

Bandstrukturen II: NFE (nearly free electron) Ansatz

'Teilchen im Kasten' oder 'Plane-Wave'-Verfahren

Vorlesung *Anorganische Strukturchemie*, WS 22/23



1.2023, Caroline Röhr

1-dimensionaler Fall

Teilchen im Kasten, potentialfrei (Wdh. PC-II)

Teilchen im Kasten, mit periodischem Potential der Rumpfe

2-dimensionaler Fall: Squarium

3-dimensionaler Fall, reale Metalle

Zusammenfassung, Literatur

1-dimensionaler Fall

Teilchen im Kasten, potentialfrei (Wdh. PC-II)

Teilchen im Kasten, mit periodischem Potential der Rumpfe

2-dimensionaler Fall: Squarium

3-dimensionaler Fall, reale Metalle

Zusammenfassung, Literatur

Teilchen im Kasten, potentialfrei: Ansatz

► Modell

- 1D Kiste der Länge L
- kein Potential im Kasten

► Eigenwertproblem der Energie vergleichsweise einfach, da nur

- kinetische Energie der Elektronen zu berücksichtigen

$$\hat{H}\psi(x) = E\psi(x)$$

- für den Operator \hat{H} der kinetischen Energie folgt wieder aus $p = m_e v$ und $E = \frac{1}{2}m_e v^2$

$$E = \frac{p^2}{2m_e}$$

- und damit für die SCHRÖDINGER-Gleichung

$$\frac{\hat{p}^2}{2m_e}\psi(x) = E\psi(x)$$

- mit dem Impulsoperator $\hat{p} = -i\hbar\frac{\delta}{\delta x}$ bleibt als Eigenwertproblem:

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

Teilchen im Kasten, potentialfrei: Lösungen des Eigenwertproblems

- ▶ Satz von Energie-Eigenwerten und -funktionen
- ▶ **Eigenwerte:** $E \propto$ Quadrat der Quantenzahl n^2 ($L =$ 'Kastenzlänge')

$$E_n = \frac{\hbar^2 n^2}{2m_e L^2}$$

- ▶ mit

$$k_n = \pm \frac{2\pi}{L} n$$

- ▶ folgt

$$E_n = \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m_e}$$

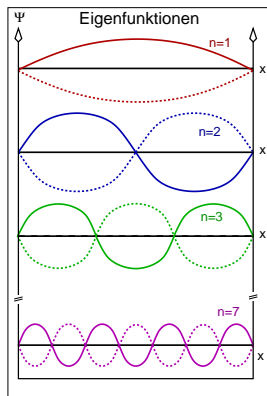
- ▶ **Eigenfunktionen:** stehende Wellen \mapsto Funktionen $\sin x$ und $\cos x$ bzw. e^{ikx}

$$\psi_n = e^{ikx} = \cos kx + i \sin kx$$

- ▶ mit dem Wellenzahl'vektor' k_n

$$k_n = \pm \frac{2\pi}{L} n = \frac{2\pi}{\lambda_n}$$

Teilchen im Kasten, potentialfrei: graphische Darstellung der Lösungen



Eigenfunktionen

- ▶ stehende Wellen mit der Quantenzahl $n = \text{Zahl der 'Bäuche'}$

Vergleich mit Wellengleichung/Bedeutung von k

- ▶ direkter Vergleich der allgemeinen Wellengleichung

$$y = \cos \frac{2\pi}{\lambda} x$$

- ▶ mit der Lösung

$$\psi_n = e^{ik_n x} = \cos k_n x + i \sin k_n x$$

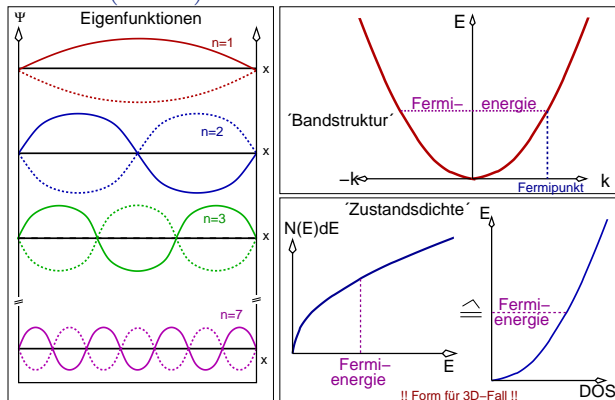
- ▶ zeigt, dass $\mapsto k_n = \frac{2\pi}{\lambda_n}$
- ▶ k ...

