

### 6.3.1 Das Modell freier Elektronen

Ein Elektron mit der Masse  $m$  befindet sich im potentialfreien Raum. Die Wellenfunktion  $\Psi$  des Elektrons ist eine Lösung der Schrödinger-Gleichung  $\mathcal{H}\Psi = E\Psi$ . Im nun Folgenden sei der eindimensionale Fall dargelegt. Es gilt dann:

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar}E\Psi = 0$$

Lösungsansatz:  $\Psi = \exp[bx]$  mit  $k = \frac{1}{\hbar}\sqrt{2mE}$  Damit gilt:

$$\Psi = b^2 \exp[bx] + k^2 \exp[bx] = 0$$

$$b = \pm ik$$

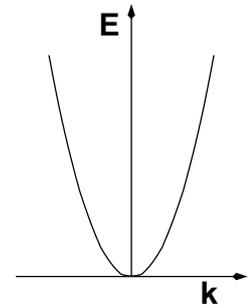
Lösungen dieser Wellengleichungen sind  $\Psi_1 = \exp[ikx]$ ;  $\Psi_2 = \exp[-ikx] = \Psi_1^*$ . Damit läßt sich z.B. der Erwartungswert des Impulses bestimmen.

$$\langle p_x \rangle = \frac{\int \Psi^* p \Psi dx}{\int \Psi^* \Psi dx} = \frac{\int \exp[-ikx] \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \exp[-ikx] dx}{\int \exp[-ikx] \exp[ikx] dx} = \hbar k = \sqrt{2mE}$$

Die Lösung der Schrödinger-Gleichung konnte ohne eine Beschränkung von  $k$  durchgeführt werden. Dies bedeutet, daß die kinetische Energie  $E$  jeden positiven Wert einnehmen kann, da

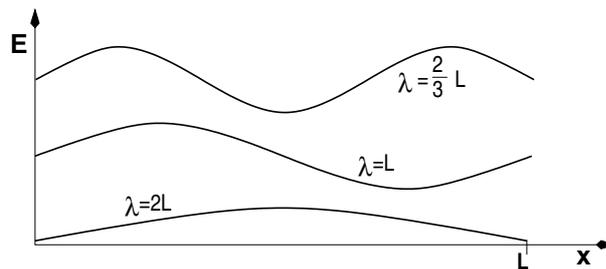
$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

Wird der potentialfreie Raum durch unendlich hohe Potentialsschwellen auf die Länge  $L$  begrenzt, lauten die Randbedingungen  $\Psi_n(0) = 0$ ;  $\Psi_n(L) = 0$ . Die Energie  $\epsilon_n$  des Zustandes  $n$  wird durch die Schrödinger-Gleichung gegeben.



$$\mathcal{H}\Psi_n = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\Psi_n}{dx^2} = \epsilon_n \Psi_n \quad (6.4)$$

Die Randbedingung ist erfüllt, wenn die Wellenfunktion sinusförmig ist und dabei zwischen 0 und  $L$   $n$ -halbe Wellenlängen platz haben.



Lösungen:  $\Psi_n = A \sin(2\pi x/\lambda_n)$  mit  $\frac{1}{2}n\lambda_n = L$

$$\epsilon_n = \frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{n\pi}{L} \right)^2$$

aus

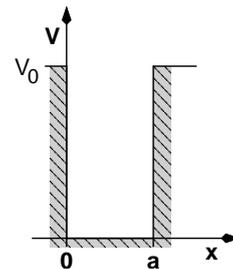
$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left[ -A \left( \frac{n\pi}{L} \right)^2 \sin \left( \frac{n\pi}{L} x \right) \right] = \epsilon_n \left[ A \sin \left( \frac{n\pi}{L} x \right) \right]$$

## 6.4 Das Sommerfeld-Modell

Dieses Modell, das das Modell freier Elektronen erweitert, basiert auf der vereinfachten Annahme, daß die Elektronen sich innerhalb eines potentialfreien Kastens befinden, beziehungsweise auf einem zumindest konstanten Potential innerhalb dieses Kastens. Im einfachsten Fall besteht der Kasten aus unendlich hohen Potentialbarrieren als Wände. Kompliziertere Beschreibungen gehen von endlichen Potentialbarrieren mit diskreten Verläufen aus. Das Sommerfeld-Modell bezieht das Pauli-Prinzip, oder genauer das Pauli-sche Ausschließungsprinzip in seine Betrachtungen ein. Das Pauli-Prinzip sagt aus, daß zwei Elektronen niemals den selben quantenmechanischen Zustand einnehmen können, das heißt niemals in sämtlichen Quantenzahlen Übereinstimmung finden. Zunächst beschrieb Sommerfeld die Elektronen in einem Kasten und ging später zur periodischen Beschreibung über.

