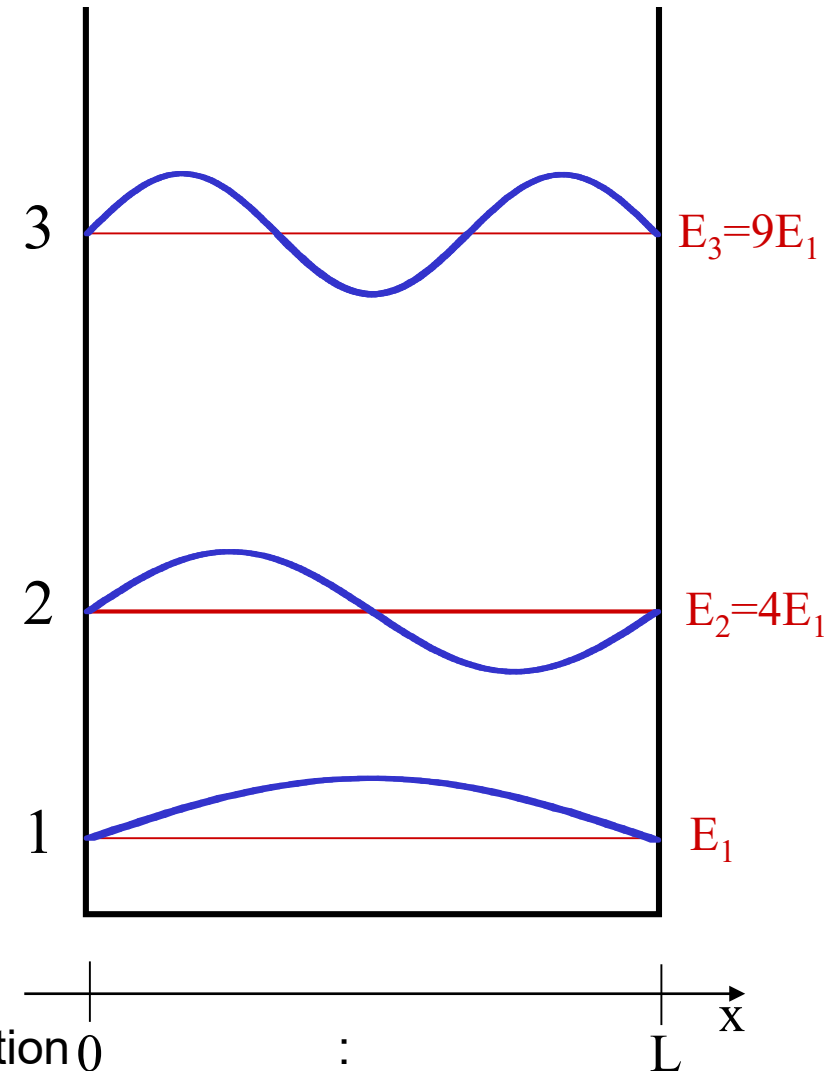
$$\frac{d\Psi_n(x)}{dx} = A \cdot \left(\frac{n\pi}{L}\right) \cos\left(\frac{n\pi}{L} \cdot x\right)$$

$$\frac{d^2\Psi_n(x)}{dx^2} = -A^2 \left(\frac{n\pi}{L}\right)^2 \sin\left(\frac{n\pi}{L} \cdot x\right)$$

Vergleich mit Schrödingergleichung ergibt:

$$E_n = n^2 \cdot E_1 \quad \text{quantisierte Energieniveaus}$$

$$E_1 = \frac{h^2}{8mL^2} \quad \text{Nullpunktsenergie}$$



Die Nullpunktsenergie ist eine Folge der Unschärferelation 0
 je schmaler der Kasten, d. h. je stärker das Teilchen lokalisiert,
 desto höher sein Impuls, d. h. seine kinetische Energie.

$$\Delta p \cdot \Delta x \geq \hbar / 2$$

4. Die Protagonisten (7)



Wolfgang Pauli
(1900 - 1958)

Nobelpreis 1945



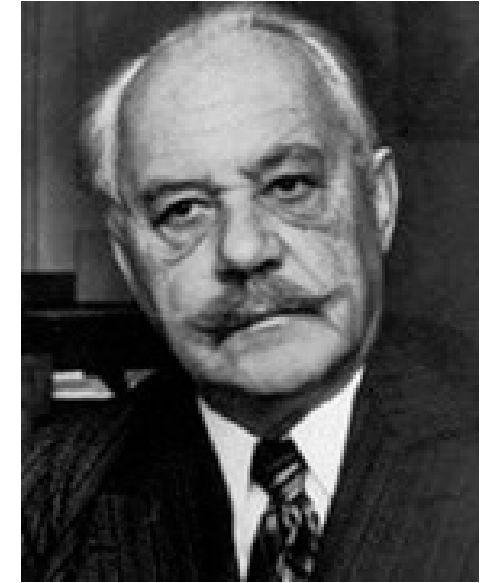
Enrico Fermi
(1901 - 1954)

Nobelpreis 1938



Paul Dirac
(1902 - 1984)

Nobelpreis 1933



Arnold Sommerfeld
(1868 - 1951)

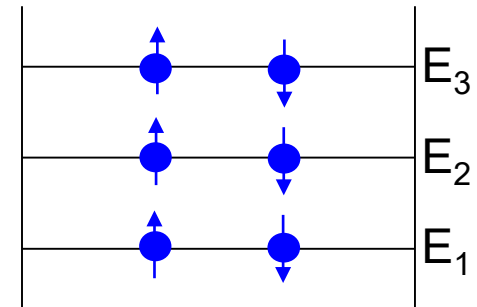
Kein Nobelpreis...
...aber „Doktorvater“
von Bethe, Debye,
Heisenberg, Pauli,
Pauling, Rabi

4. Pauli-Prinzip (8)

- Elektronen haben **Spin $\frac{1}{2}$** , sind also **Fermionen**
- Für sie gilt das **Pauli-Prinzip**:

zwei Elektronen können nicht denselben quantenmechanischen Zustand besetzen, d. h. sie müssen sich in mindestens einer Quantenzahl unterscheiden.

- **Quantenzahlen** der Elektronen im Potentialtopf sind:
 - Hauptquantenzahl n
 - magnetische Quantenzahl $m_s = \pm \frac{1}{2}$
für Spin nach oben / nach unten $\uparrow \downarrow$



\Rightarrow jedes Energieniveau, charakterisiert durch die Quantenzahl n , kann mit höchstens zwei Elektronen besetzt werden, die sich durch m_s unterscheiden.