- $k_n \propto \frac{1}{\lambda_n}$
- hat die Einheit einer reziproken Länge
- ist eine normierte Quantenzahl
- $k \propto$ Impuls der Elektronen ($p = \hbar k$), da

$$E = \frac{p^2}{2m_e} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e}$$

- $k = 1\text{D}$ Vektor \mapsto reziproke Länge

Energie-Eigenwerte (rechts)

 E -Eigenwerte (rechts)

- ▶ Plot: $E \rightarrow k =$ Bandstruktur (hier $E \propto k^2$)
- ▶ Zustandsdichte (DOS) = Zahl der E -Niveaus im Energie-Intervall
- ▶ Besetzung nach PAULI-Prinzip \mapsto maximale = FERMI-Energie: E_F
- ▶ $\mapsto k_{\max} =$ FERMI-Punkt (2D: Linie, 3D: Fläche)

FERMI-Energie

E_F und k_F

- ▶ FERMI-Energie E_F : maximale Energie der Elektronen
- ▶ FERMI-Punkt k_F : maximales k = Impuls der Elektronen

typische Werte von E_F bei k_F

- ▶ 1.5 bis 15 eV
- ▶ $v = 1$ % der Lichtgeschwindigkeit c
- ▶ $\lambda \approx 100$ pm
- ▶ d.h. DE-BROGLIE-Wellenlänge λ der e^- nahe E_F
 - ↳ in der Größenordnung der Atomabstände
 - ↳ Beugung = Impulsänderungen
- ▶ Kern/Rumpf-Potentiale wichtig

1-dimensionaler Fall

Teilchen im Kasten, potentialfrei (Wdh. PC-II)

Teilchen im Kasten, mit periodischem Potential der Rumpfe

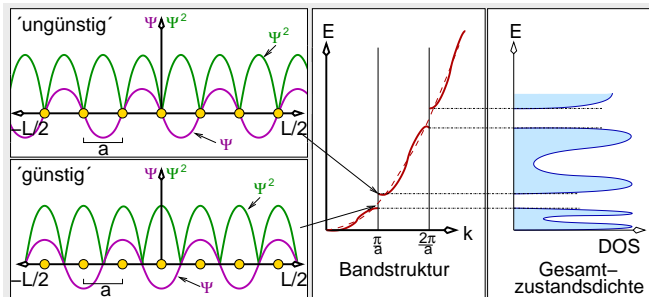
2-dimensionaler Fall: Squarium

3-dimensionaler Fall, reale Metalle

Zusammenfassung, Literatur

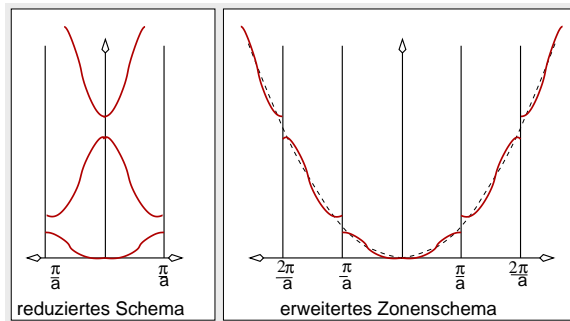
Teilchen im Kasten: mit periodischem Potential der Rumpfe

- ▶ $\lambda \approx$ Gitterabstände \mapsto Beugungseffekte (vgl. BRAGG-Gleichung)
- ▶ für $\lambda = 2a$ d.h. wegen $k = \frac{2\pi}{\lambda} \Rightarrow k = \frac{\pi}{a}$
- ▶ 'günstige' und 'ungünstige' COULOMB-WW \mapsto Bandlücke (Bsp: $n = 7$)



