Resultate der Quantisierung der Schrödingergleichung in einer Dimension.

22. April 2010

In diesem Text werden die in der Tabelle "properties of free fermions" angeführten Ergebnisse erklärt und einige Zwischenschritte der Rechnung angegeben. Die jeweiligen Zeilen der Tabelle stellen Zwischenergebnisse der Rechnung dar. Ausgangspunkt für die Rechnung ist die Schrödingergleichung für ein freies Teilchen, da im freie-Elektronen-Modell die potentielle Energie der Elektronen gleich null ist und Elektron-Elektron Interaktionen vernachlässigt werden.

1 Schrödinger Gleichung für ein freies Teilchen

Ausgangspunkt ist die Schrödingergleichung:

$$i\hbar\frac{\partial\psi(x,t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2\psi(x,t)}{\partial x^2} \tag{1}$$

2 Eigenfunktionen

Als Erstes müssen nun die Eigenfunktionen der Schrödingergleichung gefunden werden. Dazu verwendet man einen Separationsansatz und setzt eine Zeitentwicklung der Form

$$\psi(x,t) = e^{-i\frac{E}{\hbar}t}\psi(x) \tag{2}$$

ein, das ist zulässig, da der Hamiltonoperator nicht explizit zeitabhängig ist. Durch diesen Ansatz vereinfacht sich die Schrödingergleichung (1) zur stationären Form:

$$E\psi(x) = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2\psi(x)}{\partial x^2} \tag{3}$$

Hierbei handelt es sich um eine gewöhnliche DGL 2. Ordnung, diese hat komplexe Exponentialfunktionen als Lösung:

$$\psi(x) = A_k e^{ikx} \tag{4}$$

somit folgt für die Lösung der Schrödingergleichung:

$$\psi(x,t) = A_k e^{i(kx - \frac{E}{\hbar}t)} = A_k e^{i(kx-\omega t)} \tag{5}$$

Die letze Identität folt aus der Beziehung zwischen Energie und Kreisfrequenz ($E = \hbar\omega$).

3 Dispersion

Um die Dispersionsbeziehung zu erhalten setzt man die Eigenfunktion (5) in die Ausgangsgleichung (1) ein:

$$i\hbar A_k(-i\omega)e^{i(kx-\omega t)} = -\frac{\hbar^2}{2m}A_k(ik)^2 e^{i(kx-\omega t)} \tag{6}$$

woraus die Dispersionsrelation folgt:

$$\hbar\omega = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = E \text{ [J]} \tag{7}$$

In der freie-Elektronen-Näherung hat die Dispersionskurve also Parabelform. Als nächstes soll die Zustandsdichte bestimmt werden.

4 Zustandsdichte

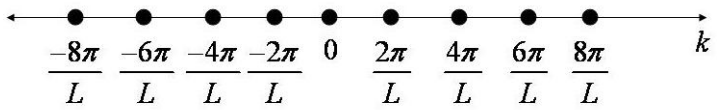

Abbildung 1: Zustandsdichte [1]

Die Zustandsdichte $D(k)$ gibt die Anzahl der besetzbaren Zustände pro Länge im eindimensionalen Wellenzahlraum an und wird wie folgt berechnet:

$$LD(k)dk = 2\frac{2}{\frac{2\pi}{L}}dk = \frac{2L}{\pi} \tag{8}$$

Da sowohl negative als auch positive Werte von k auftreten muss die Gleichung mit zwei multipliziert werden(erster Faktor zwei). Ein weiterer Faktor zwei kommt aufgrund der unterschiedlichen Spinorientierungen (up/down) hinzu. Die Zustandsdichte ist im

eindimensionalen Fall also konstant. Als nächstes soll nun die Zustandsdichte durch die Energie ausgedrückt werden.