- Bei N Elektronen (N sei gerade) ergibt sich der höchste besetzte Energiezustand zu:

$$2n_F = N \Rightarrow E_F = \frac{h^2}{8mL^2} \left(\frac{N}{2} \right)^2$$

Fermi-Energie

= höchstes besetztes Energieniveau im Grundzustand

4. Fermi-Dirac-Verteilung (9)

Fermi-Dirac-Verteilung:

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

Exkurs: Chemisches Potential

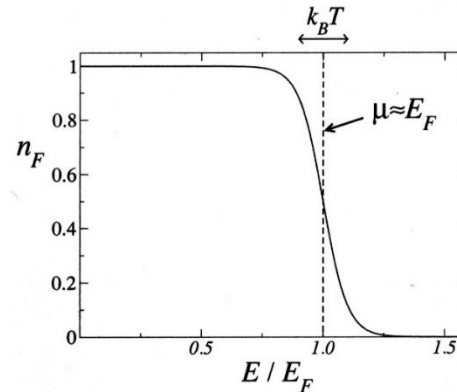
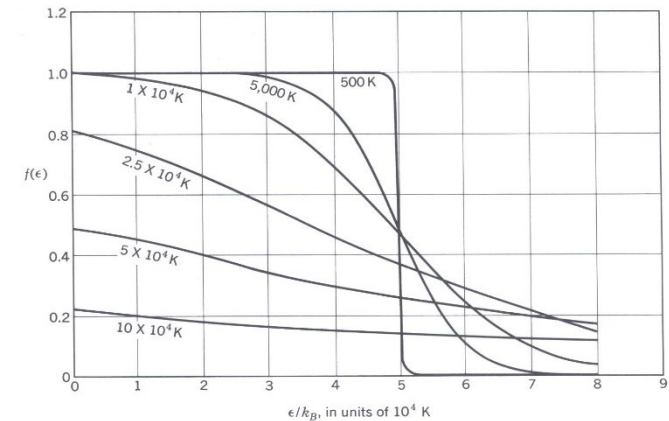


Fig. 4.1 The Fermi distribution for $k_B T \ll E_F$. The dashed line marks the chemical potential μ , which is approximately E_F . At $T = 0$ the distribution is a step, but for finite T it gets smeared over a range of energies of width a few times $k_B T$.



Exkurs: Temperaturabhängigkeit der Fermi-Energie

- Für $T = 0$ sind alle Zustände unterhalb der Fermi-Energie E_F besetzt, alle oberhalb sind unbesetzt (Grundzustand).
- Für $T > 0$ werden auch höhere Energieniveaus besetzt, indem Elektronen aus Energieniveaus nahe der Fermienergie in höhere Energiezustände wechseln → die scharfe Stufe wird ausgeschmiert.
- Das **chemische Potential** μ ist temperaturabhängig. Es wird festgelegt durch die Bedingung, daß die Teilchenzahl N konstant sein muß. Für $T = 0$ gilt: $\mu = E_F$. Für alle T : $f(\mu) = \frac{1}{2}$.
- Im **Grenzfall hoher Energien** $E - \mu \gg k_B T$ geht die Fermi-Dirac-Verteilung in die Boltzmann-Verteilung $f(E, T) \sim e^{(\mu-E)/k_B T}$ über.

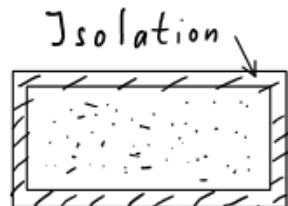
Thermodynamische Systeme:

Situation:

Gegebene Größen

Im Gleichgewicht extremal:

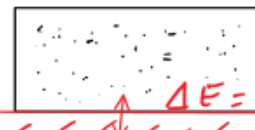
Entsprechung in der statistischen Physik



$$U, V, N$$

Entropie S max.

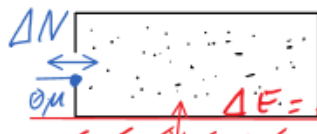
mikrokanonisches Ensemble



$$T, \cancel{U}, V, N$$

Freie Energie
 $F = U - TS$ min.

kanonisches Ensemble



$$T, V, \cancel{U}, \mu$$

$\Omega = U - TS - \mu N$
min.

großkanonisches Ensemble

$$n(x) = \frac{1}{e^x + 1} \stackrel{!}{\leq} 1 \quad \text{mit } x = \frac{E - \mu}{k_B T}$$

↑ Pauli-Prinzip

Grundsätzlich: $\mu = \mu(T)$ chem. Pot. (Kontrollparameter f. Teilchenzahl)

Bei tiefen Temperaturen: $\mu \approx E_F = \text{const.}$

inkl. Raumtemp.! Relevante Temperaturskala: $T_F := \frac{E_F}{k_B}$ (typ. Wert: 50.000 K)

$$\Rightarrow n_{FD} = \frac{1}{e^{(E-E_F)/k_B T} + 1}$$

Spezialfall $T = 0 \text{ K}$:

$$E < E_F \Rightarrow n_{FD} = \frac{1}{e^{-\infty} + 1} = 1 \quad \text{alle Zustände bis } E_F \text{ besetzt}$$

$$E > E_F \Rightarrow \frac{1}{e^{+\infty} + 1} = 0 \quad \text{" " oberhalb } E_F \text{ unbesetzt}$$

$T > 0 \text{ K}$: Ausschmierung der „Fermikante“ + kleineres μ

↓
auch bei RT relevant
→ Wärmekap. des
Elektronengases

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

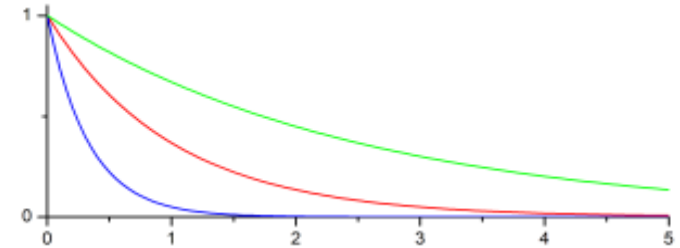
erst weit oberhalb der
Schmelztemperatur relevant

4. Statistische Verteilungen der Thermodynamik (10)

- Boltzmann-Verteilung

$$P(E) = \frac{1}{Z} \cdot e^{-\frac{E}{k_B T}}$$

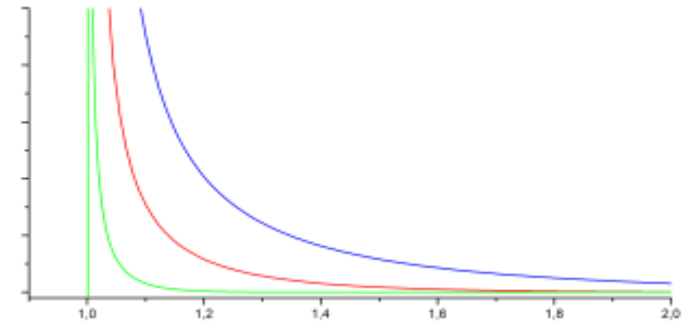
Wahrscheinlichkeit, ein Teilchen eines kanonischen Ensembles mit einer bestimmten Energie zu finden.



- Bose-Einstein-Verteilung

$$n(E, T) = \frac{1}{e^{(E-\mu)/k_B T} - 1}$$

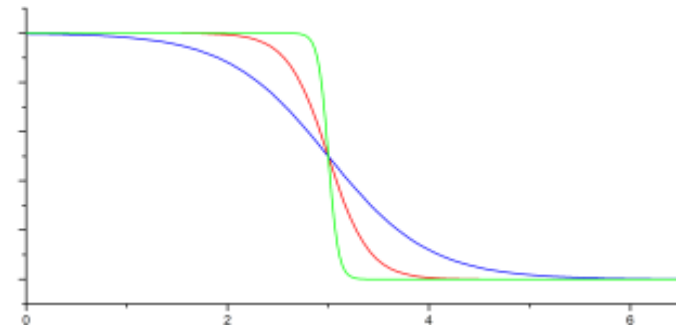
Beschreibt die Energieverteilung in einem System nicht-wechselwirkender Bosonen.



- Fermi-Dirac-Verteilung

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

Beschreibt die Verteilung von Energien in einem Fermionensystem.

