

2.2.2 Das Modell des freien Elektronengas

Vorbemerkungen

Alles was wir tun müssen, ist die Schrödingergleichung für die Elektronen in einem Kristall zu lösen. Leicht gesagt - unmöglich zu tun; denn wir können die Schrödingergleichung noch nicht mal für zwei Atome in einem Molekül exakt analytisch lösen. Wir brauchen also Näherungen bzw. einfache Modelle.

- Wie sich herausstellte, führt schon eine extrem "freche" Näherung zum Erfolg: Das **Modell des freien Elektronengas**.
- Dieses Modell wird zwar nicht den Kuchen, den wir backen möchten, liefern (d.h. alle gestellten Fragen quantitativ beantworten) - aber es liefert uns die Art und Natur der benötigten Zutaten. Und das ist viel! Nicht nur könnten wir damit dann wirklich den gewünschten Kuchen backen (indem wir die mathematische Numerik als Knetmaschine bemühen); sondern wir haben jetzt die Freiheit, noch ganz andere Leckerbissen aus den erarbeiteten Zutaten herzustellen!

Zunächst können insbesondere Metalle, später dann aber auch Halbleiter, im Rahmen dieses Modells betrachtet werden.

Die Näherungen des Modells

1. Ein-Elektron-Näherung

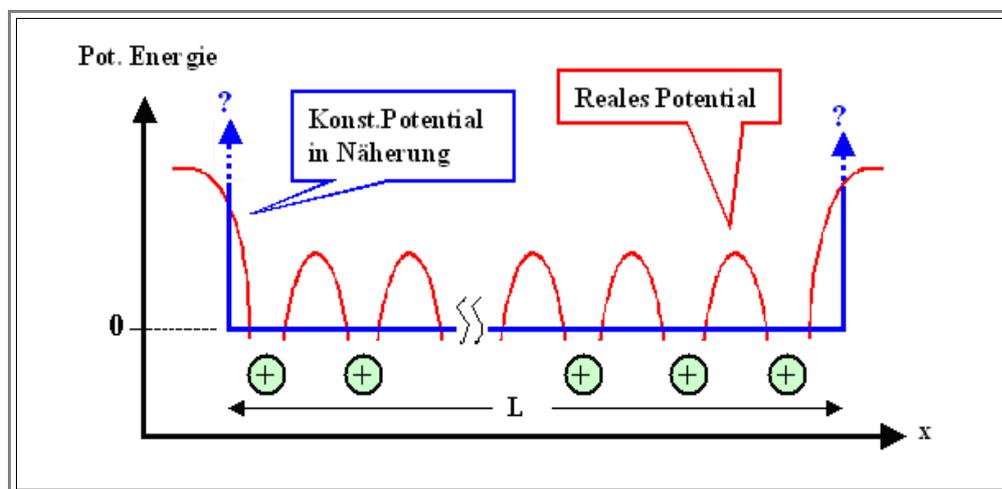
- Anstelle des Gesamtsystems aus ca. 10^{23} Elektronen (pro Mol) betrachtet man ein extrem reduziertes System, bestehend aus *einem* Elektron. Die restlichen Elektronen (bestehend aus den Kollegen in einem Energieband und den Rumpfonen des Metalls) werden alle als ein im Mittel konstantes *zusätzliches* Potential betrachtet. Das bedeutet, daß die individuelle Wechselwirkung der Elektronen untereinander vernachlässigt wird - wir nehmen nur an, daß sie sich irgendwie im Raum gleichmäßig verteilen. Was dann für *ein* Elektron herauskommen wird, gilt dann eben auch für alle anderen.

2. Beschränkung auf freie Elektronen.

- Betrachtet werden nur die äußeren Elektronen der Atome - nur die Elektronen auf Orbitalen, die überhaupt von den anderen Atomen, d.h. der Kristallbindung etwas "merken". Atomkern und innere Elektronen werden vernachlässigt. Sie bilden ein statisches Hintergrundpotential für die freien Elektronen.

