

2.3. Besetzungswahrscheinlichkeit und Fermi-Statistik

2.3.1 Fragestellung und Weg zur Antwort

Die klassische Antwort

In unserem Modell des freien Elektronengas haben wir diskrete Energieniveaus bekommen, mit Energiewerten die wir ausrechnen [konnten](#).

- Zu einem Energieniveau können – je nach Entartungsgrad – mehrere **Zustände** gehören. Wieviel genau, können wir exakt ausrechnen (im Zweifelsfall, wie gezeigt, durch die [Abzählerei](#) bzw. Kombinatorik) oder mit Hilfe der [Zustandsdichte](#) $D(E)$ in sehr guter Näherung approximieren.
- Denn die **Volumendichte** $z_e(E)$ der Elektronenzustände und die **Zahl** der Elektronenzustände $g(E)$ im Energieintervall ΔE [war](#)

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

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

Wir müssen jetzt nur das Energieintervall ΔE gleich dem (minimalen) Abstand der diskreten Energieniveaus machen um die **Zahl** der Zustände zu E (d.h. den Entartungsgrad) zu bekommen. Im freien Elektronengasmodell [nehmen wir also](#)

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

- Die Unterscheidung zwischen **Zahl** und **Volumendichte** an Zuständen, Elektronen, oder sonstigen Teilchen ist trivial und lästig. Oft sagt und schreibt man auch gar nicht mehr immer, was eigentlich gemeint ist – es ergibt sich zweifelsfrei aus dem Kontext oder spätestens bei einem Check der Maßeinheiten. Im Kontext dieses Unterkapitels **muß man allerdings genau hinschauen**, wie wir gleich sehen werden.

Unser **ein** Elektron hat also viele Möglichkeiten sich einen Zustand, und damit verkoppelt eine Energie auszusuchen – die Frage ist, ob wir vorhersagen können, welche der Möglichkeiten unter den gegebenen Umständen realisiert werden.

- Eine berechnete Frage mit einer simplen Antwort: Ein Elektron wird auf dem energetisch niedrigsten Niveau sitzen. Wir wollen aber nicht nur **ein** Elektron betrachten, sondern **viele**. Dann wird die Sache komplexer.
- Wir haben [bereits überlegt](#), daß das freie Elektronengasmodell sich nicht ändert, wenn wir nun viele Elektronen "einfüllen"; aber unsere Fragestellung ändert sich etwas:

Zwar haben unsere **vielen** Elektronen nach wie vor viele Möglichkeiten sich jeweils einen Zustand, und damit verkoppelt eine Energie auszusuchen, aber mit der Eingrenzung, daß alle diejenigen Zustände "tabu" sind, die bereits von einem anderen Elektron besetzt werden – das **Pauli-Prinzip** schlägt zu!

- Die Frage ist jetzt, ob wir vorhersagen können, wie sich die **vielen** Elektronen auf die Zustände und damit auch auf die Energien verteilen.
- Wie immer, können wir für Systeme mit vielen Teilchen nur statistische oder Wahrscheinlichkeitsaussagen machen. Wir fragen also nun ganz präzise

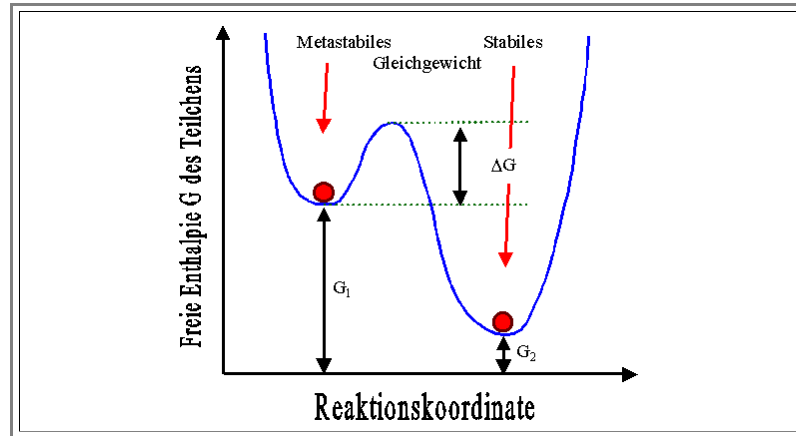
Wie groß ist die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein Zustand, d.h. ein Energieniveau mit der Energie E mit Elektronen besetzt ist?

- Wir haben uns diese Frage in leicht verschiedenem Kontext [schon einmal gestellt](#), als wir nach der Wahrscheinlichkeit fragten, mit der eine Leerstelle oder ein beliebiges diffundierendes **klassisches** Teilchen, eine Energiebarriere der Höhe E überwindet.
- Das war gleichbedeutend mit der Frage mit welcher Wahrscheinlichkeit dieses Teilchen ein Energieniveau bei E besetzt, und führte auf die **Boltzmannverteilung**

$$N(E) = N_0 \cdot \exp - \frac{E}{kT}$$

- Mit $N(E)$ = Zahl der Teilchen mit der Energie E , und N_0 = Gesamtzahl der Teilchen (wobei immer $N \ll N_0$ unterstellt ist).