Zur Vereinfachung wird im Folgenden der eindimensionale Fall eines potentialfreien Kastens dargestellt. Die Bewegung erfolgt entlang der x-Achse. An den Koordinatenpunkten  $x = 0$  und  $x = a$  befinden sich feste Wände, die eine unendlich hohe Potentialbarriere darstellen. Ein Teilchen mit der Masse  $m$  bewegt sich zwischen den Wänden hin und her, wobei es an den Wänden jeweils elastisch reflektiert wird. Da die Bewegung zwischen den Wänden kräftefrei erfolgt (Potential=0) ist die Gesamtenergie gleich der kinetischen Energie:

$$E = \frac{1}{2}mv_0^2 = \frac{1}{2m}p_0^2$$



Dies gilt für die klassische Betrachtungsweise. Für die wellenmechanische Beschreibung ist nur der Teil im Potentialtopf von Interesse, da außerhalb die Schrödinger-Gleichung  $\frac{d^2\Psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2}(E - \infty)\Psi = 0$  nur durch  $\Psi = 0$  erfüllt werden kann. Dort ist auch  $|\Psi|^2 = 0$ ; das Teilchen existiert außerhalb des Topfes nicht. Innerhalb des Topfes lautet die Schrödinger-Gleichung:

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2}(E - 0)\Psi = 0 \quad (6.5)$$

Führt man die Substitution  $k = \frac{1}{\hbar}\sqrt{2mE}$  ein so erhält man als allgemeine Lösung:

$$\Psi = A \cdot \sin(kx) + B \cdot \cos(kx)$$

Ein wesentlicher Unterschied gegenüber der Behandlung des freien Teilchens ergibt sich nun aus der Forderung, daß die Wellenfunktion eine kontinuierliche Funktion sein muß. Da außerhalb des Potentialtopfes  $\Psi = 0$  gilt, muß für die Wellenfunktion innerhalb gelten  $\Psi(0) = 0$  und  $\Psi(a) = 0$ . Dies ist nur zu erfüllen, wenn  $B = 0$  ist. Außerdem gilt dann  $\Psi = A \cdot \sin(ka) = 0$  was nur möglich ist, wenn gilt:  $ka = n\pi$ ;  $n \in \mathbb{N}^0$  und damit  $k = \frac{n\pi}{a}$ .

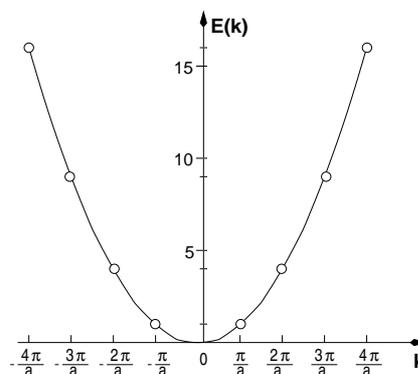


Abbildung 6.1: Diskrete Energiezustände als Lösung der Schrödinger Gleichung

Im Gegensatz zu Behandlung des freien Teilchens sind nun nicht mehr alle  $k$ -Werte zugelassen. Die Randbedingungen haben dazu geführt, daß nur noch  $k$ -Werte erlaubt sind, die obige Gleichung erfüllen ( $k = n\pi/a$ ). Damit lauten die erlaubten Lösungen der Schrödinger-Gleichung:

$$\Psi_n = A \cdot \sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right); \quad n \in \mathbb{N}^0$$

und die zugehörigen Eigenwerte der Energie

$$E_n = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{h^2}{8ma^2} n^2; \quad n \in \mathbb{N}^0 \quad (6.6)$$

Die Wellenfunktion läßt sich wie folgt normieren:

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\Psi|^2 dx = A^2 \int_0^a \sin^2\left(\frac{n\pi}{a}x\right) dx = 1$$

mit  $u = \left(\frac{n\pi}{a}x\right)$  folgt

$$\int_0^a \sin^2\left(\frac{u\pi}{a}x\right) dx = \frac{a}{u\pi} \int_0^{u\pi} \sin^2 u du = \frac{a}{\pi} \int_0^{\pi} \sin^2 u du = \frac{a}{\pi} \cdot \frac{\pi}{2} = \frac{a}{2}; \quad u \in \mathbb{N}$$

⇒

$$A = \sqrt{\frac{2}{a}}$$

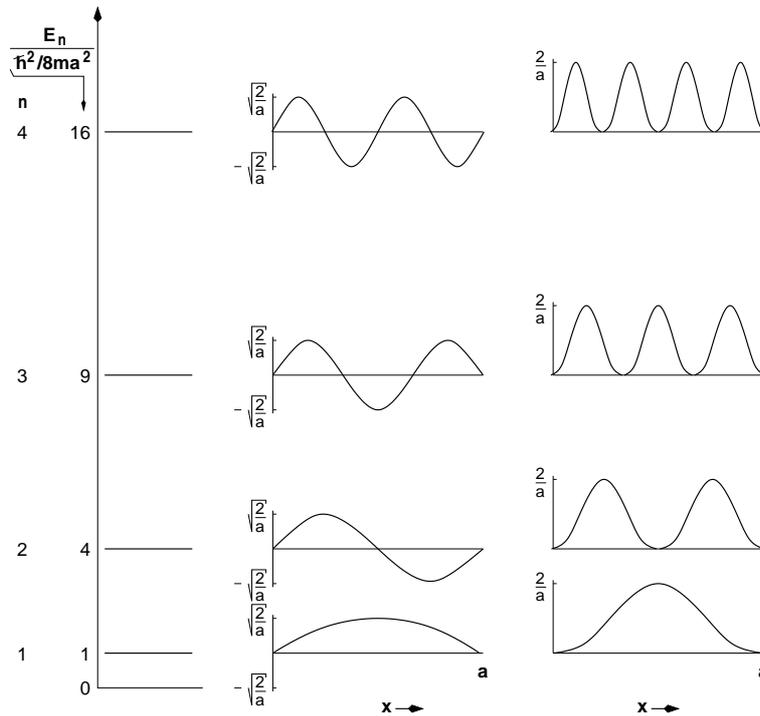
Damit gilt für ein Teilchen im eindimensionalen Potentialkasten:

$$\Psi_n = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{n\pi}{a} x; \quad n \in \mathbb{N}$$

### ZUM NACHDENKEN:

- Was sind Energieeigenwerte?
- Warum kommt es zur Bildung diskrete Energieniveaus?
- Was bedeuten die Quantenzahlen?

$$E_n = \frac{h^2}{8ma^2} n^2; \quad n \in \mathbb{N}$$



**Abbildung 6.2:** Hauptquantenzahl, Energie in Einheiten von  $\frac{\hbar^2}{8ma^2}$ , Wellenfunktion und ihre Aufenthaltswahrscheinlichkeit für Teilchen im Eindimensionalen Potentialkasten.

Dies kommt aus Gleichung 6.5 indem die zweite Ableitung der Wellenfunktion gebildet wird:

$$\begin{aligned}\frac{d\Psi}{dx} &= A \cdot \left(\frac{n\pi}{a}\right) \cos\left(\frac{n\pi}{a}x\right) \\ \frac{d^2\Psi}{dx^2} &= -A \cdot \left(\frac{n\pi}{a}\right)^2 \sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right)\end{aligned}$$

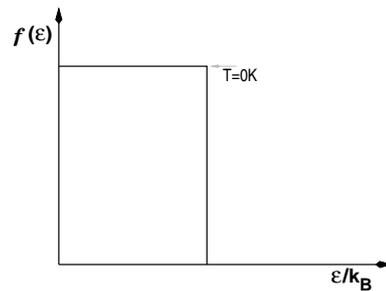
Damit gilt:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left[ A \cdot \left(\frac{n\pi}{a}\right)^2 \cdot \sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right) \right] = E_n \left[ A \cdot \sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right) \right]$$

Es sei noch angemerkt, daß die Wellenfunktion für  $n = 0$  nicht normierbar und damit unphysikalisch ist. Abbildung 6.2 zeigt die erlaubten Energieniveaus, Wellenfunktionen, und die Wahrscheinlichkeitsdichten  $|\Psi|^2$  für Teilchen im eindimensionalen Potentialkasten.