3. Konstantes Potential

- Im Prinzip müßte man jetzt zur Lösung der Schrödingergleichung für das *eine* noch betrachtete Elektron das im Raum periodisch variierende Potential einsetzen, wie es unten gezeichnet ist *plus* ein konstantes Zusatzpotential von den "Hintergrundelektronen".
- Das ist uns aber noch zu schwierig (obwohl das mathematisch schon machbar wäre), und wir verwenden einfach ein konstantes (Kasten)potential als (heftige, aber wie sich zeigen wird, sinnvolle) Näherung. Das sind die blauen Linien in der Zeichnung unten. Wir arbeiten auch grundsätzlich mit einem endlichen Kristall; in *x*-Richtung hat er, wie gezeigt, die Länge *L*.



4. Periodische Randbedingungen.

- Wie groß sind echte Kristalle? Für allgemeine Betrachtungen ist die Vorgabe einer Größe, z.B. der Kantenlänge L , ja nicht besonders sinnvoll - allgemeine Wahrheiten können ja wohl kaum von der willkürlichen Größe des Körpers abhängen.
- Der übliche Trick in solchen Fällen ist: Der Festkörper wird als *unendlich ausgedehnt* beschrieben. Leider geht das im Modell des freien Elektronengases mathematisch nicht - die Lösungen der S.-Gleichungen sind dann einfach alle nur noch $\psi = 0$.
- Der in solchen Fällen anzuwendende Trick ist aber auch wohlbekannt und besteht darin, einen endliche Körper gedanklich so zu verbiegen, daß sein Ende auf den Anfang fällt. Kein Problem mit einem *eindimensionalen* mathematischen Kristall der Länge L , der einfach einen Abfolge von Punkten im Abstand $a =$ Gitterkonstante ist. Wir biegen die Punktlinie zu einem Kreis, der sich selbst in den A... beißt; im [Link](#) kann man sich das (plus Rechnung dazu) ansehen
- Um das ganze *drei*dimensional zu sehen, muß man sich auch mächtig das Hirn verbiegen (und selbst dann klappt es ohne die Nachhilfe mit gewissen chemischen Substanzen, die man z.B. aus Trauben gewinnt, nicht so recht), oder schlicht die ganz simple mathematische Formulierung hinschreiben:

$$\psi(x + L, y + L, z + L) = \psi(x, y, z)$$

- In Worten: Die gesuchte Wellenfunktion ψ muß am Anfang und Ende des Kristall für jede Koordinatenrichtung denselben Wert haben.
- Diese Gleichung definiert sogenannte **periodische Randbedingungen** für die Wellenfunktion $\psi(x, y, z)$ und macht unseren endliche Kristall mit der Kantenlänge L zu einem für das zu lösende Problem letztlich unendlich ausgedehnten Gebilde.
- Darf man das?* Ja - man darf! In der Herleitung von Theorien darf man zunächst *alles* - das einzige Kriterium ist der Erfolg. Der Erfolg in unserem Fall zeigt sich (später) dann u.a. anderem darin, daß die Schlußfolgerungen, die wir ziehen können, dann gar nicht mehr von L oder den genauen Randbedingungen abhängen. Aber das können wir jetzt noch nicht wissen, jetzt rechnen wir einfach mal los.

Lösung der Schrödingergleichung für das freie Elektronengas

- Für unser Problem genügt die uns [bereits bekannte zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung](#); die *zeitabhängige* Schrödingergleichung ist in einem [advanced Modul](#) dargestellt. Für unseren Fall eines Kastenpotential lautet sie (zunächst eindimensional):

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \cdot \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + V(x) \cdot \psi(x) = E \cdot \psi(x)$$

- Für das Potential gilt

$$V(x) = \begin{cases} V_0 = \text{const. } (= 0) & \text{für } 0 \leq x \leq L \\ \infty & \text{sonst} \end{cases}$$

- Im Modell der freien Elektronen beginnt man die Energieskala meist bei der konstanten potentiellen Energie, d.h. man wählt $E = E' - V_0$, oder, wie oben angedeutet, schlicht $V_0 = 0$; wir erhalten

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \cdot \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = E \cdot \psi(x)$$

- In dieser Gleichung bedeutet E nach wie vor die (konstante) *Gesamtenergie* des Elektrons, aber da die potentielle Energie = 0 ist, beschreibt E jetzt automatisch nur noch die *kinetische Energie* des Elektrons.
- Für die y - und z - Richtung gilt natürlich genau dieselbe Gleichung.