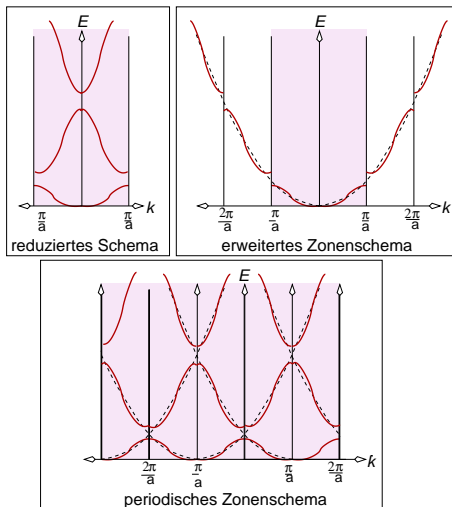
- ▶ $\psi^2 \propto$ Aufenthaltswahrscheinlichkeit für e^-
- ▶ bei $\lambda = 2a$ zwei Fälle unterscheidbar:
 1. unten: günstig (COULOMB, Kompensation der Ladung der Kerne durch e^-) $\mapsto E$ kleiner
 2. oben: ungünstig $\mapsto E$ höher als im potentialfreien Fall

Teilchen im Kasten: mit periodischem Potential der Rumpfe



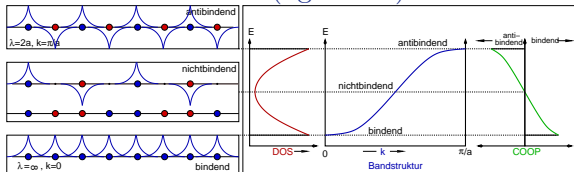
- ▶ Bandstruktur (Plot E gegen k , rechts)
 - gestrichelt = potentialfreie Parabel
 - durch Potentiale: Energielücke bei $\frac{\pi}{a}$
 - DOS $\mapsto E$ -Bereiche, die unmöglich sind
- ▶ Zahl der e^- bei $k = \frac{\pi}{a}$:
wegen $k = \frac{\pi}{a} = \frac{2\pi}{L}n$ folgt: $\frac{1}{a} = \frac{2n}{L}$ bzw. $2n = \frac{L}{a}$

Darstellungen der Bandstruktur



- ▶ **erweitertes Zonenschema**
 - direkte NFE-Lösung
- ▶ **reduziertes Schema**
 - in kleinste Einheit im reziproken (1. BZ, WIGNER-SEITZ-Zelle) zurückgefaltet
 - jedes Band = $2 e^-$
vgl. LCAO-Lösung
- ▶ **periodisches Zonenschema**
 - aneinandergesetzte reduzierte Schemata
 - für elektronische Transporteigenschaften

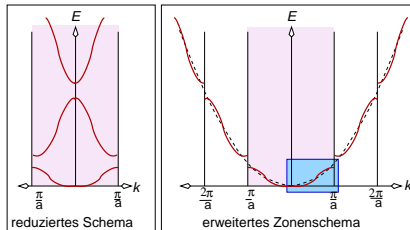
Vergleich mit LCAO der 1s-Kette (vgl. BS I)



- ▶ LCAO-Lösung, nur für $2 e^-$ /Atom (LC von 1s-AO; HÜCKEL)

$$E_k = \alpha + 2\beta \cos ka$$

- ▶ α : COULOMB-Integral; β 'Austausch'-Integral; a : Atomabstand
- ▶ $E \sim \cos k$, für k zwischen $-\frac{\pi}{a}$ und $+\frac{\pi}{a}$



1-dimensionaler Fall

Teilchen im Kasten, potentialfrei (Wdh. PC-II)

