

2.2.3 Zustandsdichte des freien Elektronengases

Ableitung der Zustandsdichte

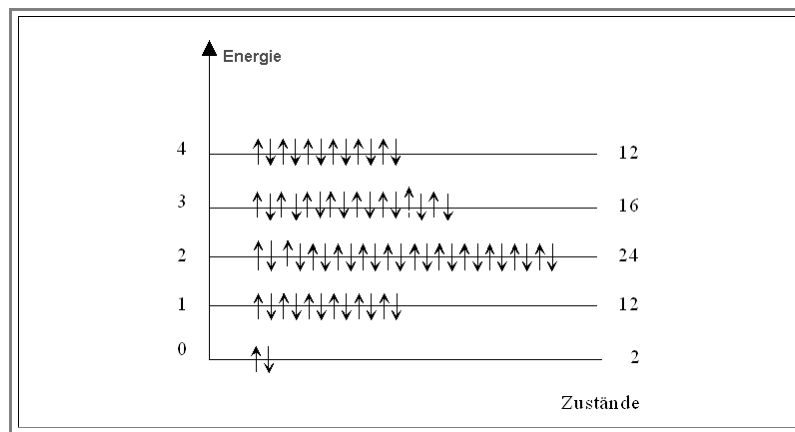
Im vorherigen Unterkapitel haben wir die möglichen Zustände des Elektrons und die möglichen Energien des Elektrons bestimmt. Im folgenden werden wir uns der Frage widmen, wieviele Zustände es zu *einer* Energie gibt und zeigen, daß diese *Anzahl* der Zustände für verschiedene Energien *unterschiedlich* ist.

- Die Anzahl der Elektronenzustände pro Energie(intervall) *und* pro Volumeneinheit wird als **Zustandsdichte** bezeichnet. Zustandsdichten sind fundamentale Bestimmungsgrößen von Systemen wie z.B Kristalle, amorphe Körper, Hohlraumresonatoren für Schallwellen oder Lichtwellen, usw.
- Nochmal. weil's so wichtig ist: Die hier angesprochen Zustandsdichte ist ein reale Eigenschaft realer Materialien und Systeme, und nicht nur eine mathematische Definition in einem skurrilen Modell eines Kristalls. Sie inkorporiert die zentralen elektronischen Eigenschaften des Materials; ihre reale Wichtigkeit kann kaum überschätzt werden. Hier rechnen wir halt so gut wir können, wenn's nicht gut genug sein sollte, werden wir Zustandsdichten, wie immer, einfach *messen!*
- Für unser Modell des *freien Elektronengases* können wir die Zustandsdichte im Prinzip durch *abzählen* erhalten.

Versuchen wir es mal. Gleichzeitig tabellieren wir, wieviele Elektronen in den Zuständen, die zu einer Energie gehören, Platz haben. (wobei wir immer daran denken, daß wegen des Pauli-Prinzips ein Zustand mit maximal zwei Elektronen ("Spin up" und "Spin down") besetzt werden kann.

Quantenzustand			Energie (× Konstante)	Zustände		Zahl der e ⁻ pro E
n _x	n _y	n _z				
0	0	0	0	1	1	2
±1 0 0	0 ±1 0	0 0 ±1	1	2 2 2	6	12
±1 ±1 0	±1 0 ±1	0 ±1 ±1	2	4 4 4	12	24
±1	±1	±1	3		8	16
±2 0 0	0 ±2 0	0 0 ±2	4	2 2 2	6	12
Weiter ohne Details						
2	1	0	5			48
2	1	1	6			?
2	2	0	8			?
2	2	1	9			?
3	0	0				
und so wie weiter?						

Damit das ganz klar wird, zeichnen wir jetzt das Energie- und Besetzungsschema für die ersten 5 Zustände:



Spannend - offenbar ist weder die Abfolge der Energieniveaus noch die Zustandsdichte eine triviale Größe; jedenfalls ist aus der Abzählerei *kein* sofort erkennbares einfaches Bildungsgesetz ableitbar!

Wir müssen anders vorgehen - wir brauchen den **Zustandsraum**. Wir definieren ihn erst mal, und sehen uns dann an, was man damit machen kann.

