

Kapitel 2

Die Valenzelektronen eines Metalles im Sommerfeld – Modell

2.1 Die Lösung der Schrödinger – Gleichung

Bezeichnet man in einem idealen metallischen Kristall vom Volumen Ω die Anzahl der Valenzelektronen mit N und die Ladungszahl der Ionen mit Z , so lassen sich die Potentialverhältnisse für ein bestimmtes Elektron in der einfachsten Näherung wie folgt beschreiben:

N/Z Metallionen mit (jeweils) der Ladung $+Ze$ ergeben eine mittlere Ladungsdichte von $+Ne/\Omega$.

Die $N - 1$ übrigen Valenzelektronen mit der Ladung $-e$ ergeben eine mittlere Ladungsdichte von $-(N - 1)e/\Omega$.

Denkt man sich nun Ionen und Valenzelektronen homogen im Volumen Ω verteilt (*verschmiert*), so heben sich die Ionen- und Elektronenfelder in ausgezeichneter Näherung weg ($N \simeq N - 1$ bei $N > 10^{20}/\text{cm}^3$), und das betrachtete Valenzelektron kann als *freies Teilchen* angesehen werden, das der Schrödingergleichung

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(\mathbf{r}) = \varepsilon \psi(\mathbf{r}) \quad (2.1)$$

genügt. (*free electron approximation*)

In diesem Modell werden auch keinerlei Wechselwirkungen zwischen den Valenzelektronen berücksichtigt. Die Elektronen bewegen sich ähnlich den Molekülen eines idealen Gases (*Elektronengas, independent particle approximation*).

Die Lösung von (2.1) lautet:

$$\psi_{\mathbf{k},s}(\mathbf{r}) \equiv \phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \chi_s \sim e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \chi_s \quad (2.2)$$

bestehend aus dem Ortsanteil $\phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$, einer ebenen Welle mit dem Wellenzahl – Eigenwert \mathbf{k} , sowie aus dem Spinanteil χ_s mit den Eigenwerten $s = 1/2$ (spin up) und $s = -1/2$ (spin down).

Die Energie – Eigenwerte genügen der Gleichung

$$\varepsilon_{\mathbf{k},s} = \varepsilon_{\mathbf{k}} = \frac{\hbar^2}{2m} k^2 \quad (2.3)$$

und sind *unabhängig* vom Spin – Eigenwert s . Das bedeutet, daß zu einem bestimmten Energiewert $\varepsilon_{\mathbf{k}}$ die beiden (linear unabhängigen) Eigenfunktionen $\psi_{\mathbf{k},\frac{1}{2}}(\mathbf{r})$ und $\psi_{\mathbf{k},-\frac{1}{2}}(\mathbf{r})$ gehören, daß also $\varepsilon_{\mathbf{k}}$ *zweifach* entartet ist (Konsequenz des Pauli – Prinzips).

Wäre das Metallvolumen Ω unendlich groß, so wären die möglichen Energie – Eigenwerte kontinuierlich. Interpretiert man jedoch Ω als Grundgebiet im Sinne des Kapitels 1, so ergibt sich bei Einführung periodischer Randbedingungen ein diskretes \mathbf{k} –Spektrum mit einer Zustandsdichte von $\Omega/(2\pi)^3$.

2.2 Verteilung der \mathbf{k} –Zustände bezüglich ihrer Energie für $T = 0$ K

Jeder \mathbf{k} –Zustand kann wegen seiner zweifachen Spinentartung von 2 Elektronen verschiedener Spin – Orientierung besetzt werden. Die Wahrscheinlichkeit, daß ein Zustand mit der Energie $\varepsilon_{\mathbf{k}}$ tatsächlich besetzt ist, wird durch die *Fermi – Dirac’sche Verteilungsfunktion*

$$f(\varepsilon; T) = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon - \mu(T)}{k_B T}} + 1} \quad (2.4)$$

beschrieben. Die in (2.4) vorkommende Funktion $\mu(T)$ (das chemische Potential des Elektronengases) wird später noch genauer behandelt. Im Augenblick interessiert lediglich die Verteilungsfunktion für den *Grundzustand des Elektronensystems*, also für den Grenzwert $T \rightarrow 0$ K:

$$\lim_{T \rightarrow 0} f(\varepsilon; T) = \theta(\mu(0) - \varepsilon). \quad (2.5)$$

Diese Gleichung enthält die sogenannte *step function (Heaviside function)* θ , welche für positive Argumente den Wert 1 und für negative Argumente den Wert 0 hat. Bezeichnet man die Energie $\mu(0)$ als die *Fermi Energie* ε_F , so erhält man

$$f(\varepsilon; 0) = \theta(\varepsilon_F - \varepsilon) \quad (2.6)$$

mit einer Sprungstelle bei $\varepsilon = \varepsilon_F$. Zusammenfassend heißt das, daß alle quantenmechanisch möglichen Zustände im Energiebereich $0 \leq \varepsilon \leq \varepsilon_F$ sicher besetzt sind und im Bereich $\varepsilon > \varepsilon_F$ sicher nicht besetzt sind.

Was bedeutet dies – im Falle der Sommerfeldnäherung – für die Verteilung der besetzten Zustände im \mathbf{k} –Raum? Wegen der für dieses Modell geltenden einfachen Wellenzahl – Energie – Beziehung $\varepsilon_{\mathbf{k}} = \frac{\hbar^2}{2m} k^2$ sind im \mathbf{k} –Raum alle quantenmechanisch erlaubten Zustände besetzt, für welche

$$\frac{\hbar^2}{2m} k^2 \leq \varepsilon_F \quad \text{bzw.} \quad |\mathbf{k}| \leq k_F$$

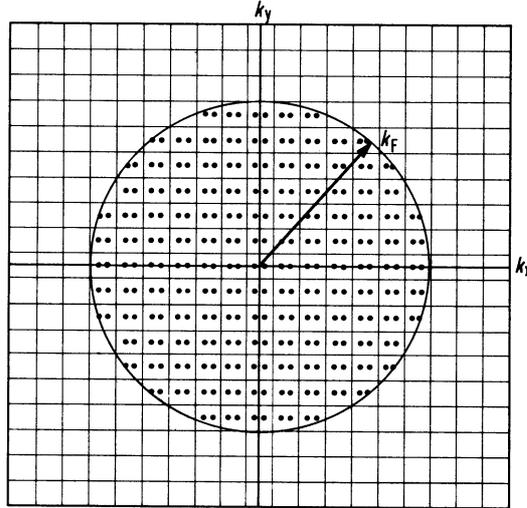


Abbildung 2.1: Die Fermi-Kugel im \mathbf{k} -Raum.

gilt. (k_F ... Fermi-Wellenzahl; $\hbar k_F$... Fermi-Impuls.)