Teilchen im Kasten, mit periodischem Potential der Rumpfe

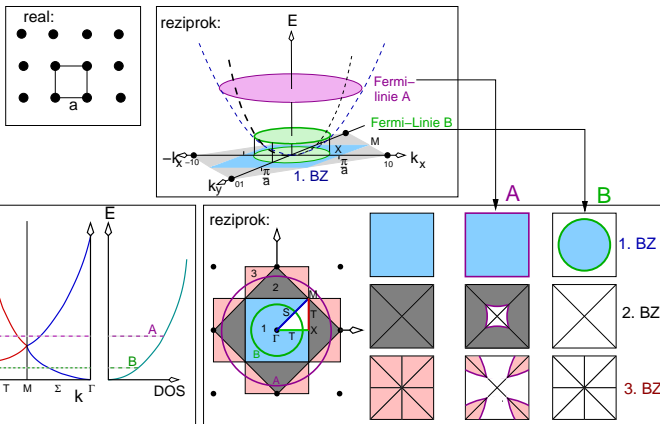
2-dimensionaler Fall: Squarium

3-dimensionaler Fall, reale Metalle

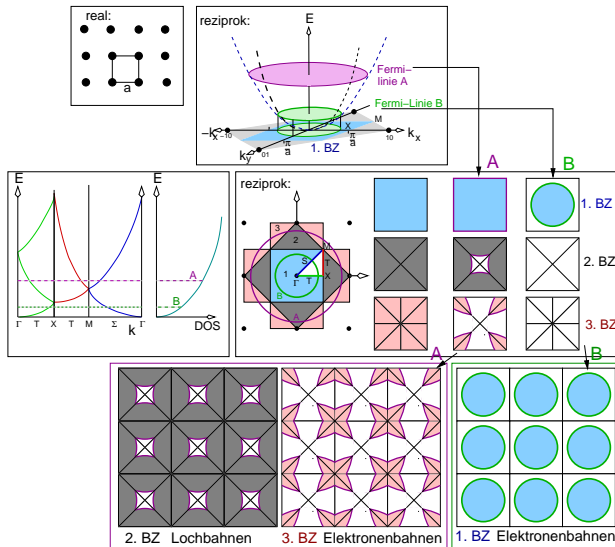
Zusammenfassung, Literatur

Squarium: Quadratische Anordnung von Kernen

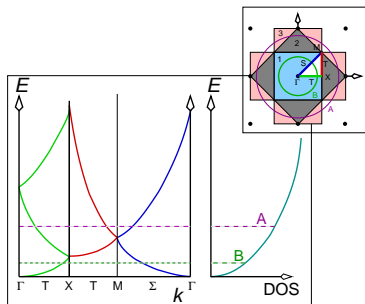
- ▶ $E = f(k_x \text{ und } k_y)$, d.h. 2 Quantenzahlen
- ▶ k spannt reziproke Fläche auf, Band = (elliptisches) Paraboloid



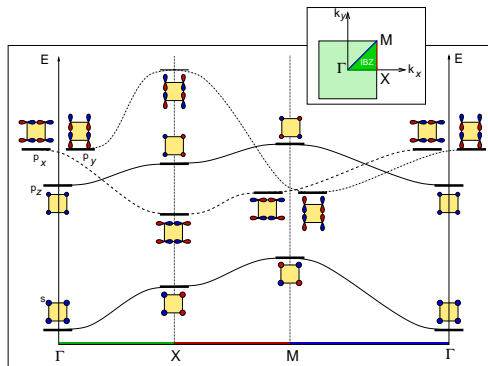
Squarium: mit periodischem Zonenschema



NFE – TB/LCAO: Vergleich der 'Spaghetti'-Darstellungen



gemäß NFE-Ansatz



gemäß LCAO-Ansatz

1-dimensionaler Fall

Teilchen im Kasten, potentialfrei (Wdh. PC-II)

