

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

## Quantenchemische Rechenmethoden: Grundlagen und Anwendungen



[http://ruby.chemie.uni-freiburg.de/Vorlesung/Seminare/m+k\\_bs\\_II.pdf](http://ruby.chemie.uni-freiburg.de/Vorlesung/Seminare/m+k_bs_II.pdf)

Caroline Röhr

Universität Freiburg, Institut für Anorganische und Analytische Chemie

SS 2024

## ① 1-dimensionaler Fall

Teilchen im Kasten, potentialfrei (Wdh.)

Teilchen im Kasten, mit periodischem Potential der Rumpfe

## ② 2-dimensionaler Fall

Allgemeines

Beispiel: Squarium

Reziprokes Gitter,  $k$ -Flächen/-Raum, BZ

## ③ 3-dimensionaler Fall, einfache Metalle

Allgemeines

Bandstrukturen

FERMI-Flächen

Zustandsdichten

## ④ Zusammenfassung

- ▶ Lehrbücher der Festkörperphysik:
  - ▶ Ch. Kittel: Festkörperphysik, Oldenbourg, 14. Auflage, 2006.
  - ▶ R. Gross, A. Marx: Festkörperphysik, De Gruyter, 2014.
  - ▶ G. Grosso, G. P. Parravicini: Solid State Physics, Elsevier, 2014.
  - ▶ N. W. Ashcroft, N. D. Mermin, D. Wei: Solid State Physics, Cengage Learning Asia, 2016.
- ▶ Richard M. Martin, Electronic Structure, Cambridge University Press.
- ▶ Uichiro Mizutani: Introduction to the Electron Theory of Metals, Cambridge University Press, 2001.

## ① 1-dimensionaler Fall

Teilchen im Kasten, potentialfrei (Wdh.)

Teilchen im Kasten, mit periodischem Potential der Rumpfe

## ② 2-dimensionaler Fall

Allgemeines

Beispiel: Squarium

Reziprokes Gitter,  $k$ -Flächen/-Raum, BZ

## ③ 3-dimensionaler Fall, einfache Metalle

Allgemeines

Bandstrukturen

FERMI-Flächen

Zustandsdichten

## ④ Zusammenfassung

## ① 1-dimensionaler Fall

Teilchen im Kasten, potentialfrei (Wdh.)

Teilchen im Kasten, mit periodischem Potential der Rumpfe

## ② 2-dimensionaler Fall

Allgemeines

Beispiel: Squarium

Reziprokes Gitter,  $k$ -Flächen/-Raum, BZ

## ③ 3-dimensionaler Fall, einfache Metalle

Allgemeines

Bandstrukturen

FERMI-Flächen

Zustandsdichten

## ④ Zusammenfassung

## ▶ Modell

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

## ▶ Eigenwertproblem der Energie vergleichsweise einfach, da nur

- ▶ kinetische Energie der Elektronen zu berücksichtigen

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

- ▶ aus der kinetischen Energie  $p = m_e v$  und  $E = \frac{1}{2} m_e v^2$ , d.h.  $E = \frac{p^2}{2m_e}$
- ▶ folgt für die Schrödingergleichung

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

- ▶ bzw. mit dem Impulsoperator  $\hat{p} = -i\hbar \frac{d}{dx}$  bleibt als Eigenwertproblem:

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{d^2}{dx^2} \psi(x) = E\psi(x) \xrightarrow[\text{Einheiten*}]{\text{atomare}} -\frac{1}{2} \nabla^2 \psi(x) = E\psi(x)$$

- ▶ mit der Randbedingung  $0 \leq x \leq L$  ( $L =$  'Kastenlänge')
- ▶ **Eigenwerte:**  $E \propto$  Quadrat der Quantenzahl  $n^2$

$$E_n = \frac{\hbar^2 n^2}{8m_e L^2}$$

- ▶ mit<sup>1</sup>

$$k = \pm \frac{\pi}{L} n$$

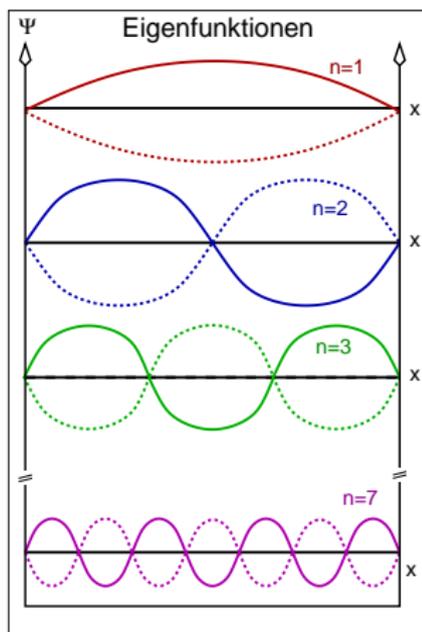
- ▶ folgt:

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e} \xrightarrow[\text{Einheiten}]{\text{atomare}} E = \frac{1}{2} k^2$$

- ▶ **Eigenfunktionen:** ebene Wellen ( $\text{PW}^2$ )  $\sin x$  und  $\cos x$  bzw.  $e^{ikx}$

$$\psi_n = e^{ik_n x} = \cos k_n x + i \sin k_n x \quad \text{mit} \quad k_n = \pm \frac{\pi}{L} n$$

<sup>1</sup> mit  $n \in \mathbb{N}$ , also 1, 2, 3 etc.; <sup>2</sup>: PW = plane wave



## Eigenfunktionen

- ▶ stehende Wellen mit Quantenzahl  $n = \text{Zahl der 'Bäuche'}$ ,  $n - 1$  Knoten
- ▶ s.a.: [Applet qm1d \(Falstad\)](#) bzw. [lokal](#)