- Der **Zustandsraum** (auch **k**-Raum, **Phasenraum** oder **Impulsraum** genannt) ist der Raum, der von den Wellenvektoren aufgespannt wird. Man stellt sich ihn am einfachsten vor als ein kubisches **Gitter** mit den Basisvektoren

$$\underline{k}_x = \begin{pmatrix} 2\pi \\ - \\ L \end{pmatrix} \begin{matrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{matrix}$$

$$\underline{k}_y = \begin{pmatrix} 0 \\ 2\pi \\ - \\ L \end{pmatrix} \begin{matrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{matrix}$$

$$\underline{k}_z = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 2\pi \\ - \\ L \end{pmatrix}$$

- Die Einheitszelle hat dann ein Volumen

$$V_{EZ} = \left(\frac{2\pi}{L} \right)^3$$

Jeder erlaubte Zustand des freien Elektronengases entspricht damit einem **Translationsvektor** in diesem Gitter, der ja identisch ist mit einem der erlaubten Wellenvektoren

$$\underline{k} = \frac{2\pi}{L} \cdot (n_x, n_y, n_z)$$

Nochmal: Der Endpunkt des **k**-Vektors definiert **eine** bestimmte Zelle des Zustandsraums und damit **einen** bestimmtem Zustand.

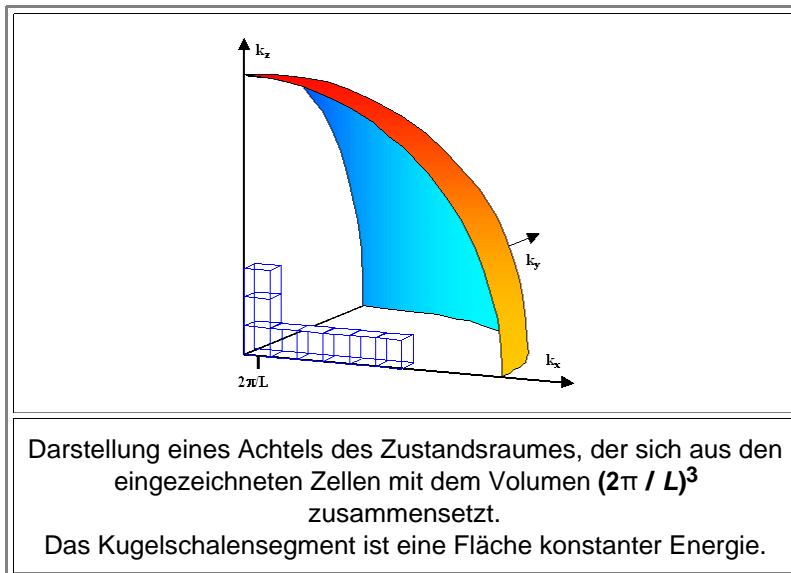
- In jede Zelle des Zustandsraumes passen nach dem Pauli-Prinzip genau zwei Elektronenzustände, außerdem hat jede Zelle eine definierte Energie gegeben durch die **bereits abgeleitete** Formel

$$E = \frac{\hbar^2 \cdot k^2}{2m_e}$$

Damit sehen wir sofort: Alle Zellen im Zustandsraum, die den gleichen Abstand zum Nullpunkt haben, d.h. dasselbe **k**², gehören zur gleichen Energie. Anders ausgedrückt:

- Kugelschalen im Zustandsraum sind Flächen identischer Energie.

- Das schauen wir uns mal an:



Das Rezept zur Berechnung der Zustandsdichte ist jetzt klar - oder?

- Die Zahl der Zustände mit derselben Energie im Energieintervall $E, E + \Delta E$ ist schlicht die Zahl der Zellen in diesem Intervall. Im Zustandsraum entspricht das Energieintervall einer "Zwiebelschale" mit Dicke Δk . Das wollen wir mal berechnen.
- Wir betrachten eine Kugel im Zustandsraum mit dem Radius k und dem Volumen

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

- Die **Zahl** N der Elektronenzustände in dieser Kugel ist gleich der doppelten Zahl der Zellen die in die Kugel passen, dividiert durch das Volumen der Einheitszelle; wir haben $N = 2V(k)/V_{EZ}$ oder

$$N(k) = 2 \cdot \frac{\frac{4\pi \cdot k^3}{3}}{\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3} = \frac{V_{krist} \cdot k^3}{3\pi^2}$$

- $V_{krist} = L^3$ ist dabei das **Raum**volumen des betrachteten Kristalls; **nicht zu verwechseln mit den Volumina im k -Raum!**