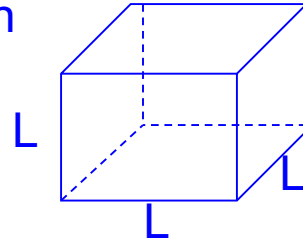


μ = chemisches Potential: definiert durch $f(\mu, T) = 1/2$; für $T = 0$: $\mu = E_F$

4. Elektronengas in 3D (11)

- realistisches Modell für FK:

3d Potentialkasten



$$V(x, y, z) = \begin{cases} 0 & \text{für } \begin{cases} 0 < x < L \\ 0 < y < L \\ 0 < z < L \end{cases} \\ \infty & \text{sonst} \end{cases}$$

- Schrödingergleichung:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \Psi_k(x, y, z) = E_k \cdot \Psi_k(x, y, z)$$

- Ansatz: Separation der drei Ortskoordinaten in Produktform:

$$\Psi(x, y, z) = A \cdot \sin(k_x \cdot x + \varphi_x) \cdot \sin(k_y \cdot y + \varphi_y) \cdot \sin(k_z \cdot z + \varphi_z)$$

- Einsetzen in SG, Bestimmen der Konstanten φ_x , φ_y , φ_z aus den Randbedingungen:

$$\Psi_n(\underline{r}) = A \cdot \sin\left(\frac{n_x \cdot \pi}{L} \cdot x\right) \sin\left(\frac{n_y \cdot \pi}{L} \cdot y\right) \sin\left(\frac{n_z \cdot \pi}{L} \cdot z\right)$$

Ergebnis: stehende Wellen entlang der drei Raumrichtungen.

4. Periodische Randbedingungen (12)

- periodische Randbedingungen: $\Psi(x + L, y, z) = \Psi(x, y, z)$

- Lösung der Schrödingergleichung: laufende Wellen: $\Psi_K(\underline{r}) = e^{i\vec{k} \cdot \underline{r}}$

(Beachte: $|\Psi_K(\underline{r})|^2 = 1 \rightarrow$
Wahrscheinlichkeit, das Elektron mit
im FK zu finden, ist überall gleich!)

$$\left. \begin{matrix} k_x \\ k_y \\ k_z \end{matrix} \right\} = 0; \pm \frac{2\pi}{L}; \pm \frac{4\pi}{L}; \dots = n \cdot \frac{2\pi}{L}$$

- mit diesen Wellenvektoren werden die periodischen Randbedingungen erfüllt:

$$\begin{aligned} \exp(ik_x(x + L)) &= \exp(2\pi i n(x + L / L)) = \exp(2\pi i n x / L) \cdot e(2\pi i n) \\ &= \exp(2\pi i n x / L) = \exp(ik_x x). \end{aligned}$$

- die Schrödingergleichung wird erfüllt für:

$$E_K = \frac{\hbar^2}{2m} k^2 = \frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)$$

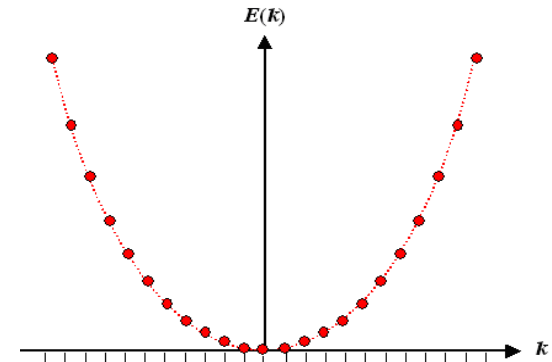
4. Dispersionsrelation des freien Elektronengases (13)

- Dispersionsrelation freies Elektronengas:

$$E_K = \frac{\hbar^2}{2m} k^2 = \frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)$$

ergibt sich auch direkt aus der *de Broglie Beziehung*:

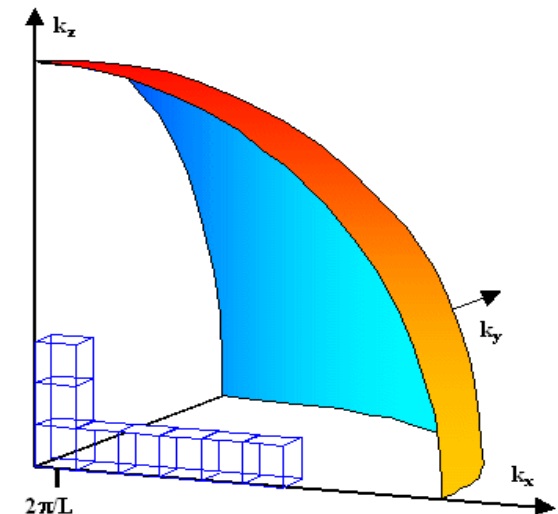
$$\underline{p} = \hbar \underline{k} \ \& \ E = \frac{p^2}{2m} \Rightarrow E = \frac{\hbar^2 \underline{k}^2}{2m}$$



- Fermi-Kugel:

im Grundzustand eines N-Elektronensystems sind alle Zustände innerhalb einer Kugel mit Radius k_F (Fermi-Wellenzahl) besetzt:

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m} k_F^2$$

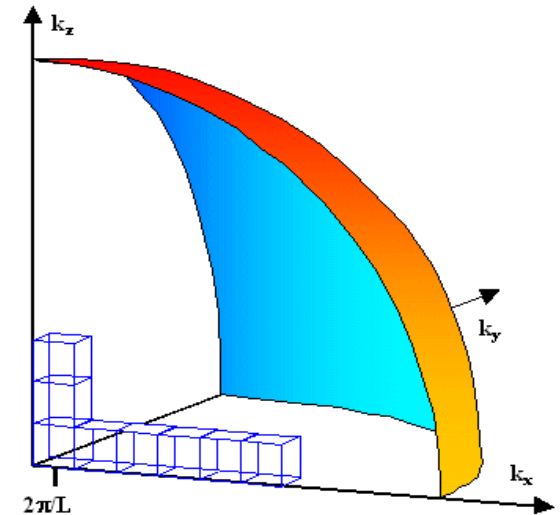


4. Fermikugel (14)

- Ein erlaubter Wellenvektor pro Volumenelement

$$\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3 \text{ des } \underline{k}\text{-Raumes.}$$

- In einer Kugel mit Radius k_F , d. h. mit Volumen $\frac{4\pi}{3}k_F^3$
befinden sich demnach
$$2 \cdot \frac{\frac{4\pi}{3}k_F^3}{\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3} = \frac{V}{3\pi^2}k_F^3 = N$$



mögliche, im Grundzustand besetzte Zustände (Faktor 2 wg. Spinartung)

- Somit ergibt sich die **Fermi-Wellenzahl k_F** :

$$k_F = \left(\frac{3\pi^2 N}{V}\right)^{1/3} = (3\pi^2 n)^{1/3}$$

Sie hängt nur von der Elektronendichte n im Kristall ab.