- Aber das war für **klassische Teilchen**, die prinzipiell *unterscheidbar* waren und von denen beliebig viele auf *einen* Zustand passen – es gibt kein *Pauli-Prinzip*.
- Wir hatten die Formel auch nicht hergeleitet, sondern *postuliert* und nur festgehalten, daß diese Verteilung für klassische Teilchen *immer* die *freie Enthalpie* bzw. *Energie* minimiert.
- ▶ Wir hatten außerdem keine Aussagen darüber gemacht, *wieviele* Plätze es bei einer gegebenen Energie eigentlich gibt. Zunächst könnte man auch meinen, das sei egal – ich kann immer beliebig viele klassische Teilchen auf einem Energieplatz unterbringen – was sollte sich ändern, wenn es viele Plätze gibt?
- Dass es ganz so einfach nicht ist, wird sofort klar, wenn wir uns das im [Matwiss I](#) eingeführte Modellsystem mit zwei Minima der freien Enthalpie etwas genauer betrachten:



Die finale Aussage dazu war:

"Falls ein thermodynamisches System verschiedene angeregte Energiezustände E_i relativ zum Grundzustand E hat (mit $E_0 =$ Zustand mit der kleinsten Energie $:= 0$), dann ist die Zahl der Teilchen N_i bei der Energie E_i gegeben durch $N_i = N_0 \cdot \exp(-E_i/kT)$. Dabei dürfen wir in guter Näherung $N_0 \approx$ Gesamtzahl der Teilchen setzen, falls $N_i \ll N_0$ gilt."

- Daran ist auch nichts falsch – aber für etwas kompliziertere Systeme mit Energieentartung müssen wir schon den *Entartungsgrad* oder, was fast dasselbe ist, die *Zustandsdichte* mit berücksichtigen.
- Denn der Trick an der Sache war ja, dass eben nicht alle Teilchen bei der kleineren Energie sitzen, obwohl das nicht verboten ist. Die Entropie wäre zu klein. Durch die Anordnung einiger Teilchen auf einem andern Zustand kann man die Unordnung vergrößern, bezahlt dafür aber mit höherer innerer Energie.
 - "Irgendwie" müßte dabei aber schon die Zahl der Plätze eingehen. Tut es auch – wir haben nur bisher immer stillschweigend angenommen, dass es immer gleichviele sind.
 - Da das aber hier von untergeordneter Bedeutung ist, betrachten wir mehr Details dazu in einem [eigenen Modul](#).

Die Fermi-Dirac-Verteilungsfunktion bei $T = 0$ K

Was wir *jetzt* wissen wollen ist: Wie groß ist die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein Energieniveau mit der Energie E mit einem *Elektron*, d.h. mit einem nicht-klassischen Teilchen besetzt ist, für das das Pauli-Prinzip gilt?

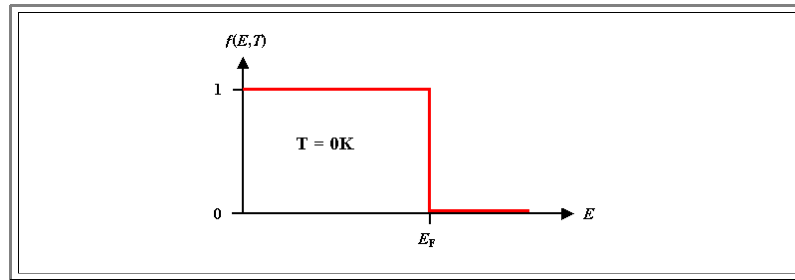
- Diese Wahrscheinlichkeit muß von der Energie E und der Temperatur T abhängen; wir nennen sie nach den "Entdeckern" die **Fermi-Dirac-Verteilungsfunktion** oder *Fermi-Dirac-Statistik* oder einfach *Fermistatistik* $f(E, T)$ (*Die Menschen im allgemeinen sind ungerecht, im besonderen selbst bessere Menschen, wie Physiker und Materialwissenschaftler: Niemand kennt die Nr. 2! Wer hat nach Neils Armstrong als zweiter den Mond betreten? Die Frage nach Nummer 3 war im übrigen die 1.000.000-€-Frage in einer Fernsehshow im April 2005; es wurden sogar 4 Namen zur Auswahl gegeben*).
- Genau wie bei der Boltzmannverteilung fordern wir, daß eine Verteilung der Elektronen nach der *Fermistatistik* automatisch zum Minimum der freien Energie $F = E - T \cdot S$ (oder Enthalpie) führt; oder anders ausgedrückt: Im thermodynamischen Gleichgewicht sind die Elektronen nach der Fermistatistik verteilt.