Demnach enden alle \mathbf{k} -Vektoren, die zu Zuständen der Maximalenergie ε_F gehören, auf der Oberfläche einer Kugel (der *Fermi-Kugel*), wie in Abb. 2.1 dargestellt wird. Es ist klar, daß eine derartige Verteilung der besetzten Elektrizenzustände im \mathbf{k} -Raum zu einer minimalen Gesamtenergie des Systems führt.

Es soll nun die Gesamtzahl N der Valenzelektronen im Metallvolumen Ω in Beziehung zur Gesamtzahl der \mathbf{k} -Zustände innerhalb und auf der Fermi-Kugel gesetzt werden:

$$N = 2 \sum_{\substack{\mathbf{k} \\ |\mathbf{k}| \leq k_F}} 1 \simeq 2 \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \int_{|\mathbf{k}| \leq k_F} d^3 k = 2 \frac{\Omega}{(2\pi)^3} 4\pi \int_{k=0}^{k_F} dk k^2 = \frac{\Omega}{3\pi^2} k_F^3.$$

Diese Gleichung stellt die wichtige Beziehung zwischen der *Fermi-Wellenzahl* k_F und der *Valenzelektronendichte* n_e her:

$$n_e \equiv \frac{N}{\Omega} = \frac{k_F^3}{3\pi^2} \quad \text{bzw.} \quad k_F = [3\pi^2 n_e]^{1/3}. \quad (2.7)$$

Eine in der Festkörperphysik ebenfalls häufig verwendete Größe ist r_s , der Radius jener Kugel, deren Volumen einem Valenzelektron im Mittel zur Verfügung steht:

$$\frac{\Omega}{N} = \frac{1}{n_e} \equiv \frac{4\pi}{3} r_s^3 \quad \longrightarrow \quad r_s = \left[\frac{3}{4\pi} \frac{1}{n_e} \right]^{1/3}. \quad (2.8)$$

Unter Verwendung von Gl. (2.7) ergibt sich

$$r_s = \left(\frac{9\pi}{4} \right)^{1/3} \frac{1}{k_F} \quad \text{mit} \quad \left(\frac{9\pi}{4} \right)^{1/3} = 1.919. \quad (2.9)$$

Tabelle 2.1: Kennzahlen für einige ausgewählte Metalle.

Element	Z	$n_e(10^{22}/\text{cm}^3)$	ε_F (eV)	k_F ($10^8/\text{cm}$)	r_s (Å)
Li (78K)	1	4.70	4.74	1.12	1.72
Na (5K)	1	2.65	3.24	0.92	2.08
K (5K)	1	1.40	2.12	0.75	2.57
Cu	1	8.47	7.00	1.36	1.41
Ag	1	5.86	5.49	1.20	1.60
Au	1	5.90	5.53	1.21	1.59
Mg	2	8.61	7.08	1.36	1.41
Fe	2	17.0	11.1	1.71	1.12
Al	3	18.1	11.7	1.75	1.10
Pb	4	13.2	9.47	1.58	1.22

Quelle: Ashcroft/Mermin, *Solid State Physics*

Tabelle 2.1 vermittelt einen Begriff von den Größenordnungen dieser Parameter für einige ausgewählte Metalle.

2.3 Die Zustandsdichte des Elektronengases

Bezeichnet man die Anzahl aller Elektronenzustände pro Spinorientierung innerhalb des Energieintervalls $[\varepsilon, \varepsilon + d\varepsilon]$ mit $N(\varepsilon)d\varepsilon$, so ist die Funktion $N(\varepsilon)$ die Zustandsdichte (*density of states* DOS) des Elektronengases.

Die Gesamtzahl aller Elektronenzustände pro Spin bis (einschließlich) zur Energie ε , genannt $\nu(\varepsilon)$, ist dann offenbar

$$\nu(\varepsilon) = \int_{\varepsilon'=-\infty}^{\varepsilon} d\varepsilon' N(\varepsilon'). \quad (2.10)$$

Der (allgemein gültige) Zusammenhang zwischen $N(\varepsilon)$ und $\nu(\varepsilon)$ lautet somit

$$N(\varepsilon) = \frac{d}{d\varepsilon} \nu(\varepsilon). \quad (2.11)$$

Im Falle der Sommerfeld-Näherung kann $\nu(\varepsilon)$ leicht berechnet werden. $\nu(\varepsilon)$ ist ja die Anzahl aller Elektronenzustände pro Spin innerhalb bzw. auf einer Kugel mit dem Radius $|\mathbf{k}| = \left(\frac{2m\varepsilon}{\hbar^2}\right)^{1/2}$ [Achtung: $\varepsilon \geq 0$!!!]:

$$\nu(\varepsilon) = \sum_{|\mathbf{k}| \leq \left(\frac{2m\varepsilon}{\hbar^2}\right)^{1/2}} 1 = \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \int_{|\mathbf{k}| \leq \left(\frac{2m\varepsilon}{\hbar^2}\right)^{1/2}} d^3k = \frac{\Omega}{6\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\varepsilon\right)^{3/2}. \quad (2.12)$$

Die Zustandsdichte lautet dann wegen Gl. (2.11):

$$N(\varepsilon) = \frac{\Omega}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \varepsilon^{1/2} \left[\frac{\text{Zustände}}{\text{Energie u. Spin}} \right]. \quad (2.13)$$

Die Gleichungen (2.10) – (2.13) beschreiben die Gesamtzahl bzw. die Zustandsdichte der quantenmechanisch möglichen Zustände, ohne Rücksicht darauf, ob diese Zustände auch tatsächlich besetzt sind oder nicht. Geht es um die Beschreibung der *besetzten* Zustände, so müssen die obigen Gleichungen um die Fermi-Dirac'sche Verteilungsfunktion (2.4) erweitert werden:

$$\nu(\varepsilon) = \int_{\varepsilon'=-\infty}^{\varepsilon} d\varepsilon' N(\varepsilon') f(\varepsilon'; T), \quad (2.14)$$

$$N(\varepsilon) f(\varepsilon; T) = \frac{d}{d\varepsilon} \nu(\varepsilon). \quad (2.15)$$