4. Fermi-Energie und -Geschwindigkeit (15)

• Aus $k_F = \left(\frac{3\pi^2 N}{V} \right)^{1/3}$ ergibt sich mit $E_F = \frac{\hbar^2}{2m} k_F^2$ die **Energie**

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

• Aus $\hbar k_F = m \cdot v_F$ ergibt sich die **Fermi-Geschwindigkeit**

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

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
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
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

Zsf.:
Freies Elektronengas

Beachte: Die Fermi-Temperatur von Metallen liegt typischerweise zwei Größenordnungen über der Schmelztemperatur! ($E_F = k_B T_F$)

Zusammenfassung freies Elektronengas:

1) Periodische Randbedingungen:

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = A \cdot e^{i\vec{k}\vec{r}} \quad \vec{k} = \frac{2\pi}{L} \begin{pmatrix} n_x \\ n_y \\ n_z \end{pmatrix}$$

↓
Länge des Festkörpers

diskrete k-Werte
 $n_x = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$
 $n_y \dots$
 $n_z \dots$

Volumen pro k-Zust.: $\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3$

2) Zentrale Beziehungen:

Dispersionsrelation

$$E = \frac{|\vec{p}|^2}{2m} = \frac{\hbar^2 |\vec{k}|^2}{2m} = \frac{\hbar^2 (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)}{2m}$$

Grundzustand

innerhalb Kugel mit Radius k_F

Teilchenzahl

$$N = 2 \sum_{\vec{k}} n_{FD} \left(\frac{E(\vec{k}) - \mu}{k_B T} \right) \approx 2 \cdot \frac{V}{(2\pi)^3} \int d^3k n_{FD}$$

Spin

Definition Fermi-Energie

chem. Potential bei $T = 0 K$:

$$E_F = \frac{\hbar^2 p_F^2}{2m} = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m}$$

Fermi-Wellenvektor

$$N \approx 2 \cdot \frac{V}{(2\pi)^3} \int_{k \leq k_F} d^3k n_{FD} = 2 \cdot \frac{V}{(2\pi)^3} \int_{k \leq k_F} d^3k \Theta(E_F - E(\vec{k}))$$

$$= 2 \cdot \frac{V}{(2\pi)^3} \int_0^{k_F} d\hbar \hbar^2 4\pi$$

$$= 2 \cdot \frac{V}{(2\pi)^3} \frac{4}{3} \pi k_F^3$$

somit $n = \frac{N}{V} = \frac{1}{3\pi^2} k_F^3$

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

↓
 $\Theta(x) = \begin{cases} 1 & x \geq 0 \\ 0 & x < 0 \end{cases}$
 Stufenfkt.

4. Zustandsdichte freier Elektronen in 3D (16)

- Bei der Berechnung der Fermi-Energie haben wir gesehen, dass sich aus der Anzahl

der Zustände N eine maximale Elektronenenergie $E = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{3\pi^2 N}{V} \right)^{2/3}$ berechnet.

Umgekehrt gibt es bis zu einer Energie E maximal $N = \frac{V}{3\pi^2} \left(\frac{2mE}{\hbar^2} \right)^{3/2}$ Zustände.

- Die Zustandsdichte, d. h. die Anzahl der Zustände pro Energieintervall, ergibt sich

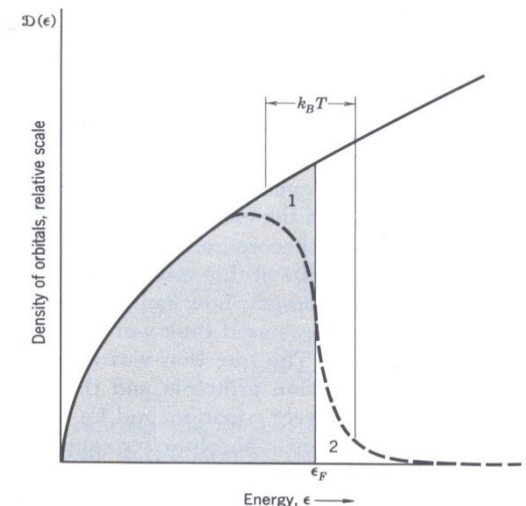
daraus durch Ableitungsbildung:

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

**Alternat. Rechnung:
Zustandsdichte**

oder: $D(E) = \frac{3}{2} \cdot \frac{N}{E}$ d. h. die Zustandsdichte ist bis auf einen Faktor 3/2 gegeben durch die Anzahl der Leitungselektronen geteilt durch deren maximale Energie.

- Bei endlichen Temperaturen ergibt sich die Dichte gefüllter Zustände durch Multiplikation der Zustandsdichte mit der Fermiverteilung $n_{FD}(E, T) \cdot D(E)$: \rightarrow



Zustandsdichte freier Elektronen in 3D:

$$\begin{aligned}
 \text{Startpunkt Teilchenzahl } N &= 2 \cdot \frac{V}{(2\pi)^3} \int d^3k \, n_{FD} \left(\frac{E(\vec{k}) - \mu}{k_B T} \right) \\
 &= \frac{V}{4\pi^3} \int_0^\infty dk \, k^2 \, n_{FD} \\
 &= \frac{V}{\pi^2} \int_0^\infty dk \, k^2 \, n_{FD} \\
 &\quad \downarrow \\
 &\quad k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} \quad dk = \sqrt{\frac{m}{2\hbar^2 E}} dE \\
 &= \frac{V}{\pi^2} \sqrt{\frac{m}{2\hbar^2}} \int_0^\infty dE \, E^{-1/2} \frac{2mE}{\hbar^2} n_{FD} \\
 &= V \underbrace{\frac{m^{3/2} \sqrt{2}}{\pi^2 \hbar^3}} \int_0^\infty dE \sqrt{E} \, n_{FD}
 \end{aligned}$$

Da das Ergebnis die Teilchenzahl N ist, kann der Integrand als Zustandsdichte gedeutet werden:

$$N = V \int_0^\infty dE \, g(E) \, n_{FD}$$

mit $g(E) := \frac{(2m)^{3/2}}{2\pi^2 \hbar^3} \sqrt{E}$

Def.
Zustandsdichte
pro Volumen

$$= \frac{3}{2} \frac{n}{E_F} \sqrt{\frac{E}{E_F}}$$

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

4. Spezifische Wärme (klassisch) (17)

- In der Drude-Theorie erwartet man von den Leitungselektronen folgenden Zusatzbeitrag zur spezifischen Wärmekapazität, wobei N und n die Anzahl bzw. die Anzahldichte der Leitungselektronen bezeichnet:

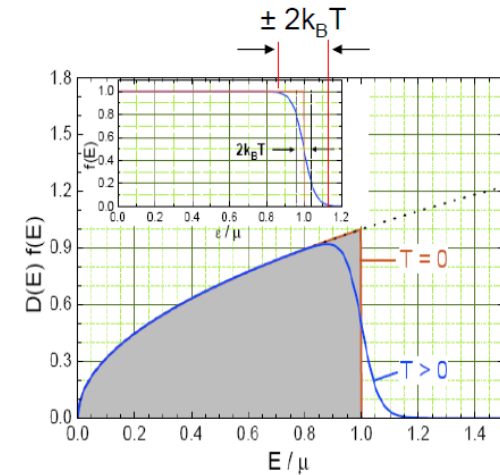
$$C_V^{EI} = \frac{1}{V} \cdot \frac{3}{2} N k_B = \frac{3}{2} n k_B$$

- Tatsächlich werden nur kleinste Abweichungen vom Dulong-Petit-Wert in der Größenordnung von einigen Prozent beobachtet. Warum?

4. Spezifische Wärme (quantenmechanisch) (18)

- Quantenmechanik: Pauli-Prinzip:
Nur die Elektronen nahe des Fermi-Niveaus können thermisch angeregt werden!

**Rechnung:
Spezifische Wärmekapazität freier Elektronen**



- Von den N Leitungselektronen kann nur ein Bruchteil von ungefähr T/T_F bei der Temperatur T thermisch angeregt werden, da nur diese Elektronen in einem Energiebereich $\sim k_B T$ um die Fermi-Energie liegen. Jedes dieser Elektronen hat eine zusätzliche thermische Energie von $\sim k_B T$

⇒ thermische Energie der Leitungselektronen:
$$U \approx N \cdot \frac{T}{T_F} \cdot k_B T$$

⇒ spezifische Wärme der Leitungselektronen:
$$C_{el} = \frac{\partial U}{\partial T} \approx N k_B \cdot \frac{T}{T_F}$$

Bei Raumtemperatur $3 \cdot 10^2$ K und $T_F \sim 3 \cdot 10^4$ K wird $C_{el} \sim 0,01 \cdot N k_B$, wie beobachtet.