Teilchen im Kasten, mit periodischem Potential der Rumpfe

2-dimensionaler Fall: Squarium

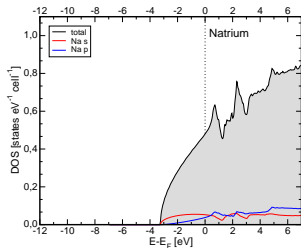
3-dimensionaler Fall, reale Metalle

Zusammenfassung, Literatur

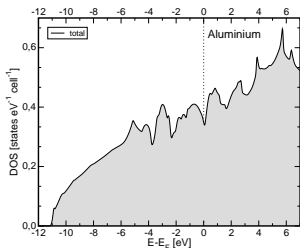
3D allgemein:

- ▶ k : 3 Komponenten \mapsto Vektoren im k -Raum mit Endpunkten $k_{x,y,z}$
- ▶ Plot: E gegen k (Bandstruktur) \mapsto würde 4 Dimensionen erfordern
- ▶ gebräuchliche/mögliche Darstellungen:
 - $E \rightarrow k$ nur entlang bestimmter Richtungen im k -Raum ('Spaghetti'-Plots)
 - FERMI-Flächen
 - DOS

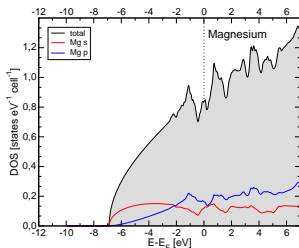
DOS ausgewählter Elemente, mit den drei Metallpackungen



Na, b.c.c.

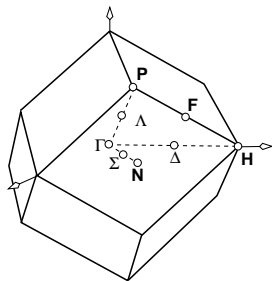


Al, f.c.c.



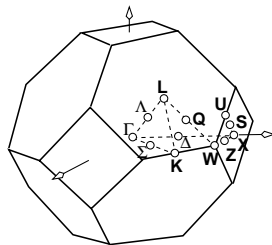
Mg, h.c.p.

BRILLOUIN-Zonen der drei Metallpackungen



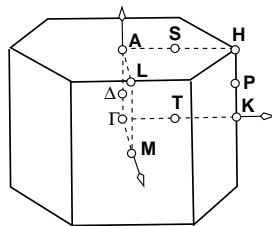
b.c.c.

Rhombendodekaeder



f.c.c.

gekapptes Oktaeder, β -Käfig

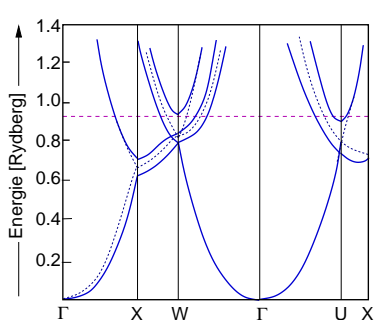


h.c.p.

hexagonales Prisma

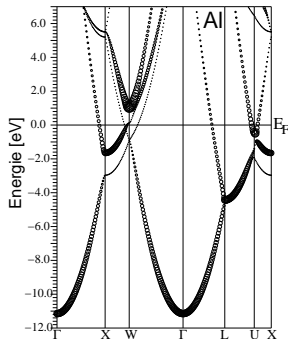
alle BZ parkettieren den (reziproken) Raum

f.c.c.: Bandstruktur von Aluminium



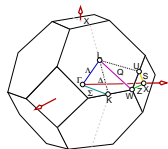
schematisch

(gestrichelt: potentialfrei)

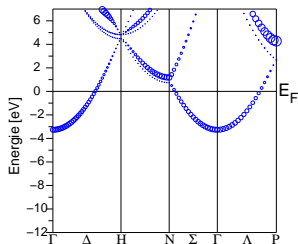


berechnet

(s-FAT-Banddarstellung)

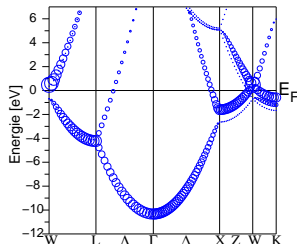


Bandstrukturen für Metalle mit den drei Basis-Metallpackungen



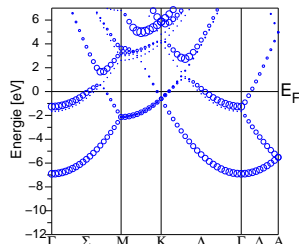
Na, b.c.c.