- ▶ Vergleich der Lösung

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

- ▶ mit der allgemeinen Wellengleichung

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

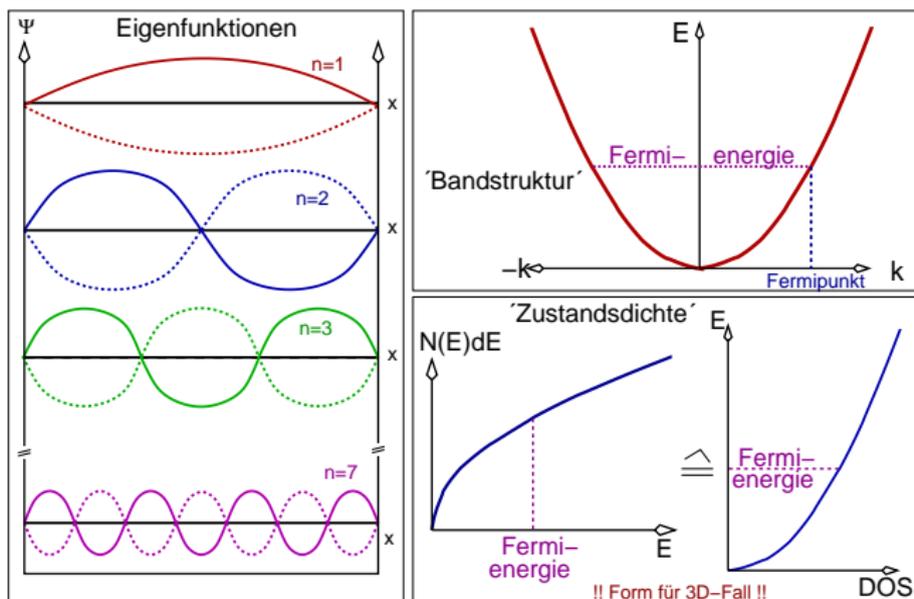
- ▶ zeigt, dass  $\mapsto k_n = \frac{2\pi}{\lambda_n}$

- ▶  $k$  ...

- ▶ normierte Quantenzahl
- ▶ 'Knotenzähler'
- ▶  $k_n \propto \frac{1}{\lambda_n}$  (Wellenzahl)
- ▶ Einheit einer reziproken Länge
- ▶  $k = 1D$  Vektor im Reziproken
- ▶  $k \propto$  Impuls der Elektronen ( $p = \hbar k$ ), da

$$E = \underbrace{\frac{p^2}{2m_e}}_{\text{hinein}} = \underbrace{\frac{\hbar^2 k^2}{2m_e}}_{\text{Ergebnis}}$$

# Eigenwert-Eigenwerte (rechts)



## E-Eigenwerte (rechts)

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

## $E_F$ und $k_F$

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

typische Werte für  $E_F$  bei  $k_F$  (für Metalle)

Metall	$e^-$ -Konzentration [cm <sup>-3</sup> ]	$E_F$ [eV]	$k$ [m <sup>-1</sup> ]	$\lambda$ [m]
Na	$2.65 \cdot 10^{22}$	3.23	$0.92 \cdot 10^{10}$	$6.83 \cdot 10^{-10}$
Cu	$8.45 \cdot 10^{22}$	7.00	$1.36 \cdot 10^{10}$	$4.63 \cdot 10^{-10}$
Ca	$4.60 \cdot 10^{22}$	4.68	$1.11 \cdot 10^{10}$	$6.97 \cdot 10^{-10}$
Al	$18.06 \cdot 10^{22}$	11.63	$1.75 \cdot 10^{10}$	$3.59 \cdot 10^{-10}$
Sn	$14.48 \cdot 10^{22}$	10.03	$1.62 \cdot 10^{10}$	$3.88 \cdot 10^{-10}$

- ▶  $E_F$ : 1.5 bis 15 eV
- ▶  $v \approx 1\%$  der Lichtgeschwindigkeit  $c$
- ▶  $\lambda$  (DE-BROGLIE-Wellenlänge)  $\approx 100$  pm  $\approx$  Atomabstände
- ▶  $\mapsto$  Wechselwirkung mit Kern/Rumpf-Potentialen



LOUIS-VICTOR  
PIERRE RAYMOND  
DE BROGLIE  
(1892-1987)

## ① 1-dimensionaler Fall

Teilchen im Kasten, potentialfrei (Wdh.)