Spezifische Wärmekapazität freier Elektronen:

$$N = V \int_0^{\infty} dE g(E) n_{FD} \left(\frac{E - \mu}{k_B T} \right) \quad (1)$$

$$E_{ges} = V \int_0^{\infty} dE g(E) n_{FD} \left(\frac{E - \mu}{k_B T} \right) \cdot E \quad (2)$$

Def. von μ

E_{ges} als gewichteter Mittelwert

μ aus (1), in (2) einsetzen, dann $C = \frac{\partial E_{ges}}{\partial T}$ aber nicht analytisch durchführbar

$$E_{ges}(T) = \underbrace{E(T=0)}_{\frac{3}{5} N E_F} + \underbrace{\frac{1}{2} \frac{\partial^2 E}{\partial T^2} T^2}_{\frac{1}{2} \tilde{\gamma} V g(E_F) (k_B T) (k_B T)} \rightarrow \text{Taylorentw. um Minimum}$$

heurist. Ansatz

Anzahl Elektronen im Intervall $k_B T$ an der Fermikante
Energieaufnahme pro Elektron

$$C = \frac{\partial E_{ges}}{\partial T} = \tilde{\gamma} V g(E_F) k_B^2 T$$

$$\sim \frac{3}{2} \frac{n}{k_B T_F}$$

$$C = \tilde{\gamma} \left(\frac{3}{2} N k_B \right) \frac{T}{T_F} = \gamma T \quad \checkmark$$

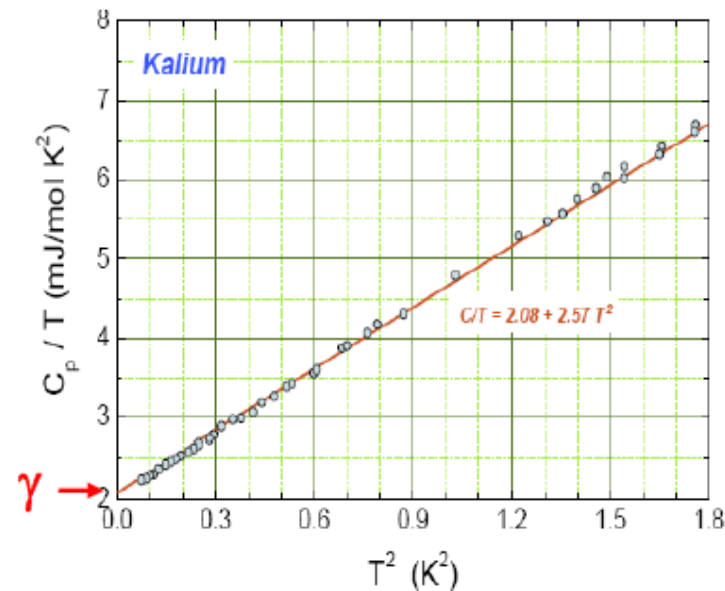
$$\tilde{\gamma} = \frac{\pi^2}{3} \quad (\text{Ergebnis lt. Sommerfeld-Näherung})$$

4. Spezifische Wärme (quantenmechanisch) (19)

Experimentelle Bestimmung der spezifischen Wärme: keine Entkopplung von Gitter- und Elektronenbeiträgen. Aber: Trennung dennoch möglich

Metall: $C_p = \gamma \cdot T + A \cdot T^3$

Bestimmung von γ :
plot $C_p / T = \gamma + A \cdot T^2$



4. Spezifische Wärmekapazität freier Elektronen (20)

Experimentelle und theoretische Werte für γ (in Vielfachen von $10^{-4} \text{ J / (K mol)}$):

Material	γ_{exp}	γ_{th}
Lithium (Li)	18	7.4
Sodium (Na)	15	11
Potassium (K)	20	17
Copper (Cu)	7	5.0
Silver (Ag)	7	6.4
Beryllium (Be)	2	2.5
Bismuth (Bi)	1	5.0
Manganese (Mn)	170	5.2

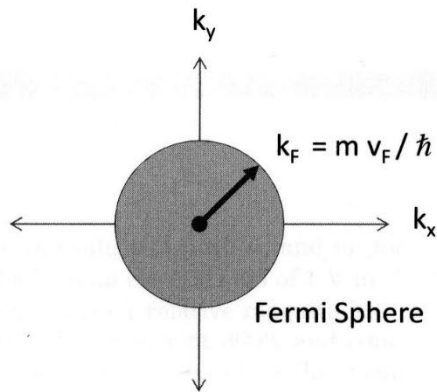
← stark lokalisierte 3d-Elektronen

Grund für Abweichungen: Gitterstruktur der Festkörper

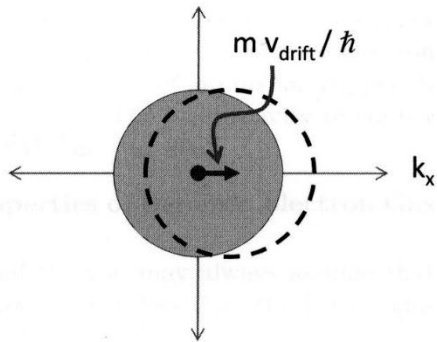
- Elektronen besitzen im kristallinen Festkörper „effektive Masse“ $m_{\text{eff}} \neq 9,1 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$
→ berücksichtigt Wechselwirkung mit dem Gitter
- Sondereffekte bei stark bei stark lokalisierten Elektronen innerer Schalen (3d, 4f)

4. Drude-Theorie im Licht der Sommerfeld-Beschr. (21)

Vergleich:
Drude- und Sommerfeld-Modell



Fermikugel ohne äußeres elektrisches Feld



Fermikugel mit äußerem elektrischen Feld

Fig. 4.3 Drift velocity and fermi velocity. The drift wavevector is the displacement of the entire Fermi sphere (which is generally very very small) whereas the Fermi wavevector is the radius of the Fermi sphere, which can be very large. Drude theory makes sense if you think of it as a transport equation for the center of mass of the entire Fermi sphere—i.e., it describes the drift velocity. Scattering of electrons only occurs between the thin crescents that are the difference between the shifted and unshifted Fermi spheres.

Die gesamte Fermikugel verschiebt sich unter Einwirkung des elektrischen Feldes.