Im Falle des Sommerfeld – Modelles kann für $f(\varepsilon; T)$ die bereits in Gl. (2.4) eingeführte temperaturabhängige Besetzungswahrscheinlichkeit gemäß der Fermi – Dirac – Statistik verwendet werden. Für den bisher betrachteten Grenzfall $T \rightarrow 0$ lauten die Gleichungen (2.14) und (2.15) unter der Berücksichtigung der Gleichungen (2.6, 2.12 und 2.13):

$$\begin{aligned} \nu(\varepsilon) &= \int_{\varepsilon'=0}^{\varepsilon} d\varepsilon' \left\{ \frac{\Omega}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \varepsilon'^{1/2} \right\} \theta(\varepsilon_F - \varepsilon') \\ &= \begin{cases} \frac{\Omega}{6\pi^2} \left\{ \frac{2m}{\hbar^2} \varepsilon \right\}^{3/2} & \text{für } 0 \leq \varepsilon \leq \varepsilon_F \\ \frac{\Omega}{6\pi^2} \left\{ \frac{2m}{\hbar^2} \varepsilon_F \right\}^{3/2} & \text{für } \varepsilon > \varepsilon_F \end{cases} \\ N(\varepsilon) f(\varepsilon; 0) &= \frac{\Omega}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \varepsilon^{1/2} \theta(\varepsilon_F - \varepsilon). \end{aligned} \quad (2.16)$$

Die wichtigste Aussage des Sommerfeld – Modells war bisher, daß die Valenzelektronen im Metall Energiezustände zwischen $\varepsilon = 0$ und $\varepsilon = \varepsilon_F$ besetzen. Deshalb nennt man die Fermi – Energie ε_F auch die *Bandbreite* des Valenzelektronen – (Leitfähigkeits –) Bandes. Ein wichtiger experimenteller Test für die quantitative Leistungsfähigkeit des Modells freier Valenzelektronen soll nun vorgestellt werden.

2.4 Emissionsspektren weicher Röntgenstrahlen

Wird eine Metallprobe mit Kathodenstrahlen bestrahlt, so werden in manchen Metallionen Elektronen der inneren Schalen (gebundene Zustände) herausgeschlagen. Die so entstandenen Leerstellen werden von Valenzelektronen

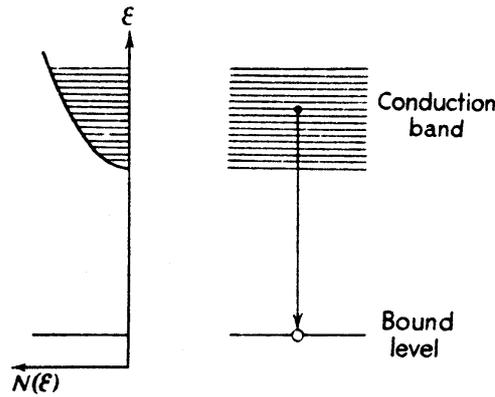


Abbildung 2.2: Übergang eines Valenzelektrons vom freien in den gebundenen Zustand.

aufgefüllt, wobei relativ energiearme (weiche) Röntgenstrahlen emittiert werden. (Siehe auch Abb. 2.2.) Die bei diesem Übergang emittierte γ -Energie ist also $h\nu = \varepsilon_2 - \varepsilon_1$. Die Intensität der gemessenen Emission bei einer bestimmten Energie wird nun entscheidend davon abhängen, wie groß die Zustandsdichte der Valenzelektronen – Zustände bei eben dieser Energie ist.

Es kann gezeigt werden, daß zwischen der Intensität I der emittierten Strahlung und der Zustandsdichte $N(\varepsilon)$ der Zusammenhang

$$\frac{I(\varepsilon)}{\nu^3} \sim N(\varepsilon) \quad (2.17)$$

besteht. Abb. 2.3 zeigt ein experimentelles Ergebnis, nämlich die Emissionsverteilung weicher Röntgenstrahlung für Natrium.

Aus diesem experimentellen Befund wird die prinzipielle Richtigkeit von (2.17) sofort klar, wenn man Abb. 2.3 mit Abb. 2.5 vergleicht. Signifikante Abweichungen vom theoretisch zu erwartenden $\sqrt{\varepsilon}$ Verhalten der Meßkurve sind der Auslauf (*tail*) am langwelligen Ende der Kurve sowie das Verhalten nahe bei der Fermi – Kante. Um den tail zu eliminieren, kann linear bzw. parabolisch interpoliert werden. Die so erhaltenen Bandbreiten nennt Skinner die *empirische* (\overline{AB}) bzw. die *reduzierte* ($\overline{0B}$) Bandbreite. In der Tabelle 2.2 sind die theoretischen und die experimentell ermittelten Bandbreiten für einige Metalle enthalten. Die Übereinstimmung ist durchaus zufriedenstellend.

2.5 Verteilung der k -Zustände bzgl. ihrer Energie für $T > 0$ K

Für Temperaturen über dem absoluten Nullpunkt ist die Auswertung von $f(\varepsilon; T)$ nur möglich, wenn die Funktionswerte des chemischen Potentials

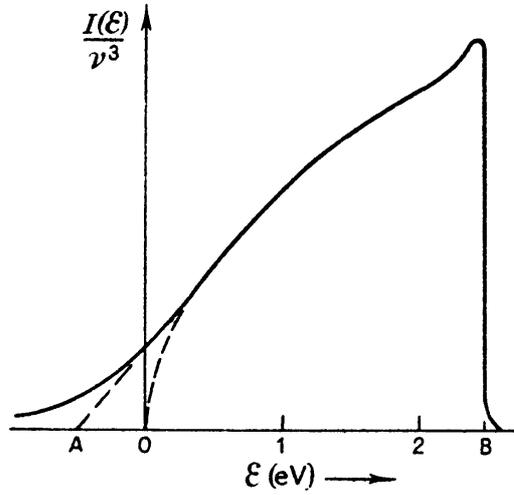


Abbildung 2.3: Emissionsverteilung weicher Röntgenstrahlen für Na. Leitfähigkeitsband \rightarrow 2p-Zustand.

Tabelle 2.2: Vergleich experimentell ermittelter Bandbreiten mit den theoretischen Werten aus der Sommerfeld – Näherung (Skinner, 1940).

