

## Bandstrukturen II: NFE (nearly free electron) Ansatz

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

Vorlesung *Anorganische Strukturchemie*, WS 24/25



1.2025, 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  $n^2$  ( $L =$  'Kastenlänge')

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

- ▶ mit

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

- ▶ folgt

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

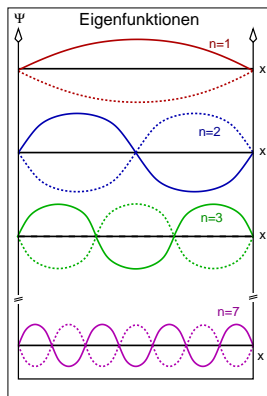
- ▶ **Eigenfunktionen:** stehende Wellen  $\mapsto$  Funktionen  $\sin x$  und  $\cos x$  bzw.  $e^{ikx}$

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

- ▶ 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  $\mapsto k_n = \frac{2\pi}{\lambda_n}$

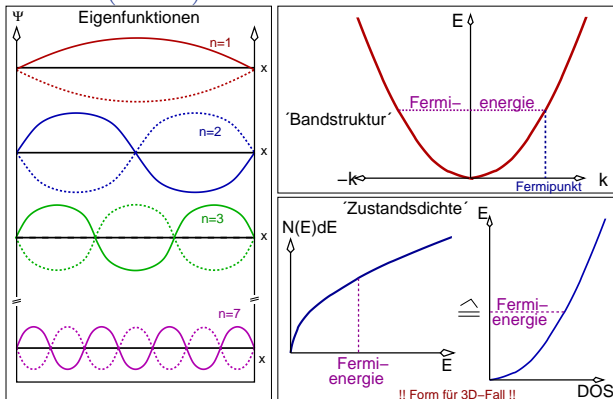
- ▶  $k$  ...

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

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

- $k = 1D$  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  $\lambda$  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

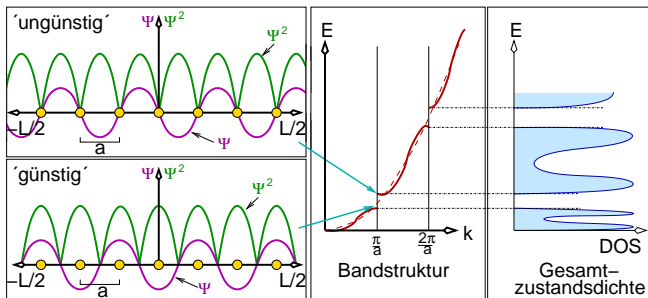
2-dimensionaler Fall: Squarium

3-dimensionaler Fall, reale Metalle

Zusammenfassung, Literatur

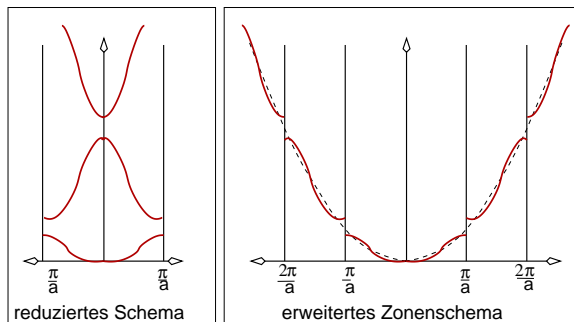
## Teilchen im Kasten: mit periodischem Potential der Rumpfe

- ▶  $\lambda \approx$  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

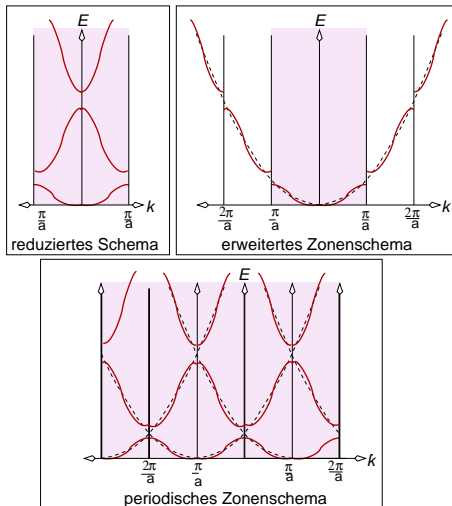
▶ Bandstruktur (Plot  $E$  gegen  $k$ , rechts)