Teilchen im Kasten, mit periodischem Potential der Rumpfe

## ② 2-dimensionaler Fall

Allgemeines

Beispiel: Squarium

Reziprokes Gitter,  $k$ -Flächen/-Raum, BZ

## ③ 3-dimensionaler Fall, einfache Metalle

Allgemeines

Bandstrukturen

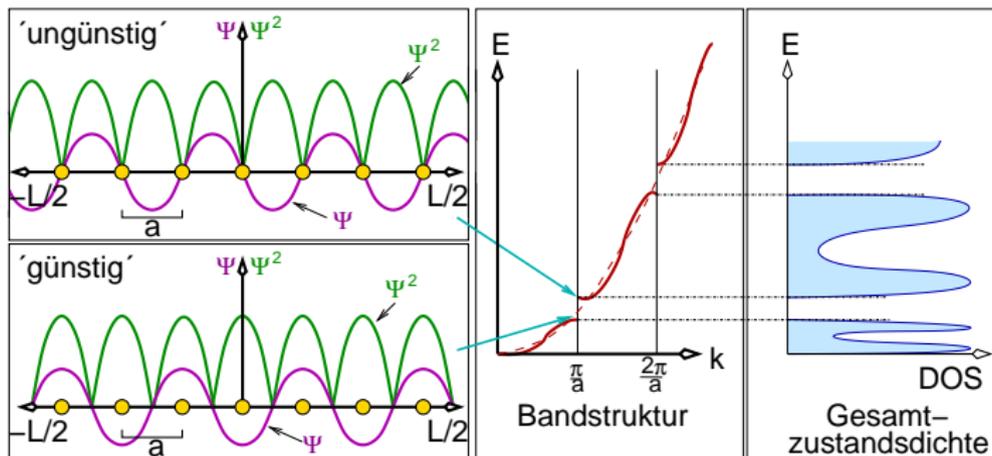
FERMI-Flächen

Zustandsdichten

## ④ Zusammenfassung

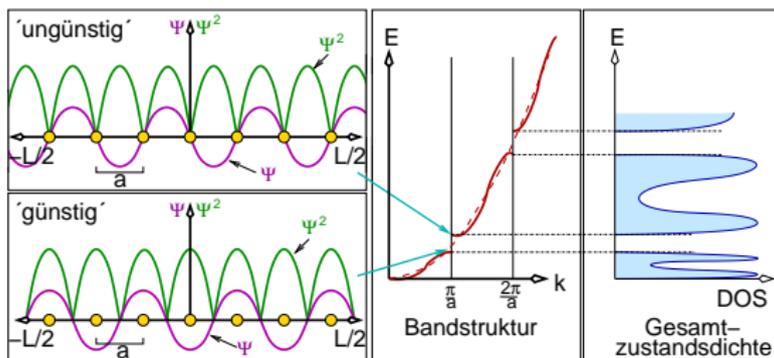
# Teilchen im Kasten: mit periodischem Potential der Rumpfe

- ▶  $\lambda \approx$  Gitterabstände  $\mapsto$  WW mit Kern/Rumpf-Potentialen
- ▶ **qualitativ:** für  $\lambda = 2a$  d.h. wegen  $k = \frac{2\pi}{\lambda}$  bei  $k = \frac{\pi}{a}$   
 $\mapsto$  '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  $e^-$ )  
 $\mapsto E$  günstiger als im potentialfreien Fall
  - ② oben: ungünstig  $\mapsto E$  höher als im potentialfreien Fall

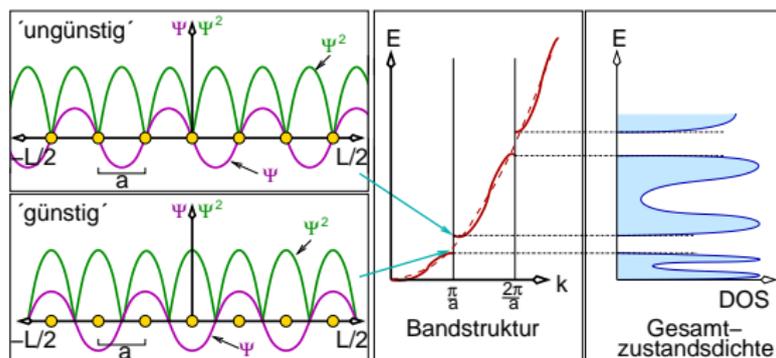
# Teilchen im Kasten: mit periodischem Potential der Rumpfe



## ► Bandstruktur (Plot $E \rightarrow k$ )

- gestrichelt = potentialfreie Parabel
- durch  $\oplus$  Potentiale: Energie/Band-Lücken bei  $\frac{\pi}{a}$ ,  $\frac{2\pi}{a}$ , ...

# Teilchen im Kasten: mit periodischem Potential der Rumpfe



## ▶ Bandstruktur (Plot $E \rightarrow k$ )

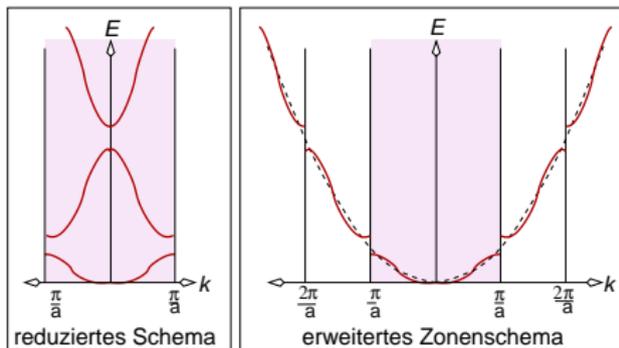
- ▶ gestrichelt = potentialfreie Parabel
- ▶ durch  $\oplus$  Potentiale: Energie/Band-Lücken bei  $\frac{\pi}{a}$ ,  $\frac{2\pi}{a}$ , ...

## ▶ Zahl der $e^-$ bei $k = \frac{\pi}{a}$ ??

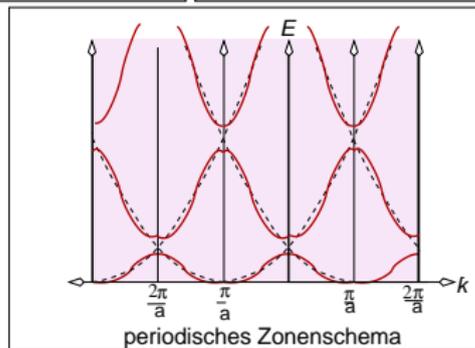
- ▶ aus  $k = \frac{\pi n}{L}$  folgt für die Zahl der Zustände bei  $k$ :  $n = \frac{kL}{\pi}$
- ▶ am reziproken Ort  $k = \frac{\pi}{a}$  sind damit  $n = \frac{\pi L}{\pi a} = \frac{L}{a}$  Zustände besetzt
- ▶ bei 1 Atom/Gitterparameter  $a$  entspricht  $n$  damit der Gesamtzahl der Atome  $N$  (pro Atom 1  $e^-$ -Paar)

## ▶ mit konkretem Beispiel von oben

- ▶ z.B.  $a = 100$  pm,  $L = 700$  pm  $\mapsto$  'Kiste' enthält 7 Atome (1 Atom/EZ)
- ▶  $n = 7 \mapsto$  insgesamt 14  $e^- \mapsto 2e^-/\text{AO}$



- ▶ **erweitertes Zonenschema**
  - ▶ direkte Auftragung von  $E$  gegen  $k$
- ▶ **reduziertes Schema**
  - ▶ in kleinste Einheit im reziproken Raum zurückgefaltet
    - ↳ 1. BRILLOUIN-Zone (BZ) = WIGNER-SEITZ-Zelle (s.u.)
  - ▶ jedes Band =  $2 e^- / EZ$