(1 Atom/primitiver EZ)



Al, f.c.c.

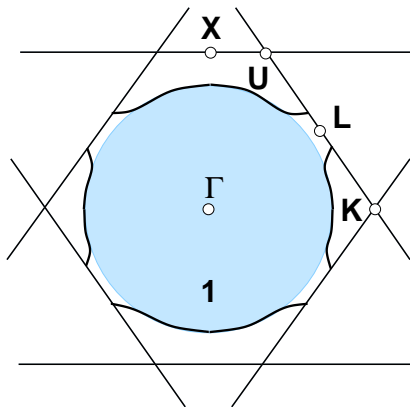
(1 Atom/primitiver EZ)



Mg, h.c.p.

(2 Atome/primitiver EZ)

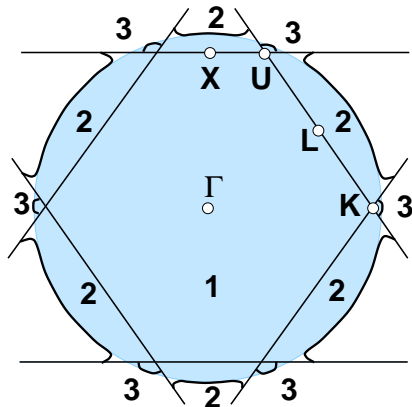
f.c.c.: FERMI-Flächen von Kupfer (1 VE) und Al (3 VE) (Schnitte)



Kupfer: 1 Valenzelektron

► Cu (vrml)

Fermiflächen aller metallischen Elemente

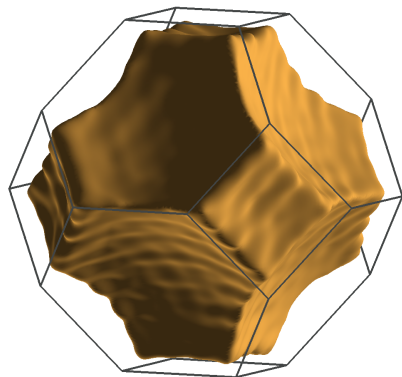


Aluminium: 3 Valenzelektronen

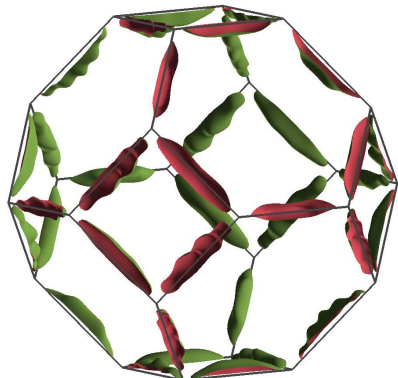
► 2. Band (vrml)

► 3. Band (vrml)

f.c.c.: FERMI-Fläche des 2. und 3. Bands von Aluminium (3 VE)

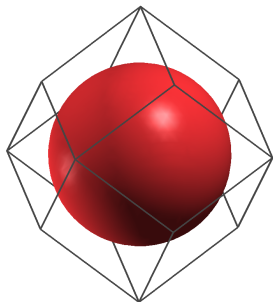


2. Band



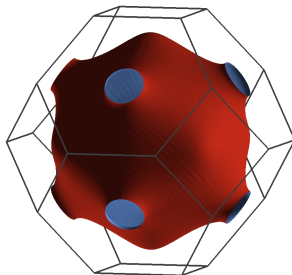
3. Band

FERMI-Flächen für Metalle mit den drei Basis-Metallpackungen



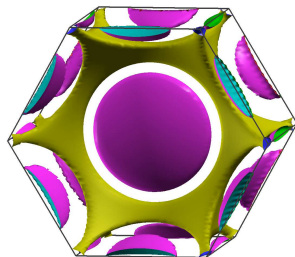
Na, b.c.c.