	Bandbreite (eV)		
	Na	Mg	Al
ε_F (Sommerfeld – Modell)	3.2	7.3	11.9
empirical	3.0 ± 0.2	7.2 ± 0.2	13.2 ± 0.4
reduced	2.5 ± 0.3	6.2 ± 0.3	11.8 ± 0.5

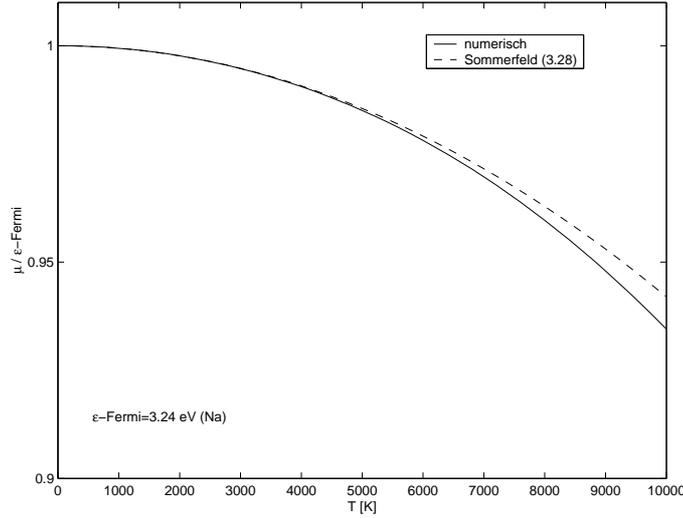


Abbildung 2.4: Abhängigkeit des chemischen Potentials $\mu(t)$ von der Temperatur.

$\mu(T)$ bekannt sind. Diese Funktion soll nun bestimmt werden. Ausgangspunkt ist die Gleichung (2.14): berechnet man nämlich

$$2\nu(\varepsilon \rightarrow \infty) = 2 \int_{\varepsilon=0}^{\infty} d\varepsilon N(\varepsilon) f(\varepsilon; T),$$

so muß der erhaltene Wert – unabhängig von der Temperatur – der Gesamtzahl der zu besetzenden Elektronenzustände N gleich sein:

$$N \stackrel{!}{=} 2 \int_{\varepsilon=0}^{\infty} d\varepsilon \left\{ \frac{\Omega}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \varepsilon^{1/2} \right\} \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon-\mu(T)}{k_B T}} + 1}. \quad (2.18)$$

Daraus erhält man unter Verwendung von (2.7):

$$\frac{2}{3} \left(\frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} \right)^{3/2} \equiv \frac{2}{3} \varepsilon_F^{3/2} \stackrel{!}{=} \int_{\varepsilon=0}^{\infty} d\varepsilon \frac{\sqrt{\varepsilon}}{e^{\frac{\varepsilon-\mu(T)}{k_B T}} + 1}. \quad (2.19)$$

Durch diese Gleichung ist die gesuchte Funktion $\mu(T)$ implizite bestimmt. Die Auswertung von (2.19) kann entweder numerisch oder – näherungsweise – mittels analytischer Methoden erfolgen. (Siehe auch den nächsten Abschnitt.). Die Abb. 2.4 zeigt das Ergebnis der Auswertung von (2.19) für metallisches Natrium ($\varepsilon_F = 3.24$ eV). a) entspricht dabei dem Ergebnis einer numerischen Auswertung von (2.19) und b) einer analytischen Näherung gemäß der Sommerfeld – Entwicklung (2.23).

Das wichtigste Ergebnis dieser Auswertung ist die (für alle realen Metalle geltende) äußerst schwache Abhängigkeit der Funktion $\mu(T)$ von der Temperatur. Eine merkbare Abnahme des chemischen Potentials findet erst jenseits

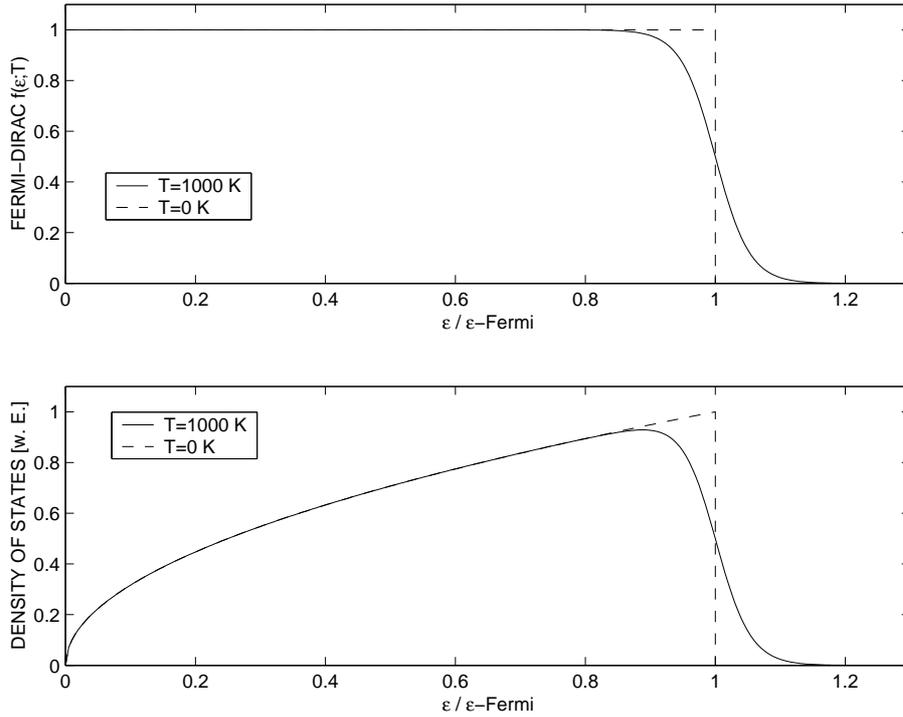


Abbildung 2.5: Temperaturabhängigkeit der Fermi – Dirac – Funktion und der Elektronen – Besetzungswahrscheinlichkeit für Natrium.

experimentell relevanter Temperaturen statt. Die Abb. 2.5 zeigt schließlich die Funktionen $f(\varepsilon; T)$ bzw. $N(\varepsilon) f(\varepsilon; T)$ für Natrium und die Temperaturen 0 K bzw. 1000 K.