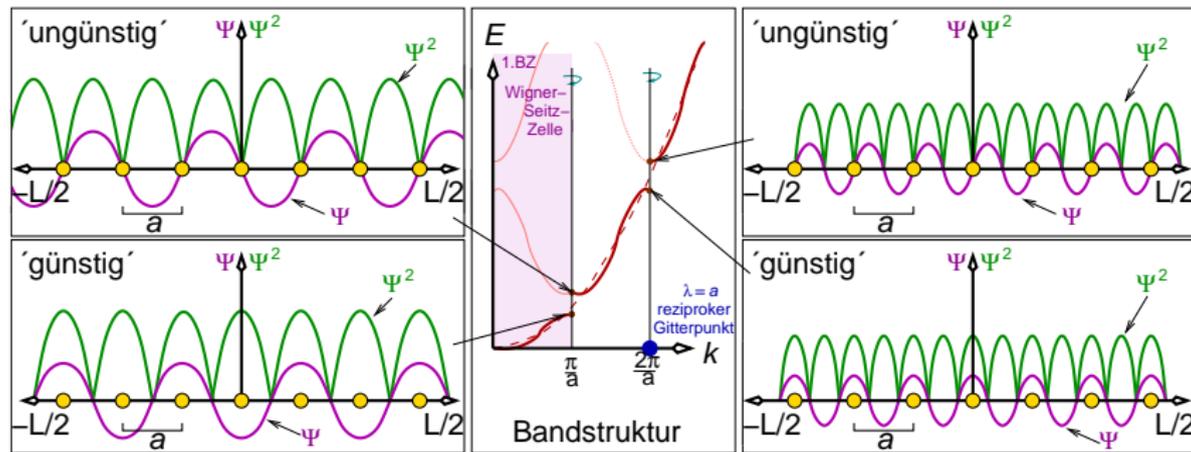
- ▶ s.a. Applet 1D-Kristall (Falstad) bzw. lokal

LÉON NICOLAS  
BRILLOUIN  
(1889-1969)<sup>1</sup>



- ▶ **periodisches Zonenschema**
  - ▶ aneinandergesetzte reduzierte Schemata
  - ▶ nützlich für elektronische Transport-eigenschaften (s. V)

<sup>1</sup>Physics History Network, <https://history.aip.org>



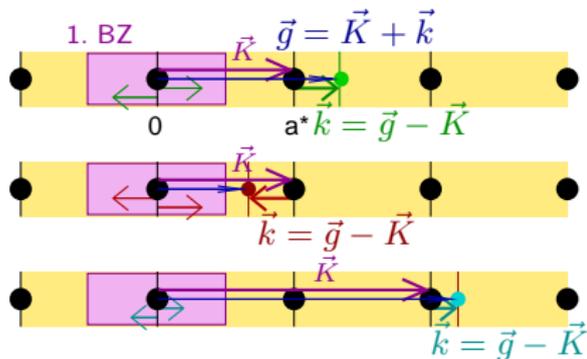
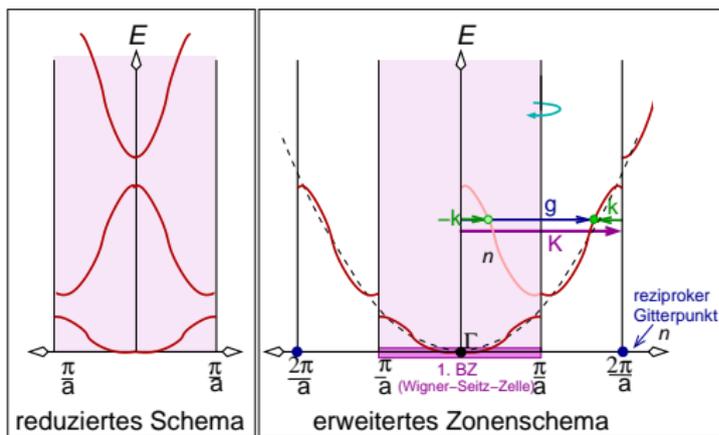
## ▶ reziproke Gitterpunkte

- ▶ bei  $k = \frac{2\pi}{a}$  ist  $\lambda = a \mapsto$  reziproker Gitterpunkt
- ▶ allgemein: an reziproken Gitterpunkten hat  $\psi$  die gleiche Translationsperiode wie das reale Gitter ( $\lambda = na$ )

## ▶ 1. BZ = WIGNER-SEITZ-ZELLE

- ▶ 'gefaltet' wird bei  $k = \frac{\pi}{a}$  ( $\lambda = \frac{a}{2}$ ,  $2 e^-/\text{Atom}$ )
- ▶ allgemein an der Mittelsenkrechten zwischen  $\Gamma$  und einem reziproken Gitterpunkt
- ▶  $\mapsto$  1. BZ = WIGNER-SEITZ-ZELLE des reziproken Gitters (s.u. für 2D und 3D)

# Mathematisches zum 'Zurückfalten' (in 1D)

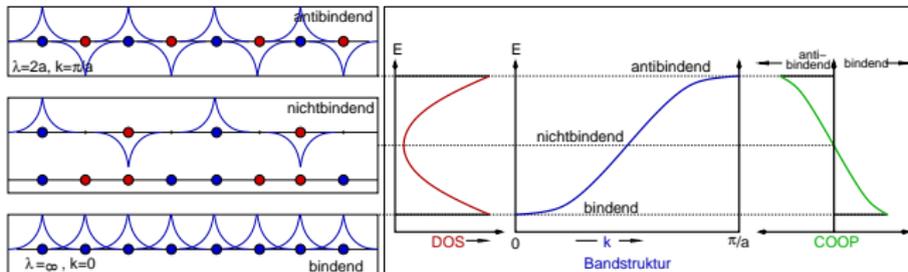


- ▶ Definition eines reziproken Gitters mit Gittervektoren  $\vec{K}$   
(1D: reziproke Linie mit Gitterpunkten alle  $\frac{2\pi}{a}$ )
- ▶ jeder beliebige reziproke Vektor  $\vec{g}$  wird ausgedrückt als:

$$\vec{g} = \vec{K} + \vec{k}^n$$

- ▶  $n$ : Bandindex
- ▶  $\vec{k}$ -Raum ist zentrosymmetrisch (1D: nur Betrag entscheidend)
- ▶ alle  $\vec{k}^n$  in der WIGNER-SEITZ-ZELLE (1. BZ) (Konstruktion: Mittelsenkrechte)