$$D(E)dE = D(k)dk - -- > D(E) = D(k)\frac{dk}{dE} \tag{9}$$

Die Dispersionsrelation(7) wird auf k umgeformt und nach E abgeleitet:

$$k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}; \frac{dk}{dE} = \frac{1}{2\hbar}\sqrt{\frac{2m}{E}} \tag{10}$$

Somit folgt für die Zustandsdichte:

$$D(E) = \frac{1}{\pi\hbar}\sqrt{\frac{2m}{E}} \tag{11}$$

Mit dem Ergebnis für die Fermienergie aus dem nächsten Punkt kann dieser Ausdruck auch in

$$D(E) = \frac{n}{2\sqrt{E_F E}} \tag{12}$$

umgeformt werden. Die Zustandsdichte in einer Dimension nimmt also mit $1/\sqrt{E}$ ab. Als nächstes wird die Fermienergie bestimmt.

5 Fermienergie

Nachdem nun die Zustandsdichte bekannt ist, muss noch festgestellt werden, welche der Zustände auch besetzt sind. Im Fall von Elektronen(Fermionen) ist die Wahrscheinlichkeit, dass ein Zustand besetzt ist durch die Fermifunktion gegeben:

$$f(E) = \frac{1}{1 + exp(\frac{E-\mu}{k_B T})} \tag{13}$$

In dieser Gleichung ist μ das chemische Potential. In Abb. 2 ist die Fermifunktion abgebildet. Das chemische Potential ist implizit durch die Gleichung

$$n = \int_{-\infty}^{\infty} D(E)f(E)dE \tag{14}$$

definiert. Das μ steckt in der Fermifunktion f(E), dazu aber später. Die Fermienergie entspricht dem chemischen Potential bei einer Temperatur von null Kelvin. In diesem Fall ist die Fermifunktion eine Stufenfunktion. Zur Berechnung der Fermienergie muss also das Integral

$$n = \int_{-\infty}^{E_F} D(E)dE \tag{15}$$

ausgewertet werden:

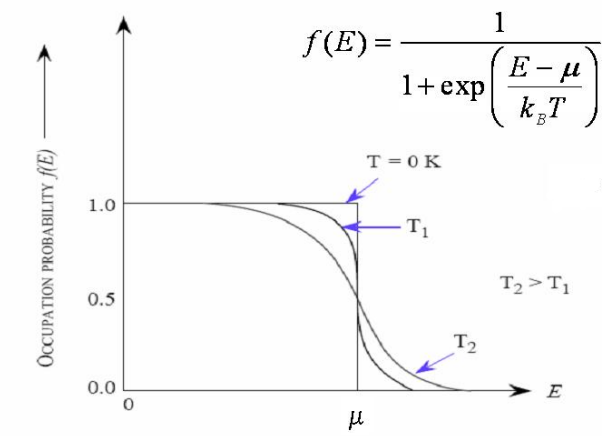

Abbildung 2: Fermifunktion [1]

$$n = \int_{-\infty}^{E_F} \frac{1}{\pi\hbar}\sqrt{\frac{2m}{E}}dE = \frac{2\sqrt{2mE_F}}{\pi\hbar} \tag{16}$$

Daraus folgt für die Fermienergie:

$$E_F = \frac{n^2\pi^2\hbar^2}{8m} \text{ [J]} \tag{17}$$

Für die weiteren Berechnungen ist es wichtig die Zustandsdichte und ihre Ableitung an der Fermienergie zu kennen, da mit Hilfe dieser Werte und der Sommerfeldexpansion alle thermodynamischen Eigenschaften näherungsweise berechnet werden können.