- Die Lösung der Differentialgleichung ist einfach; man erhält

$$\psi(\mathbf{r}) = \left(\frac{1}{L} \right)^{3/2} \cdot \exp(i \cdot \mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$$

- Mit $\underline{r} = (x, y, z)$ = Ortsvektor, und \underline{k} = noch un spezifizierter Vektor, den wir mal **Wellenvektor** nennen, mit der offenkundigen Dimension $[\underline{k}] = 1/\text{cm}$.
- $(1/L)^{3/2}$ ist ein **Normierungsfaktor**; er ergibt sich aus der [Normierungsbedingung](#)

$$\int_0^L \int_0^L \int_0^L \psi(\underline{r}) \cdot \psi^*(\underline{r}) \cdot dx dy dz = 1$$

- ▶ Dass die gegebene Funktion die Lösung der S.-Gleichung ist, ist bisher natürlich nur eine Behauptung. Ob die Behauptung stimmt, wird sich durch Einsetzen zeigen. Das machen wir aber in einer Übung weiter unten.
- ▶ Das Ergebnis ist, daß die angegebene Funktion dann und *nur* dann eine Lösung ist, falls die in der Lösung vorkommenden Größen **Gesamtenergie E**, und **Wellenvektor k** bestimmte Bedingungen erfüllen.
 - Welche physikalische Bedeutung dieser **Wellenvektor** genau hat, wird sich uns nach und nach erschließen. Der Name deutet aber schon an, wohin die Reise gehen wird.
- ▶ Unsere Lösung für ein in einen Potentialkasten eingesperrestes Elektron hat selbst in dieser allgemeinen und noch un spezifizierten Form eine überaus interessante Eigenschaft:
 - Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit für dieses Elektron ist **überall dieselbe**, denn wenn wir $\psi \cdot \psi^*$ bilden, erhalten wir

$$\psi(\underline{r}) \cdot \psi^*(\underline{r}) = \left(\frac{1}{L} \right)^3 \cdot \exp(i \cdot \underline{k} \cdot \underline{r}) \cdot \exp(-i \cdot \underline{k} \cdot \underline{r}) = \left(\frac{1}{L} \right)^3$$

- Wenn wir das Elektron "suchen", d.h. mit einer geeigneten Meßvorrichtung "nachschaun", werden wir es **überall mit gleicher Wahrscheinlichkeit finden**. Wir sagen: Das Elektron ist über den ganze Kristall **"ausgeschmiert"**.
- Das ist ein ziemlich ungewöhnliches Ergebnis, nicht vereinbar mit dem intuitiven Bild des Elektrons als eines kleinen Kügelchens. Man ist vielleicht geneigt, das als "Artefakt", als künstliches Ergebnis der Näherungen zu betrachten, aber das wäre genauso falsch, wie anzunehmen, dass das reale Kügelchen "Elektron" jetzt nur so schnell durch den Kristall saust, dass es uns verschmiert vorkommt (etwa so wie ein Flugzeugpropeller, den man ja auch "verschmiert" sieht). Im Übrigen haben wir die Lösung eines verwandten Problems, nämlich das in einen zweidimensionalen runden Kasten eingesperrestes Elektron, [schon mal angeguckt!](#)
- Die "ausgeschmierte" Wellenfunktion **ist** das Elektron; auch ohne Näherungen wird sich daran nicht viel ändern. Dem Elektron andere Eigenschaften oder Attribute zuzuschreiben, außer den in der Wellenfunktion codierten (und natürlich den Grundparametern Masse, Ladung, Spin), ist genau so sinnvoll, wie zu behaupten, dass das Elektron fromm sei, grün-rot gestreift, und an klassischer Musik interessiert. Man kann das tun, aber es ändert nichts an dem was man messen kann - und mehr als das existiert in der Physik schlicht nicht.
- ▶ Der Wellenvektor \underline{k} ist aber kein beliebiger Vektor, sondern muß Bedingungen erfüllen, die aus den bisher nicht betrachteten periodischen Randbedingungen folgen. Wir erhalten für die Komponenten des Wellenvektors $\underline{k} = (k_x, k_y, k_z)$ für die nur Lösungen existieren

$$k_x = \pm \frac{n_x \cdot 2\pi}{L} \quad k_y = \pm \frac{n_y \cdot 2\pi}{L} \quad k_z = \pm \frac{n_z \cdot 2\pi}{L}$$