2.6 Die Sommerfeld – Entwicklung

ist ein analytisches Näherungsverfahren zur Berechnung von Integralen, welche als Integrandenfunktion das Produkt einer energieabhängigen Funktion $h(\varepsilon)$ mit der Fermi-Dirac'schen Verteilungsfunktion haben. Die entsprechende Formel lautet¹

$$\int_{\varepsilon=0}^{\infty} d\varepsilon f(\varepsilon; T) h(\varepsilon) \simeq \int_{\varepsilon=0}^{\varepsilon_F} d\varepsilon h(\varepsilon) + (\mu - \varepsilon_F) h(\varepsilon_F) + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \left(\frac{dh(\varepsilon)}{d\varepsilon} \right)_{\varepsilon=\varepsilon_F}. \quad (2.20)$$

¹Diese Formel ist für verschiedene Anwendung sehr nützlich, ihre Ableitung ist aber etwas mühselig. Details dazu finden Sie im Appendix zu diesem Kapitel (Abschnitt: *Die Ableitung der Sommerfeld-Formel*).

2.6.1 Analytische Näherung für $\mu(T)$

Eine einfache Umformung von (2.18) ergibt:

$$\frac{N}{\Omega} = n_e = 2 \frac{1}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int_{\varepsilon=0}^{\infty} d\varepsilon f(\varepsilon; T) \varepsilon^{1/2}.$$

Wendet man die Näherungsformel (2.20) zur Auswertung dieses Integrals an, so ergibt sich mit

$$h(\varepsilon) = \sqrt{\varepsilon} \quad \frac{dh(\varepsilon)}{d\varepsilon} = \frac{1}{2\sqrt{\varepsilon}}$$

$$n_e \simeq \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \left\{ \int_{\varepsilon=0}^{\varepsilon_F} d\varepsilon \sqrt{\varepsilon} + (\mu - \varepsilon_F) \sqrt{\varepsilon_F} + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \frac{1}{2\sqrt{\varepsilon_F}} \right\}. \quad (2.21)$$

Bei der Betrachtung physikalischer Prozesse, bei welchen die Teilchenzahl N und das Volumen Ω sich nicht ändern, ist die Teilchendichte n_e invariant. Das bedeutet in Bezug auf (2.21), daß

$$(\mu - \varepsilon_F) \sqrt{\varepsilon_F} + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \frac{1}{2\sqrt{\varepsilon_F}} = 0 \quad (2.22)$$

sein muß. Diese Gleichung stellt eine analytische Näherung für die Funktion $\mu(T)$ dar:

$$\mu(T) \simeq \varepsilon_F \left\{ 1 - \frac{1}{3} \left(\frac{\pi k_B T}{2 \varepsilon_F} \right)^2 \right\}. \quad (2.23)$$

Das Ergebnis dieser Näherungsformel ist in Abb. 2.4 graphisch dargestellt, um einen Vergleich mit den numerisch ermittelten $\mu(T)$ -Werten zu ermöglichen.

2.6.2 Die spezifische Wärme des Elektronengases

Die innere Energie des freien Elektronengases pro Volumeneinheit lautet

$$\frac{U}{\Omega} \equiv u_e = 2 \frac{1}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int_{\varepsilon=0}^{\infty} d\varepsilon f(\varepsilon; T) \varepsilon^{3/2}. \quad (2.24)$$

Wieder wird zur Auswertung des Integrals die Formel (2.20) mit

$$h(\varepsilon) = \varepsilon^{3/2} \quad \frac{dh(\varepsilon)}{d\varepsilon} = \frac{3}{2} \sqrt{\varepsilon}$$

herangezogen:

$$u_e \simeq \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \left\{ \int_{\varepsilon=0}^{\varepsilon_F} d\varepsilon \varepsilon^{3/2} + (\mu - \varepsilon_F) \varepsilon_F^{3/2} + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \frac{3}{2} \sqrt{\varepsilon_F} \right\}.$$

Der letzte Term dieser Gleichung wird noch umgeformt:

$$\frac{\pi^2}{6}(k_B T)^2 \frac{3}{2} \sqrt{\epsilon_F} = \frac{\pi^2}{6}(k_B T)^2 \frac{\epsilon_F}{2\sqrt{\epsilon_F}} + \frac{\pi^2}{6}(k_B T)^2 \sqrt{\epsilon_F}.$$

Dann ergibt sich

$$u_e \simeq \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \left\{ \int_{\epsilon=0}^{\epsilon_F} d\epsilon \epsilon^{3/2} + \epsilon_F \left[(\mu - \epsilon_F) \sqrt{\epsilon_F} + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \frac{1}{2\sqrt{\epsilon_F}} \right] + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \sqrt{\epsilon_F} \right\}.$$

Der Ausdruck in eckigen Klammern ist wegen (2.22) gleich Null. Man erhält schließlich

$$u_e \simeq \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \left\{ \int_{\epsilon=0}^{\epsilon_F} d\epsilon \epsilon^{3/2} + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \sqrt{\epsilon_F} \right\}. \quad (2.25)$$

Die spezifische Wärme c_Ω des Elektronengases lautet in dieser Näherung

$$c_\Omega^S \equiv \left(\frac{\partial u_e}{\partial T} \right)_\Omega = \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \frac{k_B^2 \sqrt{\epsilon_F}}{6} T. \quad (2.26)$$

Die vorige Gleichung lässt sich noch kompakter schreiben, wenn man sie mit dem Ausdruck (2.13) für die Sommerfeld'sche Zustandsdichte $N^S(\epsilon)$ kombiniert:

$$c_\Omega^S(T) = \frac{\pi^2}{3\Omega} N^S(\epsilon_F) k_B^2 T. \quad (2.27)$$

Diese lineare Abhängigkeit der spezifischen Wärme von der Temperatur ist für kleine Temperaturen experimentell verifizierbar. Die Auswertung der Meßdaten ergibt den experimentellen Wert der Konstanten (c_Ω/T). In der Tabelle 2.3 werden die experimentellen Ergebnisse mit den theoretischen aus (2.27) verglichen. Man erkennt eine gute Übereinstimmung für Edelmetalle und eine brauchbare Übereinstimmung für die Alkalimetalle (mit Ausnahme des Lithium, wo Theorie und Experiment weit auseinanderliegen). Ein totales Versagen der Sommerfeld – Theorie ist etwa für das Ferromagnetikum Eisen zu beobachten.