- 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

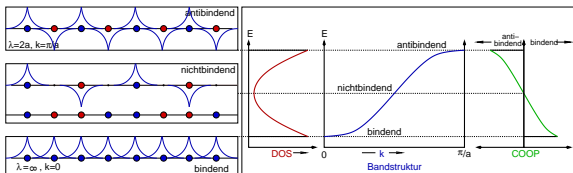
▶ **reduziertes Schema**

- 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

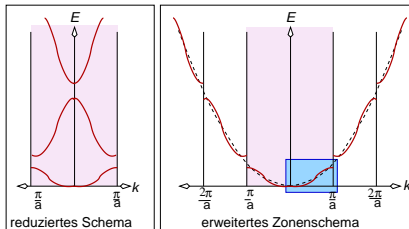
## Vergleich mit LCAO der 1s-Kette (vgl. BS I)



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

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

- ▶  $\alpha$ : COULOMB-Integral;  $\beta$  '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

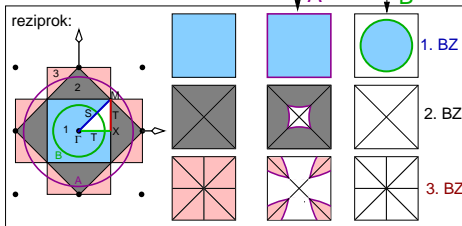
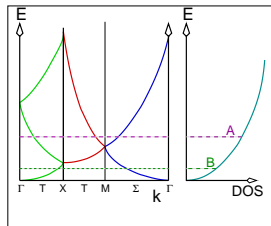
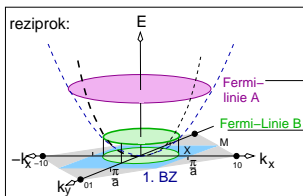
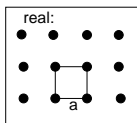
### 2-dimensionaler Fall: Squarium

### 3-dimensionaler Fall, reale Metalle

### Zusammenfassung, Literatur

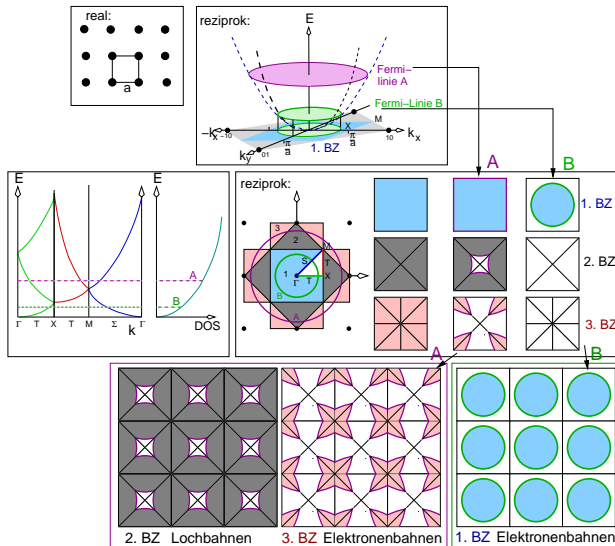
## Squarium: Quadratische Anordnung von Kernen