6 $D(E_F)$ und $D'(E_F)$

Durch Einsetzten des Ausdrucks für die Fermienergie(17) in die Formel für die Zustandsdichte(12) erhält man:

$$D(E_F) = \frac{n}{2E_F} = \frac{4m}{n\pi^2\hbar^2} \ [J^{-1}m^{-1}] \tag{18}$$

$$D'(E_F) = \frac{dD}{dE}|_{E=E_F} = \frac{n}{4E_F^2} = \frac{16m^2}{n^3\pi^2\hbar^2} \ [J^{-2}m^{-1}] \tag{19}$$

7 Chemisches Potential

Als nächstes soll das chemische Potential berechnet werden. Dazu ist das Integral(14) auszuwerten, dazu wird die Sommerfeldexpansion verwendet.

$$n = \int_{-\infty}^{\infty} D(E)f(E)dE = K(\mu) + \frac{\pi}{6}(k_B T)^2 D'(E)|_{E=E_F} + ... \tag{20}$$

In dieser Gleichung(20) sind die Terme höherer Ordnung der Sommerfeldexpansion weggelassen, es handelt sich also um eine Näherung. Die Funktion K(E) in (20) ist wie folgt definiert:

$$K(E) = \int_{-\infty}^{E} D(E')dE' \tag{21}$$

somit folgt:

$$n = \int_{-\infty}^{\mu} D(E)dE + \frac{\pi}{6}(k_B T)^2 D'(E)|_{E=E_F} \tag{22}$$

Problematisch ist nun, dass die gesuchte Größe, das chemische Potential, in der Grenze des Integrals vorkommt. Dieses Problem kann man aber mit einer einfachen Näherung umgehen. Die Integration wird bei der Fermienergie abgebrochen und ein zusätzlicher Term addiert der näherungsweise der restlichen Verteilung bis zum chemischen Potential entspricht.

$$n = \int_{-\infty}^{E_F} D(E)dE + (\mu - E_F)D(E_F) + \frac{\pi}{6}(k_B T)^2 D'(E_F) \tag{23}$$

Dieses Integral ist aber bekannt(Definition der Fermienergie) und ergibt n. Nun kann man nach dem chemischen Potential auflösen:

$$\mu = E_F - \frac{\pi^2}{6}(k_B T)^2 \frac{D'(E_F)}{D(E_F)} \text{ [J]} \tag{24}$$

und den Ausdruck für die Fermienergie(17) einsetzen:

$$\mu = \frac{n^2\pi^2\hbar^2}{8m} + \frac{2}{3}\frac{(k_B)^2 m}{\hbar^2 n^2} \text{ [J]} \tag{25}$$

8 Verteilung der inneren Energie

Um die Verteilung der inneren Energie zu erhalten muss die Energie mit der Zustandsdichte und der Wahrscheinlichkeit, dass die Zustände besetzt sind multipliziert werden, diese Wahrscheinlichkeit wird durch die Fermifunktion repräsentiert.

$$u(E) = ED(E)f(E) \tag{26}$$

Mit eingesetzten Größen sieht das folgendermaßen aus:

$$u(E) = \frac{\sqrt{2mE}}{\pi\hbar}\frac{1}{1+exp(\frac{E-\mu}{k_BT})} = \frac{n}{2}\sqrt{\frac{E}{E_F}}\frac{1}{1+exp(\frac{E-\mu}{k_BT})}\ [\mathrm{m}^{-1}] \tag{27}$$

Die Verteilung sieht in einer Dimension folgendermaßen aus (Abb. 3)

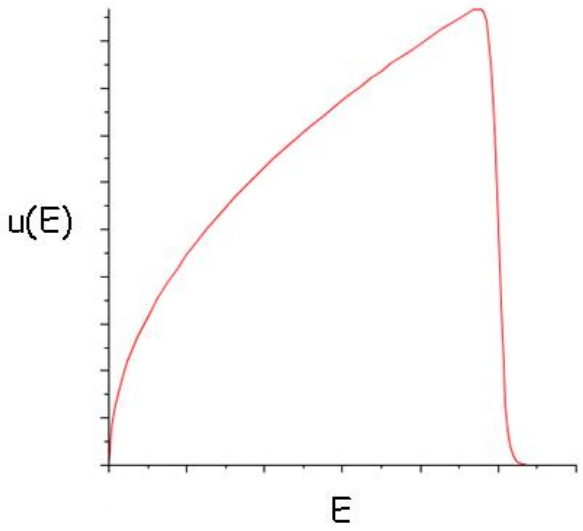

Abbildung 3: Verteilung der inneren Energie [1]