Das Beispiel der spezifischen Wärme eignet sich besonders gut, die Grenzen des Sommerfeld-Modells zu demonstrieren. Die Gleichung (2.27) könnte einen dazu verleiten, sie auch auf *non-Sommerfeld metals* anzuwenden, indem man anstatt der Grösse $N^S(\epsilon_F)$ die entsprechende, numerisch mittels Bandstrukturrechnung ermittelte elektronische Zustandsdichte $N^{band}(\epsilon)$ an der Fermienergie nimmt (zur DOS in realen Metallen s. z.B. das Kap. 4 dieses Skriptums):

$$c_\Omega^{band}(T) = \frac{\pi^2}{3\Omega} N^{band}(\epsilon_F) k_B^2 T. \quad (2.28)$$

Tabelle 2.3: Spezifische Wärme für verschiedene Metalle;
Vergleich Theorie – Experiment

Element	c_{Ω}/T , Theorie (in 10^{-4} cal mol $^{-1}$ K $^{-2}$)	c_{Ω}/T , Experiment
Li	1.8	4.2
Na	2.6	3.5
K	4.0	4.7
Cu	1.2	1.6
Ag	1.5	1.6
Au	1.5	1.6
Mg	2.4	3.2
Fe	1.5	12.0
Al	2.2	3.0
Pb	3.6	7.0

Wie problematisch eine solche Vorgangsweise sein kann, soll nun gezeigt werden:

Die Abb. 2.6 zeigt die Zustandsdichten für die drei Metalle Natrium, Kupfer und Platin, und zwar sowohl die numerisch ermittelten (echten) DOS-Kurven (rot) als auch die entsprechenden Sommerfeld-Kurven (blau), die man durch Auswertung der Glg. (2.13) erhält, wenn man die korrekte Anzahl der Valenzelektronen in die Rechnung miteinbezieht. Beachten Sie, dass es gemäss den Formeln (2.27) und (2.28) bei der spezifischen Wärme nur auf die Zustandsdichte *an der Fermikante* ankommt!

- Beim Natrium ist die Übereinstimmung zwischen der roten und der blauen DOS-Kurve relativ gut, nur im Bereich der Fermienergie und darüber gibt es Abweichungen. Es ist also zu erwarten, dass die Sommerfeld-Näherung (2.27) für die spezifische Wärme eine brauchbare Näherung sein wird.
- Beim Kupfer scheint auf dem ersten Blick die blaue nichts mit der roten Kurve gemein zu haben. Dies ist jedoch nicht so: man kann nämlich zeigen, dass gerade in der Umgebung der Fermi-Energie die DOS-Kurven relativ nahe beieinander liegen. Es ist also auch beim Cu zu hoffen, dass die Sommerfeld-Näherung nicht weit vom exakten Ergebnis entfernt sein wird.
- Beim Platin ist es aber klar: hier hat die blaue keinerlei Ähnlichkeit mit der roten Kurve, insbesondere auch nicht im kritischen Bereich um die Fermienergie. Man muss bei diesem Material davon ausgehen, dass die Sommerfeld-Approximation die tatsächliche Wärmekapazität des Pt nur sehr schlecht beschreiben wird.

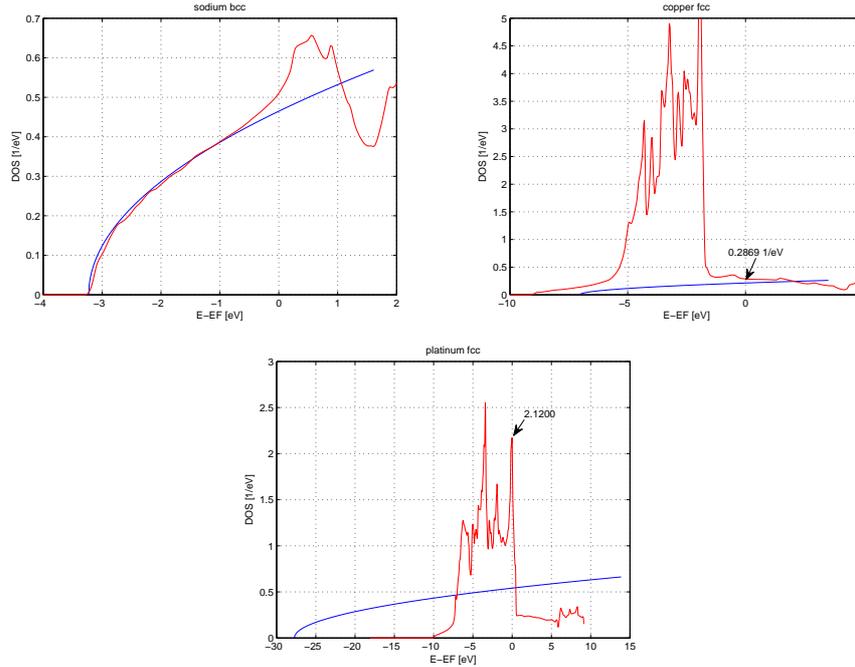


Abbildung 2.6: Elektronische Zustandsdichten für die Metalle Na, Cu und Pt. Erklärung s. Text.

Diese Zusammenhänge können Sie sehr gut erkennen, wenn Sie in der Abb. 2.7 jeweils die strichlierten blauen Linien, welche die Formel (2.27) repräsentieren, mit den blauen Linien vergleichen, die die Ergebnisse der Formel (2.28) zeigen.

Um nun diese Näherungen mit den korrekten Ergebnissen zu vergleichen, muss man damit beginnen, durch Kombination der Gleichungen (2.24) und (2.13) das exakte Integral für die innere Energie des Elektronengases zurückzugewinnen. Als Ergebnis erhält man

$$u_e(T) = \frac{1}{\Omega} \int_{\epsilon=-\infty}^{+\infty} d\epsilon \epsilon N(\epsilon) f(\epsilon; T). \quad (2.29)$$

Damit ergibt sich für die spezifische Wärme des Elektronengases

$$c_{\Omega}(T) \equiv \left(\frac{\partial u_e}{\partial T} \right) = \frac{1}{\Omega} \int_{\epsilon=-\infty}^{+\infty} d\epsilon \epsilon N(\epsilon) \frac{\partial}{\partial T} f(\epsilon; T). \quad (2.30)$$

Wenn man für die (numerische) Auswertung der obigen Formel für $N(\epsilon)$ die echte, aus Bandstrukturrechnungen resultierende Zustandsdichte nimmt, enthält die Berechnung der spezifischen Wärme keinerlei Sommerfeld-Aspekte mehr.