1. Band



Cu, f.c.c.

1. Band

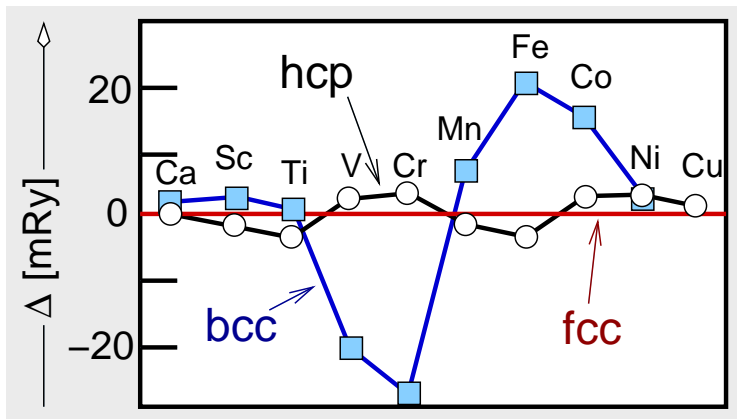


Mg, h.c.p.

(2 Atome/primitiver EZ)

2. und 3. Band

Gesamtenergien der Metallpackungen



(! die Kristallstrukturen der magnetischen Elemente Fe und Co werden hier nicht korrekt vorausgesagt!)

1-dimensionaler Fall

Teilchen im Kasten, potentialfrei (Wdh. PC-II)

Teilchen im Kasten, mit periodischem Potential der Rumpfe

2-dimensionaler Fall: Squarium

3-dimensionaler Fall, reale Metalle

Zusammenfassung, Literatur

Zusammenfassung

- ▶ Übertragung von 'Teilchen im 1D Kasten' auf 3D
- ▶ k als Wellenzahlvektor der stehenden Wellen
- ▶ Rumpfpotentiale \mapsto 'Unterbrechung' der Bänder/Bandlücken \mapsto Zurückfalten \mapsto Lösungen ($E = f(k)$) vergleichbar mit LCAO-Ansatz
- ▶ Strukturwechsel bei Metallen und Legierungen, wenn die FERMI-Fläche den BRILLOUIN-Zonen-Rand berührt \mapsto empirisch lange bekannt, z.B. HUME-ROTHERY-Phasen (Bedeutung der VEC!)
- ▶ NFE- und LCAO-Ansatz führen zu ähnlichen Ergebnissen und der gleichen Darstellung von Bandstrukturen
- ▶ LCAO (z.B. HÜCKEL, LMTO-ASA usw.) günstig für kovalentere Systeme
- ▶ NFE/PW günstiger für metallische Systeme
- ▶ aktuelle Festkörpertheorie z.B. APW+lo-DFT-Methode: 'Mischung' aus LCAO (Atom-artige Basisfunktionen) und NFE (PW, ebene Wellen)
- ▶ \mapsto QM-Kurs: 20.02.-03.03.2023 (Th. Koslowski, I. Krossing, C.R.)

Literatur

- ▶ Lehrbücher der Festkörperphysik:
 - Ch. Kittel: Festkörperphysik, Oldenbourg.
 - R. Gross, A. Marx: Festkörperphysik, De Gruyter, 2014.
 - G. Grosso, G. P. Parravicini: Solid State Physics, Academic Press.
 - N. W. Ashcroft, N. D. Mermin, D. Wei: Solid State Physics, Cengage Learning Asia, 2016.
- ▶ P. A. Cox: The Electronic Structure of Solids, Oxford University Press, Oxford, 1987.
- ▶ U. Mizutani: Introduction to the Electron Theory of Metals, Cambridge University Press, 2001.
- ▶ R. M. Martin: Electronic Structure, Cambridge University Press, 2004.
- ▶ [java-Applet 2D-Kristall](#)