Wir definieren jetzt formal die **Zustandsdichte** $D(E)$:

- Sie ist gegeben durch die **Zahl der Zustände** in einer Kugelschale (= $2 \times$ Zahl der Einheitszellen in der Kugelschale) **pro Energieintervall** und **pro Volumen**.
- Das ist aber nichts anderes als die Differenz der **Zahl** der Zustände in einer Kugel mit Radius $E + \Delta E$ und einer Kugel mit Radius E dividiert durch Energieintervall ΔE und (Kristall)volumen $V = L^3$. In Formeln haben wir

$$D(E) = \frac{1}{V_{krist}} \cdot \frac{N(E + \Delta E) - N(E)}{\Delta E} = \frac{1}{V_{krist}} \cdot \frac{dN(E)}{dE}$$

Wir müssen jetzt nur noch $N(k)$ von oben durch $N(E)$ ersetzen - die Beziehung zwischen k und E haben wir - und erhalten

$$N(E) = \frac{V_{\text{krist}}}{3\pi^2} \left(\frac{2 \cdot m_e \cdot E}{\hbar^2} \right)^{3/2}$$

Damit ergibt sich (durch Differenzieren) für die **Zustandsdichte des freien Elektronengases**

$$D(E) = \frac{(2 \cdot m_e)^{3/2}}{2 \cdot \pi^2 \cdot \hbar^3} \cdot E^{1/2}$$

Das ist, wie wir noch sehen werden, ein erstes übergreifendes und sehr wichtiges Ergebnis aus unserem Modell des freien Elektronengases.

- Sehr befriedigend ist, daß sich das Volumen $V = L^3$ des Kristalls herauskürzt - unser Ergebnis ist ganz allgemein, und nicht mehr von der willkürlichen Größe des Kristalls abhängig.
- Ansonsten haben wir eine Proportionalität von D zur **Wurzel** aus E - das sollten wir uns merken.
- Die Einheit der Zustandsdichte ist

$$[D(E)] = \frac{1}{\text{eV} \cdot \text{cm}^3}$$

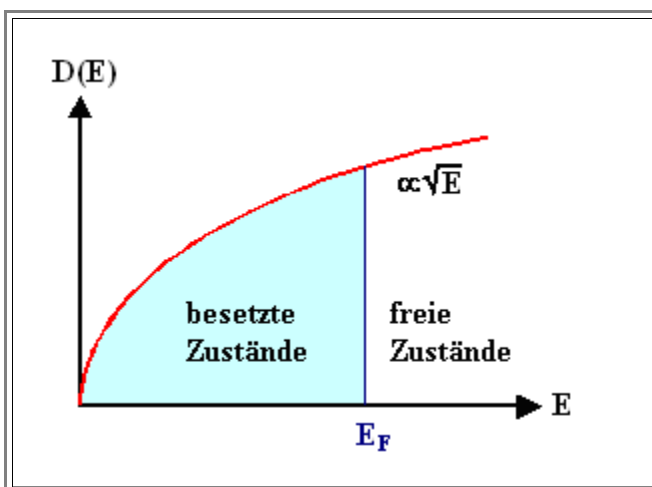
Wenn man das **Konzept des Zustandsraums** erst mal kapiert hat, und sich an einige Grundbegriffe der Quantentheorie erinnert, wie z. B. die **Heisenbergsche Unschärferelation**, kann man die Zustandsdichte auch in wenigen Zeilen direkt ableiten; der **Link zeigt wie es geht**.

Mit der so definierten Zustandsdichte $D(E)$ und der obigen Formel (oder mit jeder anderen quantitativen Beziehung) können wir jetzt zum Beispiel die **Volumendichte** $z_e(E)$ der Elektronen**zustände** im Energieintervall $\{E, E + \Delta E\}$ oder die **Zahl** der Elektronenzustände $g(E)$ in diesem Energieintervall ΔE ausrechnen, es gilt einfach

$$z_e(E) = D(E) \cdot \Delta E$$

$$g(E) = L^3 \cdot D(E) \cdot \Delta E$$

Aussehen tut das ganze wie unten gezeigt. Aber zwei Punkte müssen noch erwähnt werden:



- Die Zustandsdichte ist, wenn man so will, eine **doppelte** Dichte: Sowohl Zahl der Zustände **pro** Energie als auch **pro** Volumen.
- Der letzte Punkt ist aber trivial, denn wir verwenden ja durchgehend **spezifische** Größen, also auch (fast) immer Volumendichten. Das Wort "Dichte" in Zustands**dichte** meint deshalb immer die Dichte bezüglich der Energie.