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

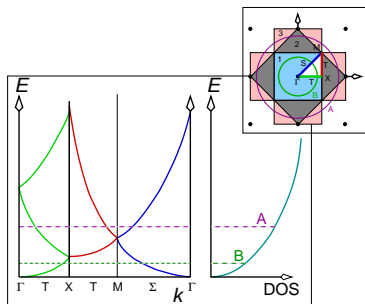




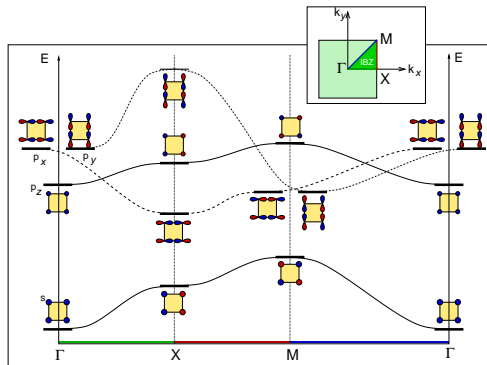
## Squarium: mit periodischem Zonenschema



## 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

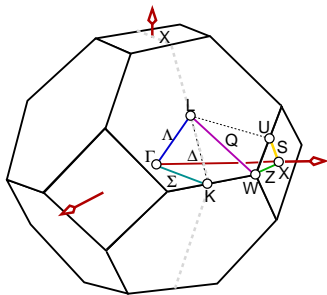
### 2-dimensionaler Fall: Squarium

### 3-dimensionaler Fall, reale Metalle

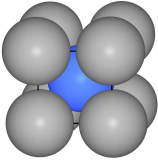
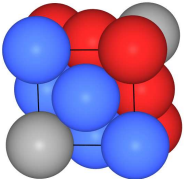
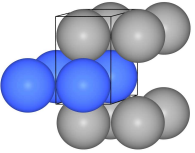
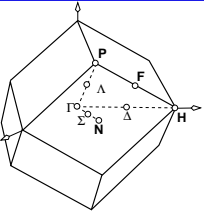
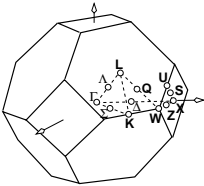
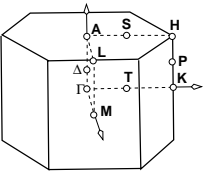
Zusammenfassung, Literatur

## Allgemeines

- ▶  $\vec{k}$ : 3 Komponenten  $\mapsto$  Vektoren im  $k$ -Raum mit Endpunkten  $k_{x,y,z}$
- ▶ Plot  $E \rightarrow \vec{g}$  würde 4D erfordern  $\mapsto$  nur 'Spaghetti'-Plots möglich
- ▶  $k_F$ : FERMI-Fläche (Potentialfrei: Kugel)
- ▶ Konstruktion der 1. BZ analog 2D-Fall
- ▶ alle BZ parkettieren den reziproken Raum
- ▶ Benennung spezieller Punkte/Pfade  $\mapsto$  [Bilbao Crystallographic Server](#)
- ▶ !! eigene Benennungen im Umlauf
- ▶ Beispiel: 1. BZ des f.c.c.-Gitters

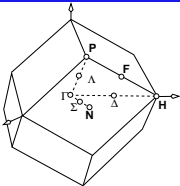
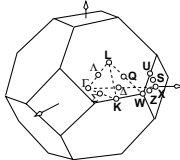
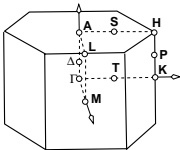
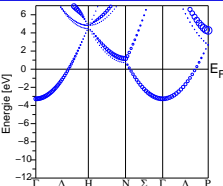
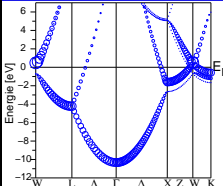
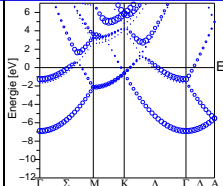