$$n_i = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$$

- Dabei sind die n_x, n_y, n_z natürliche Zahlen (inklusive der 0) - sie sind die **Quantenzahlen** des Systems.
- Jeder mögliche Satz von Quantenzahlen n_i , oder, **was gleichbedeutend ist**, jeder mögliche \underline{k} -Vektor, numeriert **einen** der möglichen **Zustände** des Systems.
- Damit haben wir eine erste Eigenschaft von \underline{k} : **Ein Wellenvektor beschreibt einen definierten Zustand** des Systems; er ist eine Art **vektorielle Quantenzahl**.
- ▶ Weiterhin gehört zu jeder Lösung, definiert durch einen Satz n_i bzw \underline{k}_i , eine ganz bestimmte (hier nur kinetische) Energie **E**; gegeben durch

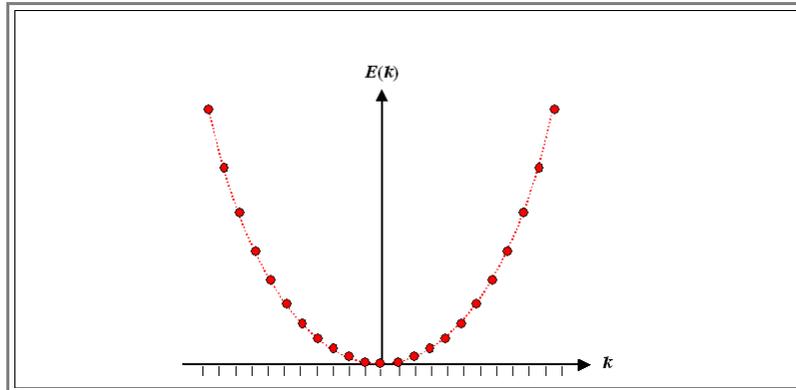
$$E_k = \frac{\hbar^2 \cdot k^2}{2m_e}$$

Bisher sind das allerdings nur Behauptungen. Daß wir hier wirklich die Lösung des gegebenen Problems haben, muß erst noch verifiziert werden. Dies ist aber eine rein *mathematische* Übung, die wir auch als *Übung* machen werden.

Übung 2.2-1

Verifiziere den Lösungsansatz

Wir diskutieren jetzt die Lösungen. Wichtig ist wie immer die Energie. Die *Gesamtenergie* eines Elektrons in Abhängigkeit von seinem Wellenvektor (bzw. für den damit beschriebenen Zustand) sieht also so aus:



Das ist zwar eine triviale Kurve - halt Punkte auf einer Parabel - aber wir werden das Bildchen noch oft brauchen (und es wird zunehmend komplizierter werden). Energiewerte sind natürlich nur bei *diskreten* k -Werten definiert; zur Klarheit ist aber auch die durchgehende Parabel mit eingezeichnet.

Funktionen dieser Art, die einen Zusammenhang zwischen einer Energie und einem Wellenvektor herstellen haben einen Namen: Sie heißen **Dispersionfunktion** oder **Dispersionsrelation**.

Wir wollen uns, falls wir das schon wissen sollten, nicht daran stören, daß auch Beziehungen zwischen der *Frequenz* einer Welle und ihrer *Wellenlänge* so heißen, oder Beziehung zwischen Energie und Impuls - es ist letztlich dasselbe, nur in anderer Form dargestellt. Haben wir z. B. eine Beziehung zwischen Wellenvektor \mathbf{k} und Kreisfrequenz ω , macht durchmultiplizieren der Gleichung mit \hbar daraus eine Beziehung zwischen Impuls $\hbar\mathbf{k}$ und Energie $\hbar\omega$.