Das Pauli-Prinzip macht die Sache im Grunde einfach, denn für $T = 0$ K können wir $f(E, T)$ sofort angeben:

- Da der Entropiebeitrag zur freien Energie/Enthalpie dann keine Rolle spielt, müssen wir jetzt *nur* die Energie minimieren, und das können wir dann und nur dann, wenn wir alle verfügbaren Plätze "von unten her", d.h. bei der kleinsten Energie beginnend nacheinander auffüllen. Dabei kommt auf jeden Zustand genau ein Elektron. *Klassische* Teilchen hätten wir natürlich alle auf das tiefste Niveau gesetzt.
- Bei einer endlichen Zahl von Elektronen ist irgend *wo* dann auch das letzte Elektron untergebracht, und das "*wo*" bezieht sich dabei sowohl auf die Quantenzahlen des letzten zu besetzenden Zustandes als auch auf die zugehörige Energie. Dazu [wiederholen](#) wir jetzt eine eminent wichtige Definition:

Die Energie des letzten besetzten Zustandes bei $T = 0$ K heißt **Fermienergie** E_F .

- Damit haben wir **wieder** die absolute Schlüsselgröße aller elektronischen Eigenschaften von Festkörpern eingeführt – mit einer noch etwas naiven Definition von E_F . Wir wollen uns diese Definition zwar gut merken, aber möglichst bald durch eine bessere Definition ersetzen.
- Die Fermienergie wird also sowohl von der **Art und Verteilung der (Energie)zustände** abhängen, als auch von der **Anzahl** der unterzubringenden Elektronen.
- Damit können wir die Fermistatistik für $T = 0 \text{ K}$ leicht graphisch darstellen:



- Unterhalb der Fermienergie E_F sind alle Zustände mit Sicherheit besetzt, d.h. $f(E, T) = 1$; oberhalb E_F sind alle Zustände mit Sicherheit nicht besetzt (oder "leer"), d.h. $f(E, T) = 0$.

Wir haben eine klare Besetzungsschematik, die nicht nur minimale Energie liefert, sondern gleichzeitig **größtmögliche Ordnung**. Denn es gibt eben nur **eine einzige** Anordnungsmöglichkeit P zu diesem Zustand (die Vertauschung zweier Elektronen bringt nichts, da wir sie nicht unterscheiden können).

Aus dem Spezialfall $T = 0 \text{ K}$ können wir noch viel Honig saugen, bevor wir zum allgemeinen Fall beliebiger Temperaturen übergehen. Als erstes wollen wir **nochmals** die Fermienergie berechnen.

- Das ist einfach. Wir betrachten ein Material, das die Zustandsdichte des freien Elektronengases hat, und das über N_0 freie Elektronen verfügt. Diese müssen wir auf die verfügbaren Energiezustände unterbringen, das Energieniveau des letzten untergebrachten Elektrons definiert die Fermienergie.
- Wir müssen also nur in die **bereits abgeleitete Formel** für die Zahl der Zustände $N(E)$ bis zur Energie E , N_0 und E_F einsetzen und nach E_F auflösen um für die Fermienergie (des freien Elektronengases) zu finden

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m_e} \left(\frac{3\pi^2 \cdot N_0}{V} \right)^{2/3} = \frac{\hbar^2}{2m_e} \left(3\pi^2 \cdot n_e \right)^{2/3}$$

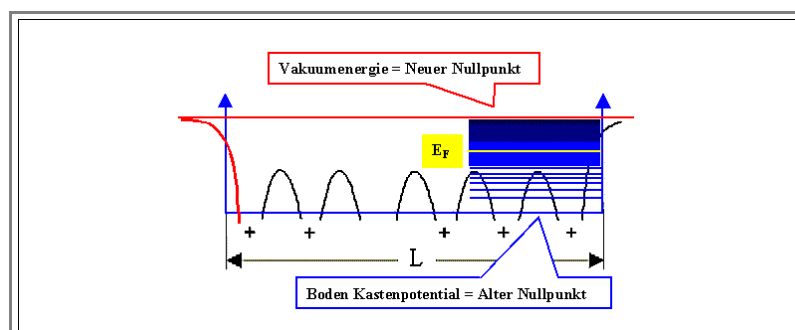
Das ist schon eine ganz brauchbare Formel – sie enthält keinerlei Unbekannten mehr – und im übrigen **hatten wir sie schon!** Für Alkalimetalle, zum Beispiel, wissen wir, daß wir genau **ein** freies Elektron pro Atom haben. Die Dichte an freien Elektronen $n_e = N_0 / V$ ist also bestens bekannt und wir können die Fermienergie ausrechnen.