9 Innere Energie

Um die innere Energie der freien Elektronen zu berechnen muss lediglich die Verteilung(27) über alle Energieen integriert werden. Dazu wird wiederum die Sommerfeldexpansion verwendet.

$$\begin{aligned} u = \int_{-\infty}^{\infty} ED(E)f(E)dE = \int_{-\infty}^{E_F} ED(E)dE + (\mu - E_F)E_F D(E_F) + \\ + \frac{\pi^2}{6}(k_BT)^2\left[D(E_F) + E_F D'(E_F)\right] \end{aligned} \tag{28}$$

Es wurde hier wieder die gleiche Vorgehensweise wie bei der Berechnung des chemischen Potentials gewählt, also das Integral bis zum chemischen Potential in ein Integral bis zur Fermienergie und einen additiven Teil aufgeteilt. Der letzte Klammerausdruck kommt durch die Produktregel zustande. Nun wird der zuvor berechnete Ausdruck für das chemische Potential(14) eingesetzt.

$$u = \int_{-\infty}^{E_F} ED(E)dE + [E_F - \frac{\pi^2}{6}(k_BT)^2\frac{D'(E_F)}{D(E_F)} - E_F]E_FD(E_F) + \\ + \frac{\pi^2}{6}(k_BT)^2[D(E_F) + E_FD'(E_F)] \tag{29}$$

somit also:

$$u = \int_{-\infty}^{E_F} ED(E)dE + \frac{\pi^2}{6}(k_BT)^2D(E_F) \tag{30}$$

Bleibt also noch das Integral auszuwerten, dessen Ergebnis der internen Energie bei $T = 0$ Kelvin entspricht.

$$u(T=0) = \int_{-\infty}^{E_F} ED(E)dE = \int_{-\infty}^{E_F} \frac{n\sqrt{E}}{2\sqrt{E_F}}dE = \frac{1}{3}nE_F \tag{31}$$

Mitsamt der Temperaturabhängigkeit derhält man also:

$$u = \frac{1}{3}nE_F + \frac{\pi^2}{6}(k_BT)^2D(E_F) = \frac{n^3\pi^2\hbar^2}{24m} + \frac{2m}{3n\hbar^2}(k_BT)^2 \ [\mathrm{Jm^{-1}}] \tag{32}$$

Da nun die innere Energie bestimmt ist können auf einfache Weise weitere thermodynamische Größen abgeleitet werden.

10 Wärmekapazität

Die Wärmekapazität ist die paritelle Ableitung der inneren Energie nach der Temperatur:

$$c_V = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_V = \frac{\pi^2D(E_F)}{3}k_B^2T = \frac{4m}{3\hbar^2n}k_B^2T \ [\mathrm{Jm^{-1}K^{-1}}] \tag{33}$$

Die Wärmekapazität hängt also linear mit der Temperatur zusammen.

11 Entropie

Aus der Wärmekapazität lässt sich wiederum durch Integration die Entropie berechnen:

$$s = \int \frac{c_V}{T}dT = \frac{\pi^2D(E_F)}{3}k_B^2T = \frac{4m}{3\hbar^2n}k_B^2T \ [\mathrm{JK^{-1}m^{-1}}] \tag{34}$$

12 Helmholtz Energie

Zum Schluss kann noch die Helmholtz Energie berechnet werden:

$$f = u - Ts = \frac{1}{3}nE_F + \frac{\pi^2}{6}(k_BT)^2D(E_F) - \frac{\pi^2}{3}D(E_F)(k_BT)^2 = \\ = \frac{n^3\pi^2\hbar^2}{24m} - \frac{2m}{3\hbar^2 n}(k_BT)^2 \ [\mathrm{Jm}^{-1}] \tag{35}$$