## BRILLOUIN-Zonen der drei Basis-Metallstrukturen

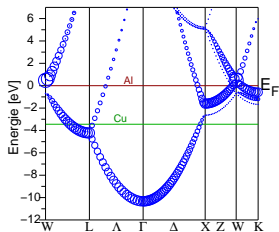
	b.c.c.	f.c.c.	h.c.p.
Name	W-Typ, A2	Cu-Typ, A1	Mg-Typ, A3
EZ			
1. BZ	 Rhombendodekaeder	 gekapptes Oktaeder	 hexagonales Prisma

alle BZ parkettieren den (reziproken) Raum

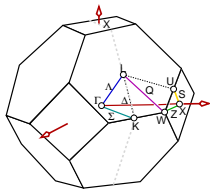
## Bandstrukturen für Metalle der drei Basis-Strukturen

	b.c.c.	f.c.c.	h.c.p.
Name	W-Typ, A2	Cu-Typ, A1	Mg-Typ, A3
1. BZ			
Beispiel	Na	Al	Mg
Bandstruktur			
Atome/pEZ	1 (1 v.e./EZ)	1 (3 v.e./EZ)	2 (4 v.e./EZ)

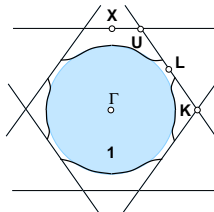
## f.c.c.: Vergleich von Cu (1 v.e.) und Al (3 v.e.)



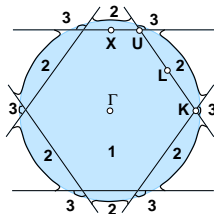
Al (+  $E_F$  von Cu)



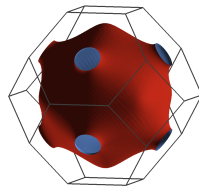
BRILLOUIN-Zone



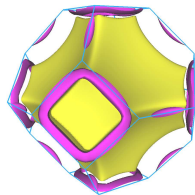
Kupfer: 1 v.e.



Aluminium: 3 v.e.



► Cu (vrml)



► Al, 2. Band (vrml)

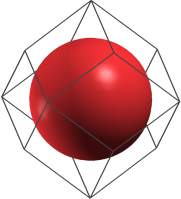
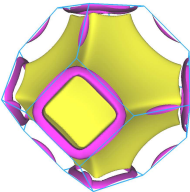
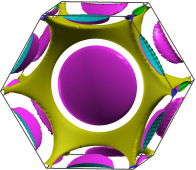
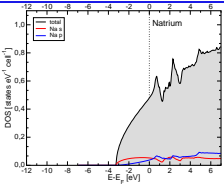
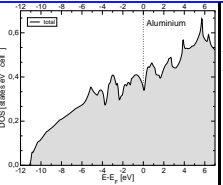
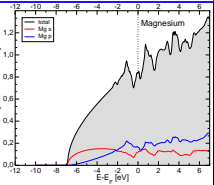
► Al, 3. Band (vrml)

## FERMI-Flächen für Metalle der drei Basis-Strukturen

	b.c.c.	f.c.c.	h.c.p.
Name	W-Typ, A2	Cu-Typ, A1	Mg-Typ, A3
Beispiel	Na	Cu	Mg
Bandstruktur			
FERMI-Fläche			<p>gelb/violett 2./3. Band</p>
v.e.	1 v.e./EZ	1 v.e./EZ	4 v.e./EZ

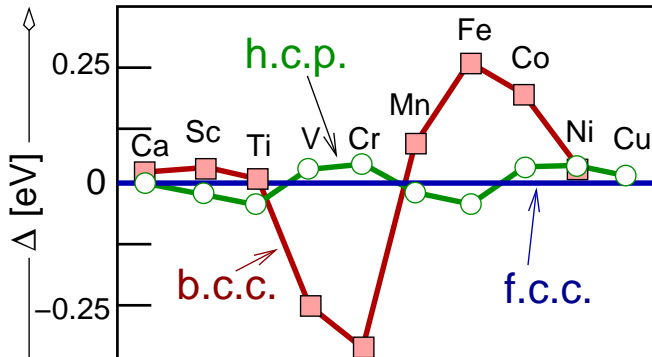


## DOS für Metalle der drei Basis-Strukturen

	b.c.c.	f.c.c.	h.c.p.
Name	W-Typ, A2	Cu-Typ, A1	Mg-Typ, A3
Beispiel	Na	Al	Mg
FERMI-Fläche			
DOS			

gelb/violett 2./3. Band

## Berechnete 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)

## 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](#)