- Wie sinnvoll wäre das? Nun, das war Inhalt der **Übung 2.2-2**. Es ist schon sinnvoll (Übung ansehen!) aber nicht besonders, aus zwei Gründen:

1. Haben wir keine Ahnung, wie gut die Zustandsdichte des freien Elektronengases die wahre Zustandsdichte eines Alkalimetalls repräsentiert, und
2. Wir haben einen ziemlich willkürlichen Nullpunkt unserer Energieskala gewählt. Das Ergebnis – in eV – ist genauso willkürlich.

Zum ersten Punkt sind uns die Hände gebunden – wir werden weder jetzt noch später bessere Zustandsdichten rechnen können – aber das zweite Problem läßt sich leicht beheben.

- Dazu nehmen wir unser **altes Potentialtopfmodell** für das freie Elektronengas und definieren einen **neuen Nullpunkt** für die Energieachse:



- Rechts sind die Energieniveaus eingezeichnet, die wir zwischenzeitlich ausgerechnet haben; der blaue Kasten symbolisiert das Quasikontinuum, das sich bei etwas höheren Energien ergibt (und das auch oberhalb der roten Linien auch noch da wäre). Die Fermienergie als letztes besetztes Niveau (immer noch bei $T = 0 \text{ K}$) ist als gelbe Linie markiert. Die rote Linie definiert unseren neuen **Energienullpunkt**.

- Es ist die "**Vakuumergie**" der Elektronen, d.h. die Energie die man gewinnt, wenn man aus dem "Vakuum", d.h. von weit her, ein Elektron auf eines der Niveaus im Kristall setzt. Umgekehrt ist es genau die Energie, die man braucht um ein Elektron vom Inneren des Kristall ins "Unendliche" zu bringen.

➤ Damit ist die Bedeutung der Fermienergie schlagartig klar: Es ist die *kleinstmögliche* Energie, die man braucht, um ein Elektron aus dem Kristall ins "Unendliche" zu bringen.

- Für ein einzelnes Atom war das schlicht die **Ionisierungsenergie** I , für einen ganzen Kristall (oder jeden beliebigen Festkörper) nennen wir diese Energie "**Austrittsarbeit**"; oft abgekürzt mit "**W**" (für das englische "*Workfunction*").
- Im Moment könnten wir statt "Austrittsarbeit" auch Fermienergie sagen - aber wir werden noch sehen, daß das Konzept der Fermienergie tiefer geht als die Definition einer Meßgröße – denn mehr ist die Austrittsarbeit erst mal nicht.
- Die Austrittsarbeit bezieht sich auf einen Kristall, und die Ionisierungsenergie bezieht sich auf die einzelnen Atome der **Basis** des Kristall; die Zahlenwerte werden also unterschiedlich sein – aber wohl nicht sehr! Damit **kennen wir** die Größenordnung der Fermienergie in einem System mit der Vakuumergie als Nullpunkt der Energieskala (und dem "Pfeil" der positiven Energerichtung nach unten): Sie wird so zwischen **(2 ... 25) eV** liegen.

➤ Zum Schluß betrachten wir noch die Zustandsdichte bei der Fermienergie; auch dafür haben wir bereits die passende Formel.

$$D(E_F) = \frac{1}{V} \cdot \frac{3N_0}{2E_F}$$

- Wir haben N_0 in der Formel weil eben bei der Fermienergie alle N_0 Elektronen untergebracht sind.

➤ Allerdings gilt das alles erstmal nur bei $T = 0 \text{ K}$. Dann haben wir maximale Ordnung, die Entropie ist Null, und wir müssen nur die Energie minimieren.

➤ Für $T > 0 \text{ K}$ gilt das alles aber *nicht mehr*. Zum Minimum der freien Enthalpie gehört dann eine endliche Entropie, je höher die Temperatur, umso mehr Entropie und damit Unordnung wird gebraucht.

- Die einzige Art Unordnung zu machen, ist nicht mehr alle Plätze bei einer gegebenen Energie voll zu besetzen. Nimmt man zum Beispiel **3** Elektronen aus einem Energiezustand mit **10** Plätzen heraus, kann man die verbleibenden **7** Elektronen jetzt auf mehrere Arten auf die **10** Plätze verteilen – wir haben Unordnung geschaffen.
- Allerdings hat alles seinen **Preis**: Die herausgenommen Elektronen müssen wir woanders unterbringen – und Platz ist *nur* bei den bisher unbesetzten Niveaus mit höherer Energie. Schaffung von mehr Entropie S ist also mit einer Erhöhung der Energie E verbunden – nur bei definierten Werten von E und S wird sich ein Minimum von $F = E - T \cdot S$ finden

➤ Im nächsten Unterkapitel werden wir uns diese Thematik näher anschauen.

Fragebogen / Questionnaire
Multiple-Choice-Fragen zu 2.3.1