## 6.5 Besetzung von Zuständen

Nachdem das Pauli-Prinzip in die Modelle mit einbezogen ist, muß der Grundzustand neu festgelegt werden. Nicht alle Elektronen können im Zustand niedrigster Energie sein und dennoch können alle Elektronen im Grundzustand sein. Wenn man eine bestimmte Anzahl von Elektronen in einem Festkörper hat, dann müssen diese so die Zustände besetzen, daß zunächst der Zustand mit der niedrigsten Energie besetzt wird und die weiteren Elektronen den Zustand mit der jeweils nächst höheren Energie einnimmt. Wenn man dies mit allen Elektronen gemacht hat, dann hat das letzte Elektron, das den energetisch höchsten Zustand besetzt eine bestimmte Energie, die als Fermienergie bezeichnet wird. Damit trennt die Fermienergie die besetzten von den unbesetzten Zuständen (bei  $T = 0K$ ). Die Funktion, die die Wahrscheinlichkeit beschreibt, ob ein Zustand besetzt oder frei ist liefert bei  $T = 0K$  einen sprunghaften Verlauf, wie es nebenstehend gezeigt ist.

Abbildung 6.3: Fermi-Dirac-Verteilungsfunktion bei  $T = 0$  K

Damit existieren nach dem Sommerfeld-Modell eine Reihe diskreter Energiezustände, die nach dem Pauli-Prinzip und dem hier gesagtem besetzt werden. Damit versagt sofort die Maxwell-Boltzmann-Statistik, die auch den Modell freier Elektronen zu Grunde liegt, da diese auf der Annahme beruht, daß jegliche Energie von jedem Elektron „besetzt“ werden kann.

## 6.6 Der Einfluß der Temperatur auf die Fermi-Dirac-Verteilung

Bisher wurde die Lösung der Schrödinger-Gleichung behandelt, die einem idealisierten Problem zu Grunde liegt. Die Betrachtungen erfolgten für den Grundzustand, der bei  $T = 0$  K vorliegt. Die kinetische Energie des Elektronengases wächst mit steigender Temperatur. Einige Energieniveaus, die am absoluten Nullpunkt unbegrenzt waren, werden besetzt und einige, die besetzt waren, werden frei. Dies geschieht durch die thermische Aktivierung. Die Fermi-Dirac-Verteilung gibt die Wahrscheinlichkeitsdichte dafür an, daß ein Zustand der Energie  $\epsilon$  des idealen Elektronengases im thermischen Gleichgewicht besetzt ist.

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

$\mu$  - chemisches Potential Wenn  $\epsilon = \mu$  ist, dann gilt  $f(\epsilon) = 0,5$ . Bei  $T = 0$  K ist  $\mu = \epsilon_F$ . Nach Definition ist die Fermi-Energie gleich der Energie des energetisch höchsten, besetzten Zustandes am absoluten Nullpunkt.

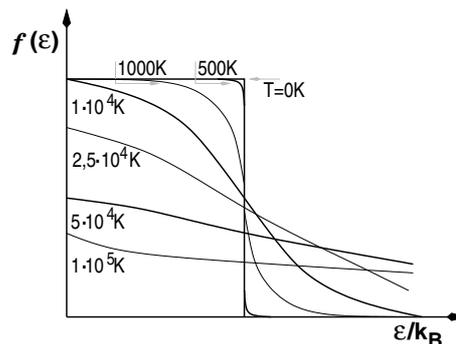


Abbildung 6.4: Fermi-Dirac-Verteilungsfunktion bei verschiedenen Temperaturen.

## 6.7 Die Zustandsdichte

Im Grundzustand eines Systems mit  $n$  freien Elektronen können die besetzten Zustände als Punkte innerhalb einer Kugel, dem  $k$ -Raum dargestellt werden. Die Energie an der Oberfläche dieser Kugel ist