Ihre (geringe) Bewegung wird durch die Drude-Transportgleichung beschrieben: „Drift-Geschwindigkeit“

Drude- und Sommerfeld-Modell im Vergleich: quantenmechanische Korrekturen

- Seebeck-Koeffizient:

$$\mathcal{S} = - \frac{c_v}{3e}$$

$$c_v = \frac{3}{2} k_B \quad (\text{pro Teilchen, kl.})$$
$$\hookrightarrow \frac{3}{2} k_B \frac{T}{T_F}$$

- Wiedemann-Franz-Gesetz:

$$\kappa = \frac{1}{3} n c_v \underbrace{\langle v \rangle \lambda}$$

zu groß um T_F/T

$$\langle v \rangle^2 \sim \frac{1}{2} m v_F^2 \sim k_B T_F = E_F$$

zu klein um Faktor T/T_F

- Gültigkeit der Transport-Gleichung:

$$\frac{d\vec{p}}{dt} = \vec{F} - \frac{\vec{p}}{\tau}$$

beschreibt Schwerpunktbewegung
der Fermikugel mit

$$v_{\text{Drift}} \ll v_F$$

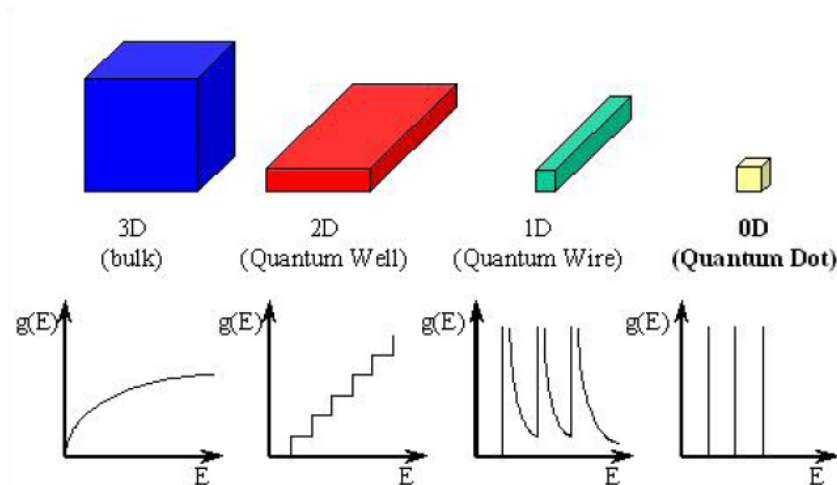
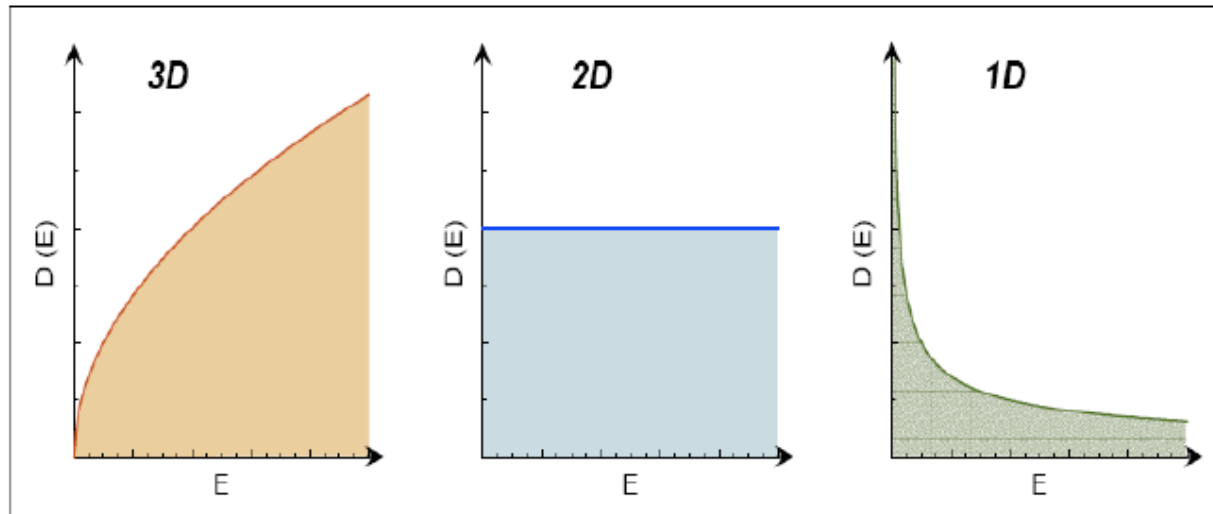
4. Probleme des Freien-Elektron-Modells (22)

Die Sommerfeld-Theorie kann Folgendes nicht erklären:

- Freie Weglänge im Bereich von bis zu 10 nm (bei Raumtemperatur). Wieso streuen die Elektronen nicht an den Atomrümpfen?
- Wieso können wir annehmen, dass nur ein oder zwei Elektronen pro Atom „frei“ sind?
- Positives Vorzeichen beim Hall-Effekt bei einigen Materialien.
- Färbung von Metallen (>Absorptionsspektrum).
- Wärmekapazität kann nach wie vor für bestimmte Metalle bis zu einem Faktor 10 falsch sein.
- Ferromagnetische Eigenschaften und Korrelationseffekte (> Elektron-Elektron-Wechselwirkung).

4. Dimensionsabhängigkeit der Zustandsdichte (23)

In die Berechnung der Zustandsdichte geht entscheidend die Dimensionalität ein:



Ergebnis für freie Elektronen unter
Berücksichtigung der quantisierten
Zustände in 3 D – 0 D

4. Spinaufgespaltene Zustandsdichte (24)

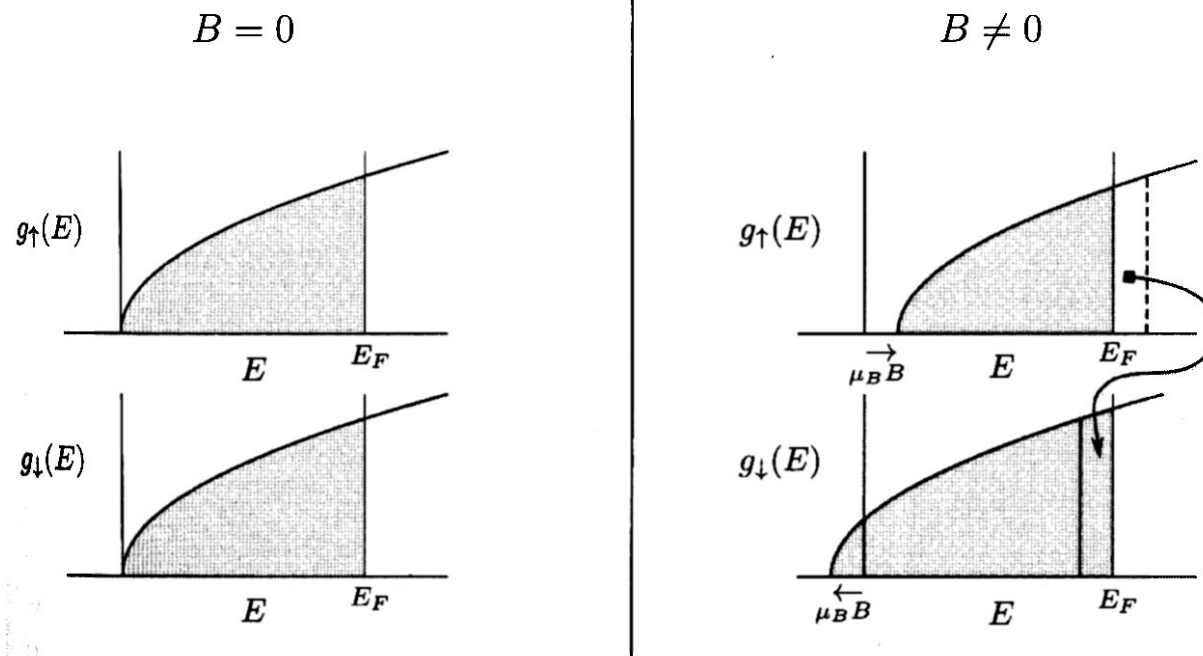


Fig. 4.2 Filling of electronic states up to the Fermi energy. **Left:** Before the magnetic field is applied the density of states for spin-up and spin-down are the same $g_{\uparrow}(E) = g_{\downarrow}(E) = g(E)/2$. Note that these functions are proportional to $E^{1/2}$ (see Eq. 4.11) hence the shape of the curve, and the shaded region indicates the states that are filled. **Right:** When the magnetic field is applied, the states with up and down spin are shifted in energy by $+\mu_B B$ and $-\mu_B B$ respectively as shown. Hence up spins pushed above the Fermi energy can lower their energies by flipping over to become down spins. The number of spins that flip (the area of the approximately rectangular sliver) is roughly $g_{\uparrow}(E_F)\mu_B B$.