Analysiert man das Integral in Gl. (2.30), so erkennt man, dass wegen des Ausdrucks $\partial/\partial T f(\epsilon; T)$ die zu integrierende Funktion hauptsächlich im Bereich der Fermienergie signifikante Werte hat. Dennoch zeigen die Ergebnisse

deutlich, dass - besonders für hohe Temperaturen - die exakte Formel (2.29) deutlich von $c_{\Omega}^{band}(T)$ abweicht. Dieser Effekt ist besonders markant beim Platin zu sehen.

2.7 Grenzen des Sommerfeld – Modelles

Während das Sommerfeld – Modell (das Modell freier Elektronen im Festkörper) in der Lage ist, bestimmte Eigenschaften metallischer Festkörper (vor allem der Alkalimetalle und der Edelmetalle) gut oder zumindest befriedigend zu beschreiben, versagt diese Theorie vollständig, wenn es darum geht, Eigenschaften z.B. von Übergangsmetallen, Halbleitern oder Nichtmetallen bzw. physikalische Phänomene wie den Hall-Effekt, das thermoelektrische Feld, das Wiedemann-Franz'sche Gesetz und die spezifische Wärme bei mittleren und hohen Temperaturen zu beschreiben.

Die Gründe für dieses Versagen liegen darin, daß die 3 wesentlichen Annahmen, auf denen das Sommerfeld – Modell beruht, in vielen Anwendungsfällen nur schlecht oder gar nicht erfüllt werden.

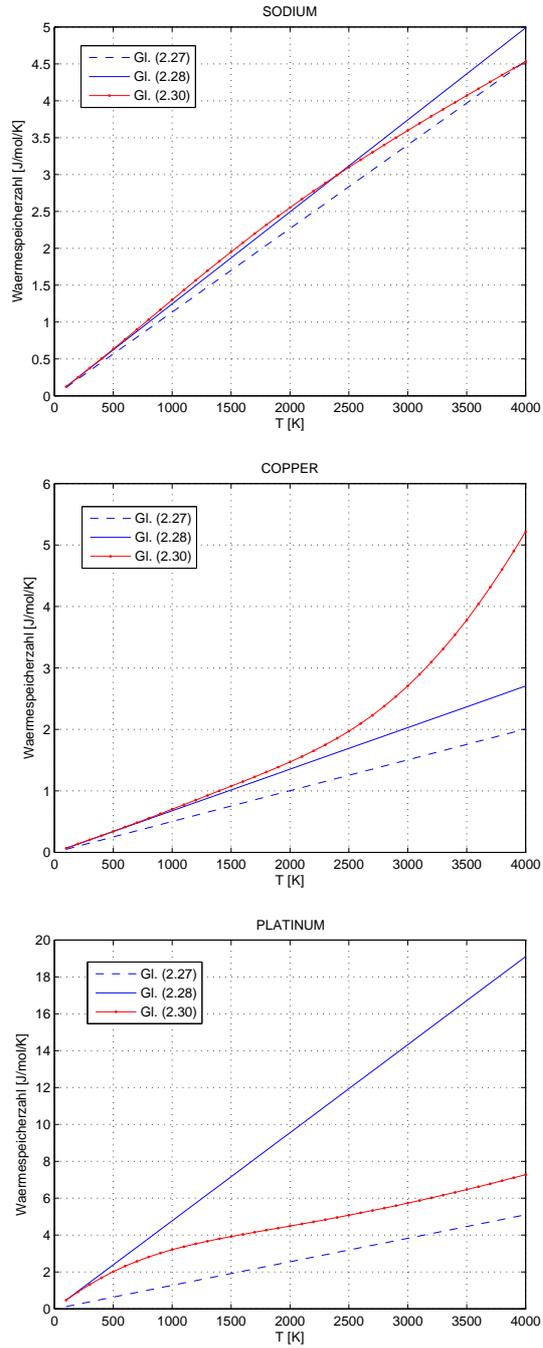


Abbildung 2.7: Spezifische Wärme des Elektronengases in den Metallen Na, Cu und Pt. Gezeigt wird ein Vergleich der exakten Auswertung des Integrals (2.30) mit der Sommerfeld-Näherung (2.27) sowie der *band*-Näherung (2.28).

Diese drei Annahmen sind:

- die Annahme, daß das Ionengitter eine nur geringe Rolle im physikalischen Geschehen innerhalb des Festkörpers spielt.

→ *Free Electron Approximation*

- die Annahme, daß die Metallelektronen untereinander nicht wechselwirken.

→ *Independent Electron Approximation*

- die Annahme, daß das Ergebnis eines Streuprozesses nicht von der Elektronenkonfiguration im Augenblick der Streuung abhängt.

→ *Relaxation-Time Approximation*

Die Frage, welche der 3 Annahmen das Fehlverhalten der Sommerfeld – Theorie am stärksten verursacht, kann nicht allgemein beantwortet werden, sie hängt vielmehr vom konkreten physikalischen Problem ab.

Geht es zum Beispiel um die Berechnung metallischer Kompressibilitäten, so ist die Elektron-Elektron-Wechselwirkung von entscheidender Bedeutung, und die *independent electron approximation* versagt. Für das wichtige Gebiet der Bandstrukturberechnungen ist jedoch in den meisten Fällen diese Näherung ausreichend, während die Mißachtung des Ionengittereinflusses nicht zielführend ist. Ein Aufgeben der *relaxation-time approximation* ist hingegen etwa für die theoretische Beschreibung des Wiedemann – Franz'schen Gesetzes oder der Regel von Mathiessen notwendig.

In weiteren Kapiteln dieser Vorlesung werden Entwicklungsmöglichkeiten der Theorie in Hinblick auf ein Aufgeben der *free electron approximation* und der *independent electron approximation* behandelt.