Setzt man für den Wellenvektor \mathbf{k} die obige Beziehung in die Energieformel ein, ergibt sich als endgültige Lösung für die "**Eigenwerte**" der Energie

$$E_{n_x, n_y, n_z} = \frac{\hbar^2}{2m_e} \cdot \left(\frac{2\pi}{L} \right)^2 \cdot (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$$

Die Elektronen können in dem Potentialtopf also nur ganz gestimmte, diskrete Energien annehmen. Zu jedem *Zustand* charakterisiert durch einen Satz von 3 n_i (oder einem \mathbf{k}), gehört also eine bestimmte Energie. Da der Klammerausdruck mit den n_i sich minimal um 1 unterscheiden kann falls man die n_i variiert, haben die Energieniveaus *mindestens* den **Abstand**

$$\Delta E_{\min} = \frac{\hbar^2}{2m_e} \left(\frac{2\pi}{L} \right)^2$$

Allerdings, das sehen wir sofort, können *verschiedene* Zustände *identische* Energien haben - zum Beispiel die Zustände (1,1,1) und (-1,1,1) oder (2,2,1) und (3,0,0): Sie sind bezüglich der Energie entartet (es heißt nun mal so!).

Im Grunde ist jetzt alles klar - außer, daß wir nicht so recht wissen, was sich hinter dem Wellenvektor \mathbf{k} verbirgt. Er ist die zentrale Größe der Lösung - schau'n mer mal!

Zunächst erinnern wir uns daran, daß die Energie des Elektrons rein kinetisch ist. Wir können die Energie damit auch wie folgt ausdrücken:

$$E = \frac{1}{2} m_e \cdot v^2 = \frac{m_e^2 \cdot v^2}{2m_e} = \frac{p^2}{2m_e}$$

- Dabei ist \underline{p} der (klassische) **Impuls** des Elektrons. Der Vergleich mit unserer Lösung zeigt sofort:

$$\underline{p} = \hbar \cdot \underline{k}$$

- Der Wellenvektor, multipliziert mit "**h quer**", ist also nichts anderes als der Impuls des Elektrons - auch in der Quantenmechanik.

➤ Nun erinnern wir uns an die **de Broglie Beziehung**, die den Impuls \underline{p} und die Wellenlänge λ verknüpfte: $|\underline{p}| = h/\lambda$. Setzen wir das ein erhalten wir

$$\underline{k} = \frac{\underline{p}}{\hbar} = \frac{2\pi}{h} \cdot \frac{h}{\lambda} = \frac{2\pi}{\lambda}$$

➤ Der Wellenvektor ist also auch sowas wie die reziproke **Wellenlänge** der dem Elektron zugeordneten "**Materiewelle**".

➤ Der Wellenvektor ist aber noch viel mehr:

- *Er beschreibt den jeweiligen Zustand des Elektrons:* Denn in seiner durch die Lösung der S.-Gleichung erhaltenen Definition stecken die Quantenzahlen n_i des Systems; mit \underline{k} numerieren wir also auch in etwas codierter (und gleich vektorieller Form) den durch die Quantenzahlen beschriebenen **Zustand** des System. Denn die Angabe des Wellenvektors eines Elektrons reicht vollständig aus um seinen Zustand (d.h. sein Energieniveau und seinen Impuls) eindeutig zu kennzeichnen.
- Diese Eigenschaft hat der Wellenvektor auch dann noch, wenn die einfache Beziehung zwischen Wellenvektor und Impuls/Energie verloren geht - was passieren wird, sobald wir die extrem simplifizierten Näherung des freien Elektronengases aufgeben.
- *Er beschreibt die Richtung und Wellenlänge der Materiewelle:* Denn der Ausdruck

$$\exp i(\underline{k} \cdot \underline{r}) = \cos(\underline{k} \cdot \underline{r}) + i \cdot \sin(\underline{k} \cdot \underline{r})$$

- ist nichts anderes als die **mathematische Codierung** einer einfachen ebenen Welle. Die Beziehung

$$\underline{k} = \frac{2\pi}{\lambda}$$

- erhalten wir **direkt** aus dieser Gleichung - wir brauchen **de Broglie** gar nicht zu bemühen. Dies bedeutet im Umkehrschluß, daß die de Broglie Beziehung in unserer Lösung "drinsteckt"; sie ist kein unabhängiges Naturgesetz sondern in der Schrödingergleichung automatisch enthalten.

➤ Die **Darstellung von Wellen aller Arten** mit einem $\exp i(\underline{k} \cdot \underline{r})$ Ausdruck ist in einem eigenen Modul dargestellt. Wer hier Schwierigkeiten hat, sollte diesen Modul dringend studieren!

Fragebogen / Questionnaire

Multiple Choice Fragen zu 2.2.2