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



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

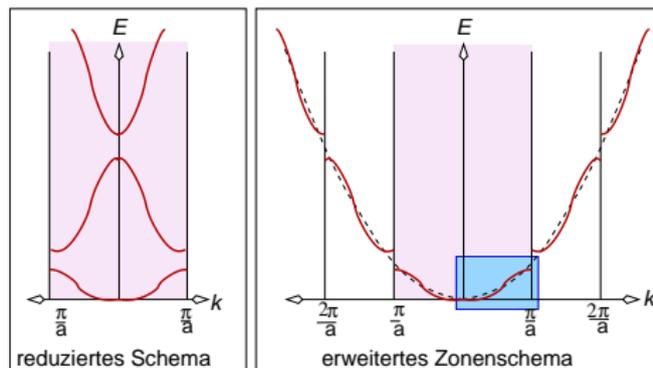
$$E_k = \alpha + 2\beta \cos ka$$

- ▶ **NFE-Lösung**  $\downarrow$  (für alle  $e^-$ )

- ▶ mit:

- ▶  $\alpha$ : 'COULOMB'-Integral
- ▶  $\beta$  'Austausch'-Integral
- ▶  $a$ : Atomabstand

- ▶ d.h.  $E \sim \cos k$ , für  $0 \leq k \leq +\frac{\pi}{a}$



## ① 1-dimensionaler Fall

Teilchen im Kasten, potentialfrei (Wdh.)

Teilchen im Kasten, mit periodischem Potential der Rumpfe

## ② 2-dimensionaler Fall

Allgemeines

Beispiel: Squarium

Reziprokes Gitter,  $k$ -Flächen/-Raum, BZ

## ③ 3-dimensionaler Fall, einfache Metalle

Allgemeines

Bandstrukturen

FERMI-Flächen

Zustandsdichten

## ④ Zusammenfassung

## ① 1-dimensionaler Fall

Teilchen im Kasten, potentialfrei (Wdh.)

Teilchen im Kasten, mit periodischem Potential der Rumpfe

## ② 2-dimensionaler Fall

Allgemeines

Beispiel: Squarium

Reziprokes Gitter,  $k$ -Flächen/-Raum, BZ

## ③ 3-dimensionaler Fall, einfache Metalle

Allgemeines

Bandstrukturen

FERMI-Flächen

Zustandsdichten

## ④ Zusammenfassung

- ▶  $E = f(k_x \text{ und } k_y)$ , d.h. 2 Quantenzahlen
- ▶  $\vec{k} = \vec{g}$  spannt reziproke Fläche auf
- ▶  $E = f(k)$  noch in 3D darstellbar
- ▶ maximales  $E$  im  $k$ -Raum: FERMI-Linie (potentialfrei: Kreis)
- ▶  $\vec{k}$  ist Vektor  $\mapsto$  Konstruktion reziproker Gitter
- ▶ 'Falten' analog 1D-Fall:  $\vec{g} = \vec{K} + \vec{k}^n$  ( $n$ : Bandindex)

Applet stehende Wellen in 2D

## ① 1-dimensionaler Fall

Teilchen im Kasten, potentialfrei (Wdh.)

Teilchen im Kasten, mit periodischem Potential der Rumpfe

## ② 2-dimensionaler Fall

Allgemeines

Beispiel: Squarium

Reziprokes Gitter,  $k$ -Flächen/-Raum, BZ

## ③ 3-dimensionaler Fall, einfache Metalle

Allgemeines

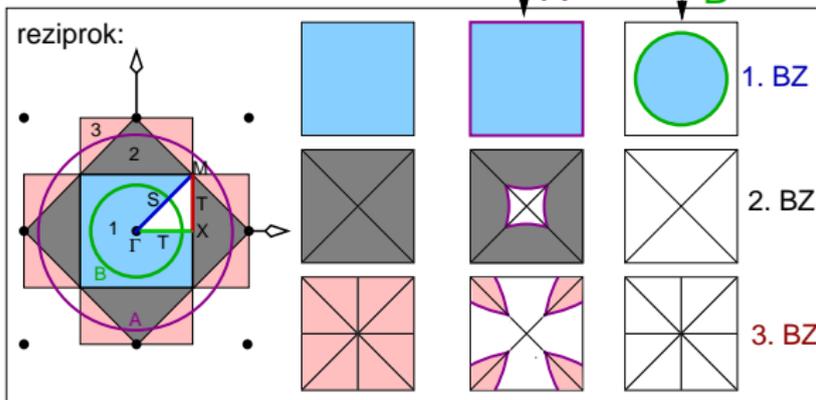
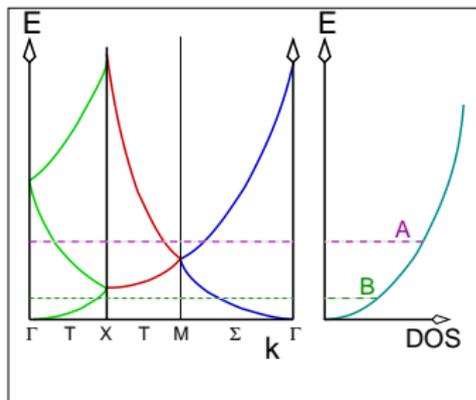
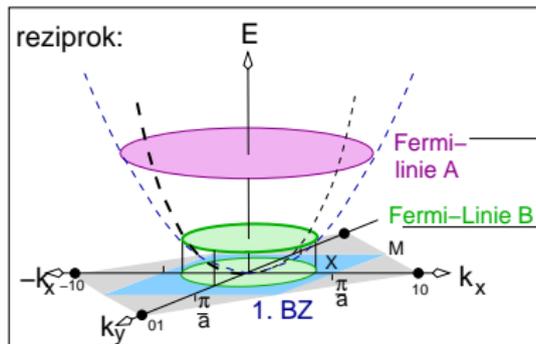
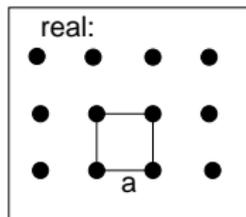
Bandstrukturen