- Spinaufgespaltene Zustandsdichten sind eine Folge äußerer Magnetfelder.
- Einfache Beschreibung für freie Elektronen: Verschiebung der üblichen Zustandsdichte um konstante Energie $\pm \mu_B \cdot B$ (positive / negative Richtung).

Rechnung:
Elektronen im Magnetfeld

Elektronen im Magnetfeld

Magn. Dipolmoment führt zu Zusatzenergie
für Elektronen:

$$\Delta E = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} \quad (\text{klassisch})$$

$$\Delta E = \pm \mu_B B \quad (\text{quantenmechanisch})$$

$$\text{mit } \mu_B = \frac{e \hbar}{2 m_e} = 9,27 \cdot 10^{-24} \frac{\text{J}}{\text{T}}$$

(Bohrsches Magneton)

Hamiltonoperator:

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2 m_e} + g \mu_B \vec{B} \cdot \vec{\sigma}$$

g -Faktor ≈ 2

Spinoperator, Eigenwerte $s_z = \pm \frac{1}{2}$

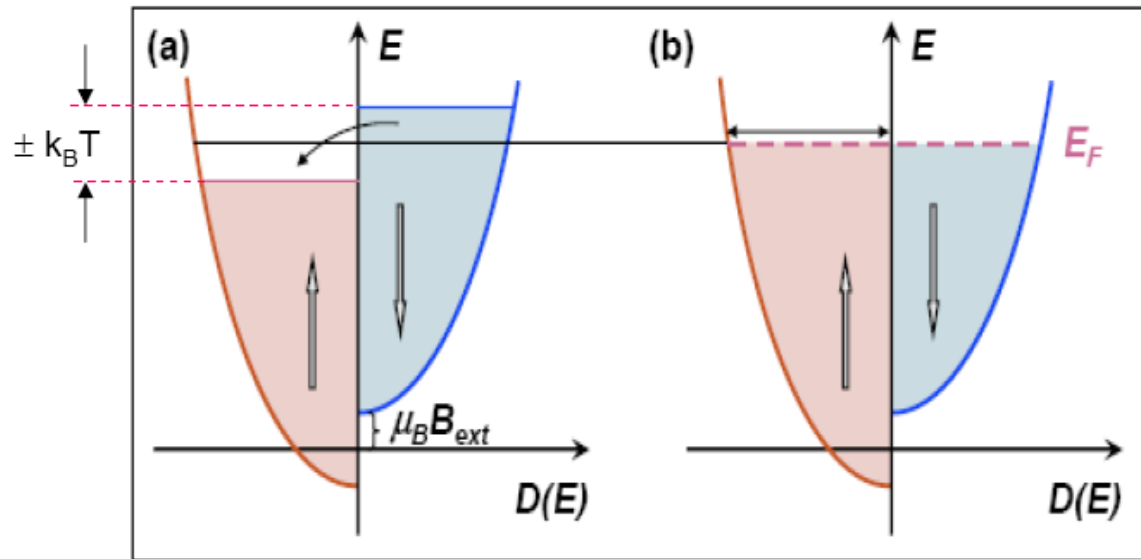
\Rightarrow Freie Elektronen im Magnetfeld:

$$E(\vec{h}, \uparrow) = \frac{\hbar^2 k^2}{2 m_e} + \mu_B B, \quad \text{Zustandsdichte } g_{\uparrow}(E)$$

$$E(\vec{h}, \downarrow) = \quad " \quad - \mu_B B, \quad " \quad g_{\downarrow}(E)$$

$$\text{Für } B = 0 \text{ T gilt: } g_{\uparrow}(E) = g_{\downarrow}(E) = \frac{g(E)}{2}$$

4. Spinaufgespaltene Zustandsdichte (25)



Elektronengase im äußeren Magnetfeld verhalten sich **paramagnetisch**:

- Elektronen besitzen permanentes magnetisches Moment.
- Gesamt-Magnetisierung erst \neq Null, wenn äußeres Magnetfeld angelegt wird.

Die zugehörige Suszeptibilität heißt Pauli-Suszeptibilität:

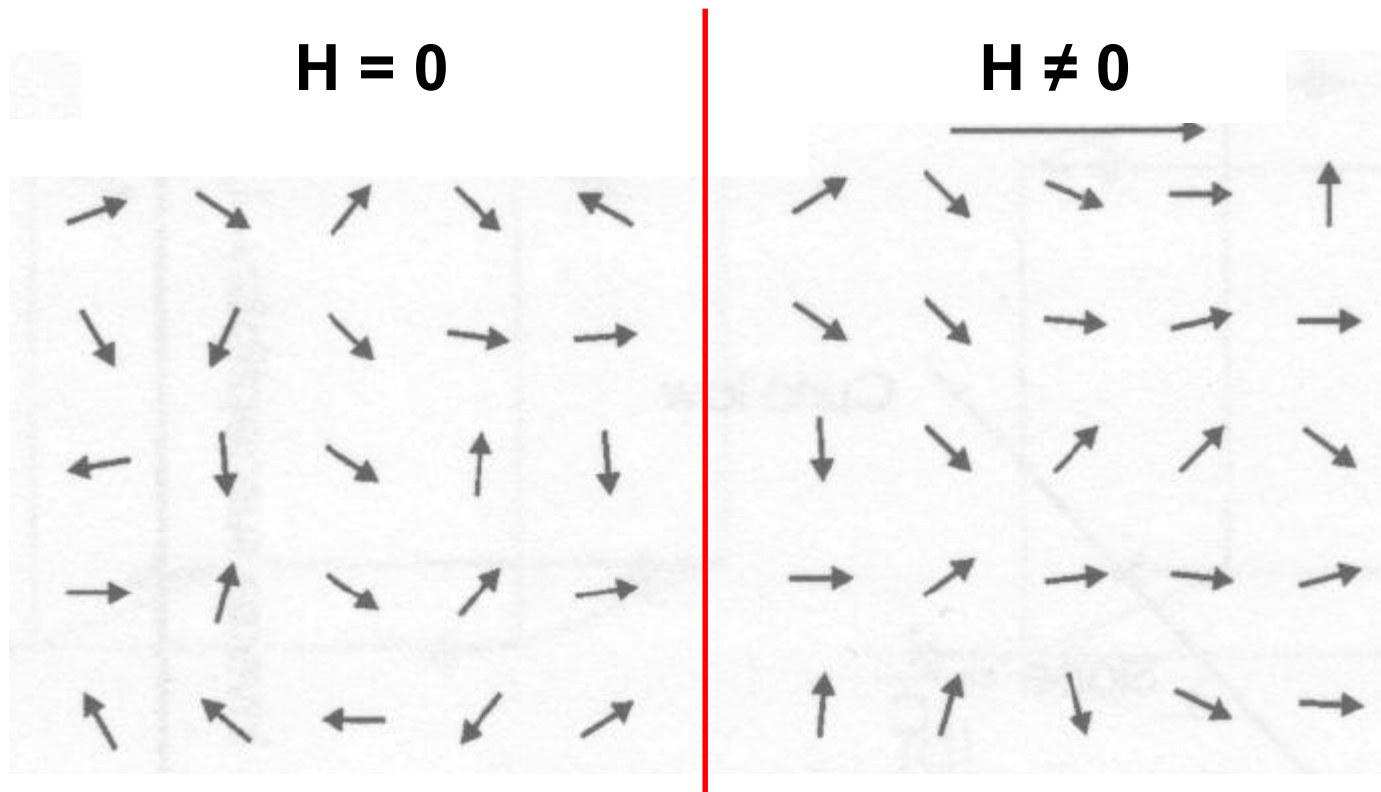
→ hängt ab von Zustandsdichte bei E_F („Fermi-Kante“)

→ klein und temperaturunabhängig!