Damit ist eigentlich alles gesagt, aber es ist manchmal bequemer, die Zustandsdichte in einer Form auszudrücken, die $N(E)$, d.h. die Gesamtzahl der Zustände bis zur Energie E als Variable enthält.

- Die entsprechende Formel ist mit einem kleinen Trick leicht abzuleiten. Wir nehmen den \ln aus der [Formel](#) für die Zahl $N(E)$ der Elektronenzustände bis zur Energie E und erhalten

$$\ln N(E) = \frac{3}{2} \cdot \ln E + \text{const.} \quad \Rightarrow \quad \frac{dN}{N} = \frac{3}{2} \cdot \frac{dE}{E}$$

- Daraus folgt sofort

$$D(E) = \frac{1}{V} \frac{dN}{dE} = \frac{1}{V} \frac{3N(E)}{2E}$$

- Das ist jetzt zwar ein geschachtelter Ausdruck, da N ja von E abhängt, aber viel einfacher (und allgemeiner) als die volle Formel.

Wie realistisch ist die berechnete Zustandsdichte des freien Elektronengases, oder, in anderen Worten: Wie sehen die Zustandsdichten realer Elektronen in *realen* Materialien aus?

- Nun ja - meist ziemlich kompliziert; wir werden noch auf viele Beispiele stoßen. Der Verlauf über die Energie ist nicht eine schöne Parabelfunktion, sondern ein mehr oder weniger wildes Gezappel, bei dem aber die Parabel immer noch zugrunde liegt.
- Aber das macht nichts! Entscheidend ist: Es gibt eine wohldefinierte Zustandsdichte und sie errechnet sich im Prinzip auch wie gehabt. Nur unsere Wellenfunktionen, und damit die Verteilung der Zustände im k -Raum, sind komplizierter.
- Wir werden bald sehen, daß es für die meisten Fragestellungen auf die genaue Form der Zustandsdichte sowieso nicht ankommt - im Zweifel nehmen wir immer die einfache Funktion für das freie Elektronengas.

Von einem Elektron zu vielen Elektronen

Im Prinzip haben wir für **ein** Elektron gerechnet. Wir haben aber auch unterstellt, daß die Elektronen sich gegenseitig nicht "sehen", d.h. wir dürfen [wie bei der Behandlung der Atome](#), jetzt **vielen** Elektronen auf die vorhandenen Zustände verteilen, denn das Ergebnis gilt für *jedes* Elektron unabhängig von den anderen.

- Entsprechend dem *Pauli-Prinzip* werden alle Zustände des Zustandsraumes mit Elektronen besetzt, bis *alle* in dem betrachteten Festkörper vorhandenen Elektronen untergebracht sind.
- Es werden also alle Zustände einer Kugel mit einem maximalen Radius k_F im Zustandsraum aufgefüllt. Fängt man bei kleinen k -Werten an, hat man irgendwann - eben beim Radius k_F - alle Elektronen untergebracht. Dann ist $\hbar k_F$ der maximale Impuls den ein Elektron haben wird.

Dem maximalen Impuls k_F der Elektronen entspricht dann eine maximale Energie; das ist die Energie des "letzten" Elektrons, das wir einfüllen (immer bei $T = 0 \text{ K}$; wir werden gleich sehen warum das betont wird). Diese Energie nennen wir **Fermienergie E_F** .

- Die *Fermienergie* eines Systems ist eine *Zahl* mit einer Einheit [eV], sie ist wie die Zustandsdichte (die eine *Funktion* ist) eine, wenn nicht sogar *die* fundamentale Größe eines Systems mit Elektronen.
- In der Kugel mit Radius k_F lassen sich damit alle N Elektronen des Festkörpers der Größe L^3 auf Elektronenzuständen unterbringen. Damit können wir die Fermienergie auch über k_F ausdrücken, denn wir haben im freien Elektronengasmodell eine [feste Beziehung](#) zwischen E und k . Wir erhalten

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m_e} \cdot k_F^2$$

Wir können k_F noch durch $N/V_{\text{krist}} = n_e$, der Volumendichte der Elektronen im System ausdrücken.