FERMI-Flächen

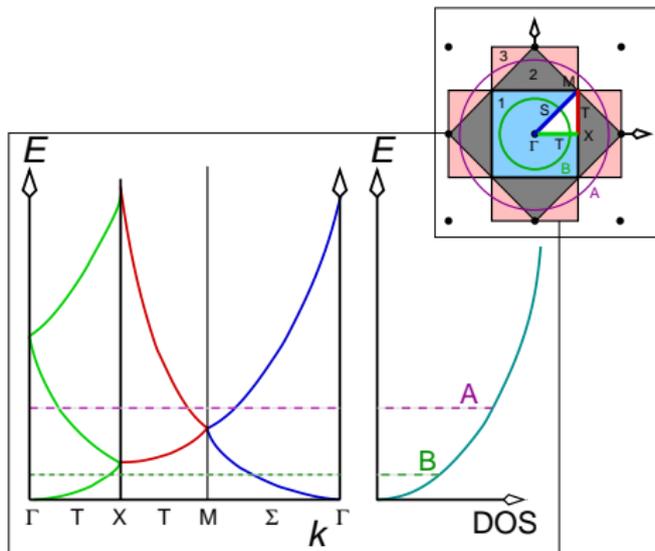
Zustandsdichten

## ④ Zusammenfassung

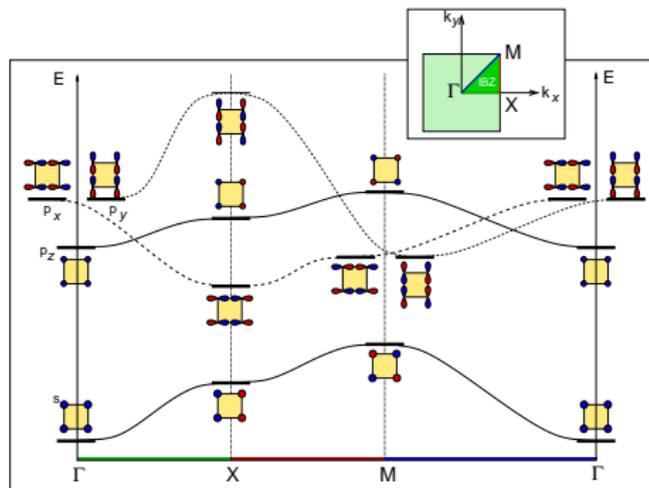
# Asquarium: Quadratische Anordnung von Kernen



► NFE-Lösung ↓



► LCAO-Lösung ↓



## ① 1-dimensionaler Fall

Teilchen im Kasten, potentialfrei (Wdh.)

Teilchen im Kasten, mit periodischem Potential der Rumpfe

## ② 2-dimensionaler Fall

Allgemeines

Beispiel: Squarium

Reziprokes Gitter,  $k$ -Flächen/-Raum, BZ

## ③ 3-dimensionaler Fall, einfache Metalle

Allgemeines

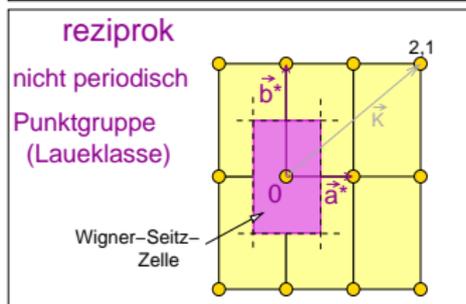
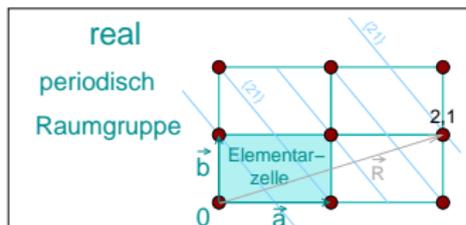
Bandstrukturen

FERMI-Flächen

Zustandsdichten

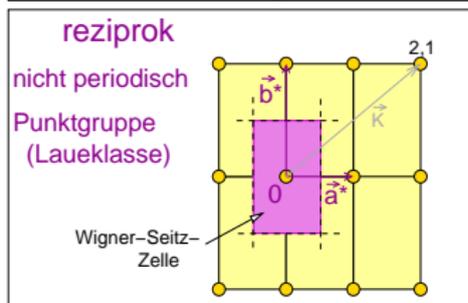
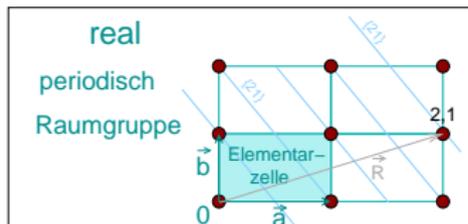
## ④ Zusammenfassung