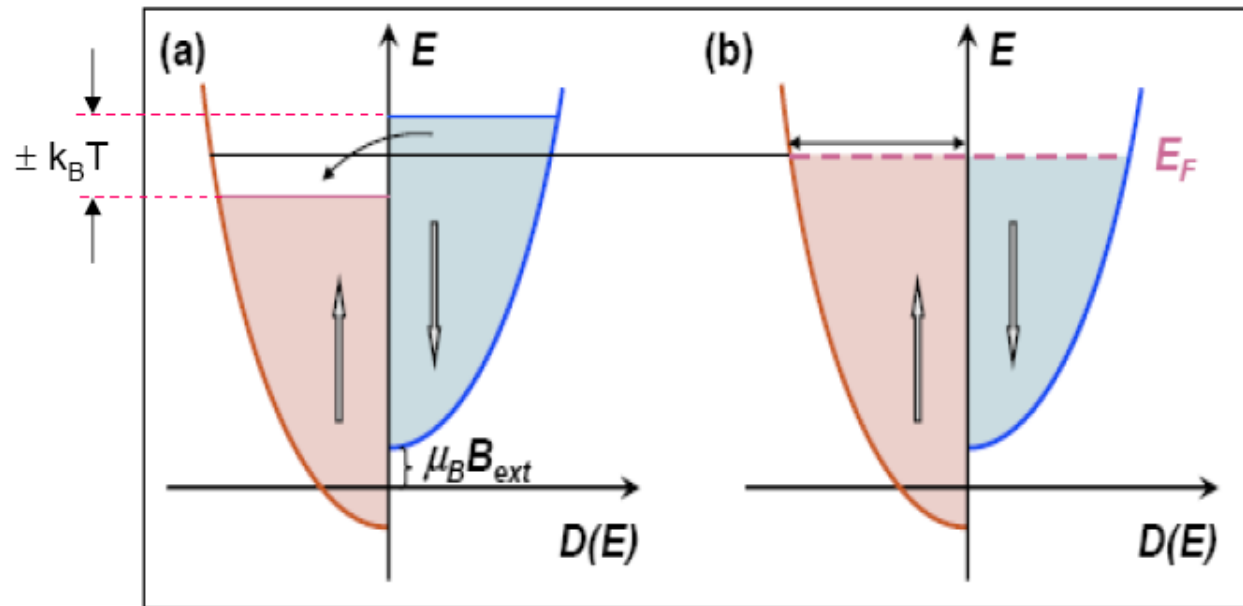
Erinnerung: Magnetische Eigenschaften von Festkörpern

Paramagnetismus:

- permanente Dipole auch ohne äußeres Feld
- zufällige, zeitlich fluktuierende Orientierung ohne äußeres Feld
- erst äußeres Feld H bewirkt Orientierung, in Feldrichtung orientiert (insges. Verstärkung des Magnetfeldes)



4. Pauli-Suszeptibilität freier Elektronen (26)



Rechnung:
Suszeptibilität

$$\chi_P = \mu_B^2 \mu_0 \frac{D(E_F)}{V}$$

Pauli-Suszeptibilität

Bemerkung:

abgeschlossene (vollbesetzte) Elektronenschalen formal ohne Zustandsdichte bei E_F
→ kein Beitrag zur Pauli-Suszeptibilität

Pauli-Suszeptibilität

$$\text{Magnetisierung } M = \frac{(\text{Gesamt-}) \text{ Dipolmoment}}{\text{Volumen}} = \frac{| \text{Anzahl } \uparrow\text{-Spins} - \text{Anzahl } \downarrow\text{-Spins} | \cdot \mu_B}{V}$$

$$\frac{\text{Nettoanzahl Spins}}{\text{Volumen}} \approx 2 \cdot \frac{g(E_F)}{2} \cdot \Delta E \quad \begin{matrix} \searrow \\ \mu_B B \end{matrix}$$

$$\Rightarrow M = \left(2 \frac{g(E_F)}{2} \mu_B B \right) \cdot \mu_B \quad \begin{matrix} \searrow \\ \mu_B H \end{matrix} = g(E_F) \mu_0 \mu_B^2 H$$

$$\Rightarrow \frac{M}{H} = \chi = \boxed{g(E_F) \mu_0 \mu_B^2} =: \chi_{\text{Pauli}}$$

- klein!
- temperaturunabhängig!
- abhängig von Zustandsdichte an der Fermikante!

4. Plasmaschwingungen des freien Elektronengases (27)

Dynamischer Fall: kollektive Oszillation der Ladungsdichte des freien Elektronengases gegenüber der positiven, stationären Hintergrundladung der Ionenrümpfe („Jellium“)

Elektronen

Ionenrümpfe

Elektronen

Ionenrümpfe

Elektronen

Ionenrümpfe

- zugehörige Schwingungen heißen Plasmaschwingungen
- Plasmafrequenz typischerweise im UV-Bereich
- Grundlegend für optische Eigenschaften von Metallen
→ transparent für elektromagnetische Wellen oberhalb von ω_P

Rechnung:
Plasmafrequenz

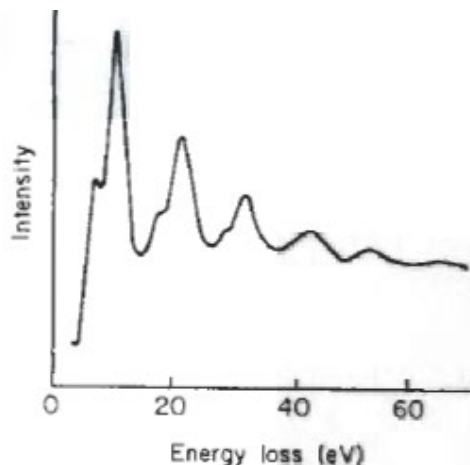


Fig. 13.15 Energy loss of 2020 eV electrons after scattering through 90° by a Mg film. The large peaks indicate the energy loss to be a multiple of $\hbar\omega_P$. The minor peaks are a surface effect (see Kittel⁷). (Reproduced with permission from C. J. Powell and J. B. Swann, *Phys. Rev.* 116, 81 (1959))

Die Plasmaschwingungen sind quantisiert: „Plasmonen“

Typ. Energie: 10 eV

Plasmafrequenz

Harmonischer Oszillator - Modell :

$$\omega_p^2 = n \frac{e^2}{\epsilon_0 m} \quad \text{Plasmafrequenz}$$

Mit der Elektronenmasse m , der Elektronenladung e sowie der Teilchendichte n der Elektronen.

Rechnung zur Herleitung der Plasmafrequenz wird nachgereicht.

4. Freie Elektronen: Ausblick (28)

- Elektronen im Magnetfeld: Fermi-Kugel \rightarrow Landau-Zylinder (Sommersemester)
- Ionenrümpfe als period. Potential statt positivem Hintergrund: Bandstrukturen (Kap. 14)
- Quasi-Freie-Elektronen in Halbleitern: Bandstrukturen (Kap. 14)
- Elektronen schließen sich paarweise zu Bosonen zusammen: Supraleitung (Kap. 16)