- Dazu müssen wir lediglich bemerken, dass der "Fermiwellenvektor" k_F identisch ist mit dem Radius der Kugel im k -Raum, die gerade N Zustände (oder halb so viel Gitterpunkte) enthält. Die [Gleichung dazu](#) haben wir bereits, eingesetzt erhalten wir

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m_e} \left(3\pi^2 \cdot n_e \right)^{2/3}$$

- Mit $n_e = N_0/L^3 =$ (Volumen)dichte der freien Elektronen (in m^{-3}) des betrachteten Systems. Da wir die Volumendichten der freien Elektronen halbwegs kennen (wir haben z.B ein Elektron pro Atom für Alkalikristalle, 2 für Erdalkalidkristalle usw.) könnten wir die Fermienergie jetzt sogar ausrechnen bzw. abschätzen. Das könnte aber (noch) nicht besonders sinnvoll sein, da sie sich ja auf einen recht willkürlich definierten Nullpunkt der Energieskala beziehen würde.
- Aber was soll's; Übung macht bekanntlich den Meister oder besser Master; man kann ja mal schnell rechnen

Übung 2.2-2

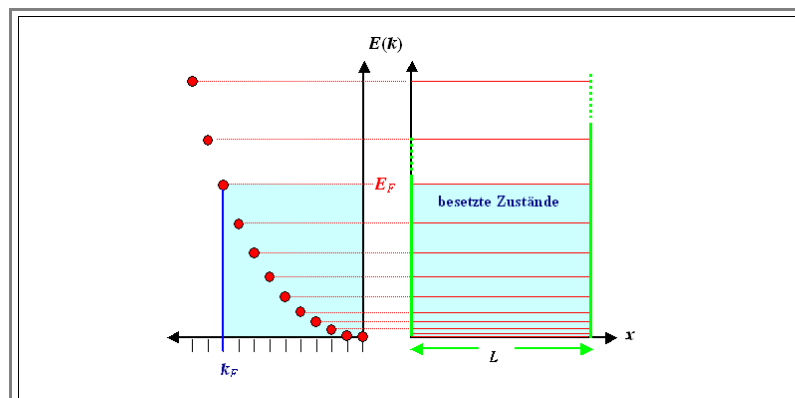
Zahlenwerte für Fermienergie

Weiterhin können wir (hier noch mehr spasseshalber) eine **Fermitemperatur** definieren, indem wir einfach die allgemeine thermische Energie $k_B \cdot T$ gleich der Fermienergie setzen, das ergibt

$$T_F = \frac{E_F}{k_B}$$

- k_B ist dabei die **Boltzmannkonstante**; *nicht zu verwechseln mit dem Wellenvektor!!! Wir werden aber das k_B zukünftig wieder weglassen - k und k unterscheiden sich durch kursive und nicht kursive Schreibweise.*

Stellen wir die Ergebnisse noch schnell graphisch dar, erhalten wir das folgende Bild:



- Da sich im "Potentialtopf" sehr viele freien Elektronen befinden (bei einem Metallstück mit der Masse im Gramm-Bereich ca. 10^{23} Elektronen), liegen die Energieniveaus sehr dicht. Die Energien des freien Elektronengases sind daher letztlich *quasikontinuierlich* verteilt.
- Das sieht zwar im obigen Bild nicht so aus (es gibt eher weniger Zustände mit zunehmender Energie), aber das ist (mal wieder) ein Artefakt der vereinfachten, nämlich eindimensionalen Darstellung. Dreidimensional sähe es ganz anders aus!

Wir haben jetzt natürlich noch *eine* wesentliche Frage:

- Wir haben die Zustände von "unten" her kommend systematisch aufgefüllt, d.h. wir haben die *Energie des Systems minimiert*. Dies ist aber nur bei $T = 0 \text{ K}$ die richtige Minimierungsvorschrift! Wie ist nun die Besetzung der Zustände bei endlicher Temperatur, d.h. wenn wir dem System etwas thermische Energie zuführen und dann die *Entropie*, d.h. die für das Minimum der *freien Enthalpie* notwendige Unordnung, berücksichtigen müssen?
- Wir müssen jetzt die *freie Enthalpie* minimieren (wir setzen konstanten Druck voraus) - und das ist eine ganz andere Sache, wie wir schon früher gesehen haben.

Die Frage ist leicht, die Antwort schwierig; sie führt uns auf das nächste Unterkapitel

Fragebogen / Questionnaire

Multiple Choice Fragen zu 2.2.3