# Definition(en) reziprokes Gitter



- ▶ Zu jedem realen (BRAVAIS-)Gitter mit den Gittervektoren
  - ▶  $\vec{R} = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c}$  ( $u, v, w$ : ganzzahlig)
- ▶  $\mapsto$  reziprokes Gitter mit Gittervektoren:
  - ▶  $\vec{K} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$  ( $h, k, l$ : ganzzahlig)
- ▶ so dass gilt (! Definition 1 !)
  - ▶  $e^{i\vec{K}\vec{R}} = 1$  bzw.  $\vec{K}\vec{R} = 2\pi n$
- ▶ ist erfüllt für (! Definition 2 !)
  - ▶  $\vec{a}\vec{a}^* = 1$  usw. und  $\vec{a}\vec{b}^* = 0$  usw.
  - ▶ d.h.  $\vec{a}^* \perp \vec{b}$  und  $\vec{c}$  usw.
  - ▶ bzw. exakt:  $\vec{a}^* = \frac{2\pi}{V_{EZ}}(\vec{b} \times \vec{c})$  usw.
- ▶ Vorteil: Jede ebene Welle  $\psi_{\vec{K}}(\vec{r}) = \psi_0 e^{i\vec{K}\vec{r}}$  ist gitterperiodisch, denn
  - ▶  $\psi_{\vec{K}}(\vec{r}) = \psi_{\vec{K}}(\vec{r} + \vec{R})$  ( $\equiv$ Periodizität)
  - ▶  $\psi_{\vec{K}}(\vec{r}) = \psi_0 e^{i\vec{K}\vec{r}} = \psi_0 e^{i\vec{K}(\vec{r} + \vec{R})} = \psi_0 e^{i\vec{K}\vec{r}} \underbrace{e^{i\vec{K}\vec{R}}}_{=1!}$

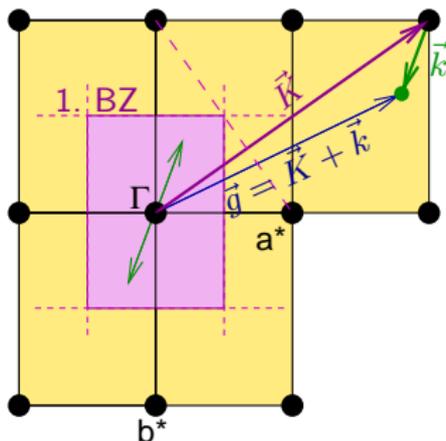
# weitere Eigenschaften des reziproken Gitters



- ▶ punktsymmetrisch (Laueklasse)
- ▶ Ursprung im Zentrum des reziproken Gitters ( $\Gamma$ -Punkt)
- ▶ 'Elementarzelle': WIGNER-SEITZ-Zelle (Polyeder mit den Mittelsenkrechten zwischen dem Ursprung und allen benachbarten Gitterpunkten als Flächen)
- ▶ enthält genau einen reziproken Gitterpunkt
- ▶  $\equiv$  1. BRILLOUIN-Zone
- ▶ für die Beugung:
  - ▶ der reziproke Gittervektor  $K_{hkl}$  steht senkrecht auf der Netzebenenschar  $\{hkl\}$
  - ▶ das Skalarprodukt  $\vec{K} \vec{r} = hx + ky + lz$  beschreibt den Abstand des Punktes  $\vec{x}$  von der Netzebenenschar  $\vec{h}$  (Phasendifferenz).

# Konstruktion der 1. BZ in 2D, Bandindex

- ▶  $\vec{g}$  spannen gesamte reziproke Fläche auf
- ▶ maximales  $E$  im  $k$ -Raum: FERMI-Linie (potentialfrei: Kreis)
- ▶ 'Falten' analog 1D-Fall:  $\vec{g} = \vec{K} + \vec{k}^n$  ( $n$ : Bandindex = MILLER-Indizes)
- ▶  $\vec{k}^n$  liegen in der WIGNER-SEITZ-Zelle (1. BZ)
- ▶ 1. BZ: begrenzt durch Mittelsenkrechte zwischen  $\Gamma$  und nächsten  $\vec{K}$



- ▶ ebene Wellen mit  $\vec{g} = \vec{K}$  (d.h.  $\vec{k}^n = \vec{0}$ ) haben die Periodizität des Gitters

- 1 Skizzieren Sie die Elementarzelle und die Struktur einer Schicht von Graphit (alles nur 2-dimensional!).  
(Tipp: Auf einem Karopapier geht ein hexagonales Muster gut, wenn man eine Kante 5 Kästchen horizontal zeichnet und die zweite Kante  $3x + 4y$  Kästchen gedreht ansetzt.)
- 2 Zu welcher Flächengruppe gehört die Struktur? Welche Punktgruppe und welche LAUE-Klasse liegen vor?
- 3 Konstruieren Sie das reziproke Gitter (am besten:  $a^*$  doppelt so lang wie  $a$  etc.).
- 4 Konstruieren Sie dazu die 1. und die 2. BRILLOUIN-Zone.
- 5 Welche 2D Punktgruppe hat das reziproke Gitter?
- 6 Zeichnen Sie den irreduziblen Teil der BZ ein.
- 7 Zeichnen Sie die speziellen Punkte M  $(\frac{1}{2}, 0)$  und K  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$  ein.
- 8 für **IV**: Wie erklärt sich hieraus die energetische Lage der beiden  $C-p_z$ -Bänder bei M und der Bandverlauf von  $\Gamma$  nach M.

# Übung: 2D-Beispiel Graphit



- **Elektronische Strukturen:**  $e^-$  ( $E$ : [eV])

- ▶ LCAO (BLOCH-Summen):  $\psi = \sum_j \phi_j e^{i\vec{k}n\vec{a}}$

- ▶ mit:  $\vec{k} = \frac{2\pi}{a}$

- ▶  $\vec{k} = 0$ : MO-Schema ( $M$ :<sup>1</sup>  $\Delta E$  aus UV/vis- oder UPS/XPS-Spektroskopie)

- ▶  $\vec{k}$  beliebig: Bandstruktur  $E(\vec{k})$  ( $M$ :  $\Delta E$  mittels ARPES etc.)