2.8 Appendix: Die Ableitung der Sommerfeld-Formel (2.20)

Es handelt sich dabei um ein analytisches Näherungsverfahren zur Berechnung von Integralen vom Typ

$$\int_{\varepsilon=0}^{\infty} d\varepsilon f(\varepsilon; T) h(\varepsilon).$$

Wir definieren:

$$H(\varepsilon) \equiv \int_{\varepsilon'=0}^{\varepsilon} d\varepsilon' h(\varepsilon') \quad \text{bzw.} \quad \frac{d}{d\varepsilon} H(\varepsilon) = h(\varepsilon). \quad (2.31)$$

Formt man das auszuwertende Integral unter Verwendung von (2.31) um, so kann partiell integriert werden:

$$\begin{aligned} \int_{\varepsilon=0}^{\infty} d\varepsilon f(\varepsilon; T) \frac{d}{d\varepsilon} H(\varepsilon) &= \\ &= \underbrace{\{f(\varepsilon; T) H(\varepsilon)\}_{\varepsilon=0}^{\infty}}_{(=0, \text{ wegen } f(\varepsilon \rightarrow \infty; T)=0; H(0)=0)} - \int_{\varepsilon=0}^{\infty} d\varepsilon \frac{d f(\varepsilon; T)}{d\varepsilon} H(\varepsilon). \end{aligned} \quad (2.32)$$

Die Funktion $\frac{d f(\varepsilon; T)}{d\varepsilon}$ ist nur im Bereich um $\mu(T)$ merklich von Null verschieden. Deshalb ist eine Entwicklung von $H(\varepsilon)$ um den Punkt $\varepsilon = \mu$ sinnvoll:

$$H(\varepsilon) = H(\mu) + \left(\frac{d}{d\varepsilon} H(\varepsilon) \right)_{\varepsilon=\mu} (\varepsilon - \mu) + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2}{d\varepsilon^2} H(\varepsilon) \right)_{\varepsilon=\mu} (\varepsilon - \mu)^2 + \dots \quad (2.33)$$

Einsetzen von (2.33) in (2.32) ergibt:

$$\begin{aligned} \int_{\varepsilon=0}^{\infty} d\varepsilon f(\varepsilon; T) \frac{d}{d\varepsilon} H(\varepsilon) &= \\ &= -H(\mu) \int_{\varepsilon=0}^{\infty} d\varepsilon \frac{d}{d\varepsilon} f(\varepsilon; T) - \quad (a) \\ &\quad - \left(\frac{d}{d\varepsilon} H(\varepsilon) \right)_{\varepsilon=\mu} \int_{\varepsilon=0}^{\infty} d\varepsilon (\varepsilon - \mu) \frac{d}{d\varepsilon} f(\varepsilon; T) - \quad (b) \\ &\quad - \frac{1}{2} \left(\frac{d^2}{d\varepsilon^2} H(\varepsilon) \right)_{\varepsilon=\mu} \int_{\varepsilon=0}^{\infty} d\varepsilon (\varepsilon - \mu)^2 \frac{d}{d\varepsilon} f(\varepsilon; T) \quad (c) \\ &\quad - \dots \end{aligned} \quad (2.34)$$

Für nicht zu hohe Temperaturen ist die obige Reihe außerordentlich gut konvergent, sodaß hier keine höheren Terme als solche prop. $(\varepsilon - \mu)^2$ betrachtet werden sollen.

Die einzelnen Terme von (2.34) sollen nun im einzelnen ausgewertet werden:
(a):

$$H(\mu) = \int_{\varepsilon'=0}^{\mu} d\varepsilon' h(\varepsilon')$$

$$\int_{\varepsilon=0}^{\infty} d\varepsilon \frac{d}{d\varepsilon} f(\varepsilon; T) = \{f(\varepsilon; T)\}_{\varepsilon=0}^{\infty} \simeq -1$$

(in sehr guter Näherung!)

(b):

$$\left(\frac{dH(\varepsilon)}{d\varepsilon} \right)_{\varepsilon=\mu} = h(\mu)$$

$$\int_{\varepsilon=0}^{\infty} d\varepsilon (\varepsilon - \mu) \frac{df(\varepsilon; T)}{d\varepsilon} = -\frac{1}{k_B T} \int_{\varepsilon=0}^{\infty} d\varepsilon (\varepsilon - \mu) \frac{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{k_B T}}}{\left(e^{\frac{\varepsilon-\mu}{k_B T}} + 1 \right)^2}$$

$$\left[x \equiv \frac{\varepsilon - \mu}{k_B T} \right]$$

$$= -k_B T \int_{x=-\mu/(k_B T)}^{\infty} dx \frac{x e^x}{(e^x + 1)^2}$$

$$\simeq -k_B T \int_{x=-\infty}^{\infty} dx \frac{x e^x}{(e^x + 1)^2}$$

$$= 0,$$

weil $\left(\frac{e^x}{(e^x+1)^2} \right)$ eine gerade Funktion von x ist.

(c):

$$\left(\frac{d^2 H(\varepsilon)}{d\varepsilon^2} \right)_{\varepsilon=\mu} = \left(\frac{d}{d\varepsilon} h(\varepsilon) \right)_{\varepsilon=\mu}$$

$$\int_{\varepsilon=0}^{\infty} d\varepsilon (\varepsilon - \mu)^2 \frac{df(\varepsilon; T)}{d\varepsilon} = -(k_B T)^2 \int_{x=-\mu/(k_B T)}^{\infty} dx \frac{x^2 e^x}{(e^x + 1)^2}$$

$$\simeq -(k_B T)^2 2\zeta(2)$$

$$= -(k_B T)^2 2 \frac{\pi^2}{6},$$

mit $\zeta(x)$ als der Riemannschen Zeta Funktion.

Zusammenfassend erhält man damit

$$\int_{\varepsilon=0}^{\infty} d\varepsilon f(\varepsilon; T) h(\varepsilon) \simeq \int_{\varepsilon=0}^{\mu} d\varepsilon h(\varepsilon) + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \left(\frac{dh(\varepsilon)}{d\varepsilon} \right)_{\varepsilon=\mu}. \quad (2.35)$$

Zuletzt soll nun noch die Tatsache ausgenutzt werden, daß (für nicht zu große Temperaturen) die Abweichung von $\mu(T)$ von ε_F sehr klein ist (siehe auch Abb. 2.4). Das Integral in (2.35) kann deshalb näherungsweise

$$\int_{\varepsilon=0}^{\mu} d\varepsilon h(\varepsilon) \simeq \int_{\varepsilon=0}^{\varepsilon_F} d\varepsilon h(\varepsilon) + (\mu - \varepsilon_F) h(\varepsilon_F)$$

ausgewertet werden. Im letzten Term von (2.35) kann in guter Näherung μ durch ε_F ersetzt werden. Somit erhält man schließlich die *Endformel* (2.20):

$$\begin{aligned} & \int_{\varepsilon=0}^{\infty} d\varepsilon f(\varepsilon; T) h(\varepsilon) \\ & \simeq \int_{\varepsilon=0}^{\varepsilon_F} d\varepsilon h(\varepsilon) + (\mu - \varepsilon_F) h(\varepsilon_F) + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \left(\frac{dh(\varepsilon)}{d\varepsilon} \right)_{\varepsilon=\varepsilon_F}. \end{aligned}$$