- **Gitterdynamik:** Phononen ( $E$ : [meV])

- ▶ Elemente der dynamischen Matrix:  $D_{kk'} = \frac{1}{\sqrt{m_k m_{k'}}} \sum_{l'} V_{kl, k'l'} e^{i\vec{q}\vec{r}_{l-l'}}$

- ▶ mit:  $\vec{q}$ : Wellenvektor

- ▶  $\vec{q} = 0$ : Schwingungsenergien ( $M$ :  $\Delta E$ : IR/Raman-Spektroskopie)

- ▶  $\vec{q}$  beliebig: Phonondispersion  $E(\vec{q})$  ( $M$ : inelastische  $n$ -Streuung)

- **Beugung:** Photonen (Röntgen);  $e^-$  ( $E$ : [keV]);  $n$

- ▶ positive Interferenz (Reflex)  $\mapsto$  Streuvektor  $\vec{s} =$  reziproker Gittervektor  $\vec{K}$

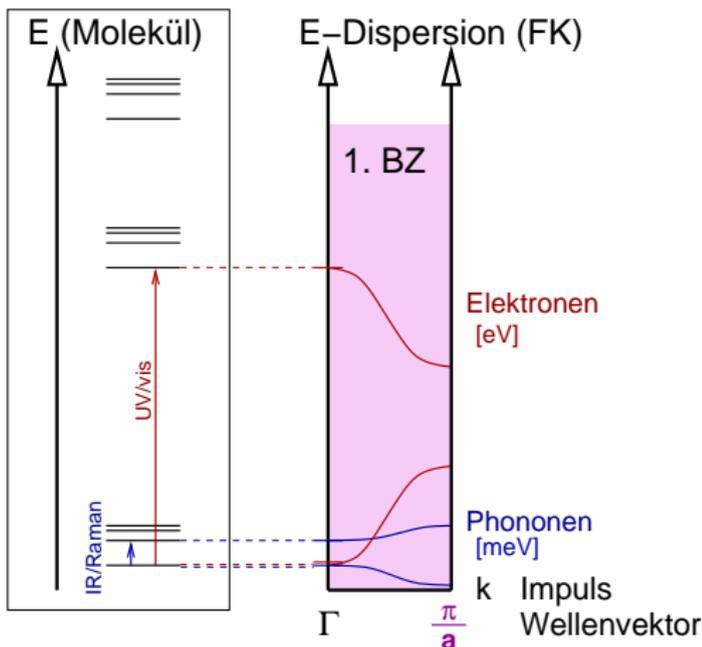
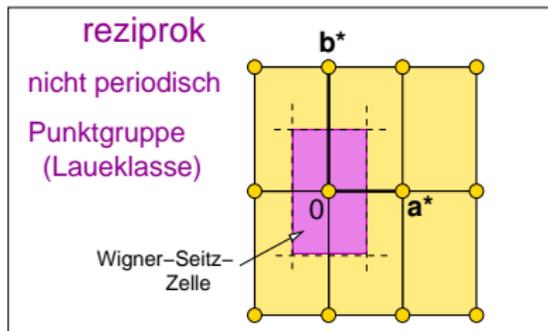
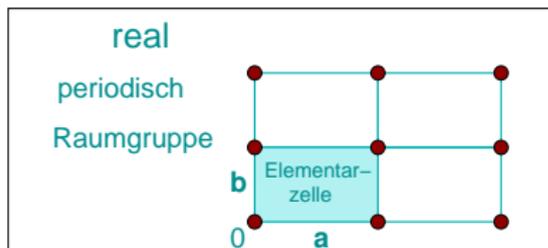
- ▶  $M$ : Intensitätsgewichtetes reziprokes Gitter

- ▶  $F_{\vec{h}} = \sum_{j=1}^N f_j e^{2\pi i(\vec{h}\vec{x}_j)} = \int \rho_{\vec{x}} e^{2\pi i\vec{h}\vec{x}} dV$

---

<sup>1</sup> Methode zur experimentellen Bestimmung/Messung

# Reziprokes Gitter und Eigenwertprobleme mit/ohne Translation



## ① 1-dimensionaler Fall

Teilchen im Kasten, potentialfrei (Wdh.)

Teilchen im Kasten, mit periodischem Potential der Rumpfe

## ② 2-dimensionaler Fall

Allgemeines

Beispiel: Squarium

Reziprokes Gitter,  $k$ -Flächen/-Raum, BZ

## ③ 3-dimensionaler Fall, einfache Metalle

Allgemeines

Bandstrukturen

FERMI-Flächen

Zustandsdichten

## ④ Zusammenfassung

## ① 1-dimensionaler Fall

Teilchen im Kasten, potentialfrei (Wdh.)

Teilchen im Kasten, mit periodischem Potential der Rumpfe

## ② 2-dimensionaler Fall

Allgemeines

Beispiel: Squarium

Reziprokes Gitter,  $k$ -Flächen/-Raum, BZ

## ③ 3-dimensionaler Fall, einfache Metalle

Allgemeines

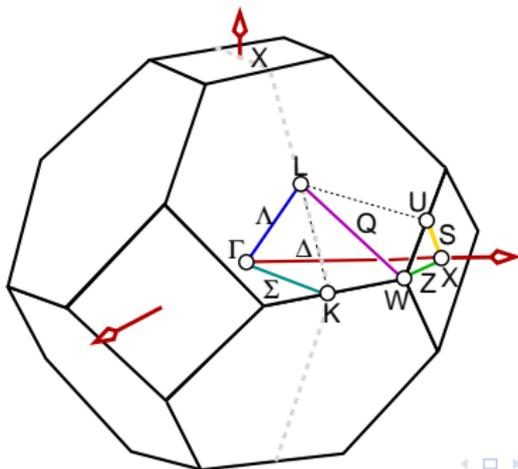
Bandstrukturen

FERMI-Flächen

Zustandsdichten

## ④ Zusammenfassung

- ▶  $\vec{k}$ : 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 und Pfade  $\mapsto$  [Bilbao Crystallographic Server](#)
- ▶ !! eigene Benennungen im Umlauf
- ▶ Beispiel: 1. BZ des f.c.c.-Gitters



## ① 1-dimensionaler Fall

Teilchen im Kasten, potentialfrei (Wdh.)

Teilchen im Kasten, mit periodischem Potential der Rumpfe

## ② 2-dimensionaler Fall

Allgemeines

Beispiel: Squarium

Reziprokes Gitter,  $k$ -Flächen/-Raum, BZ

## ③ 3-dimensionaler Fall, einfache Metalle

Allgemeines

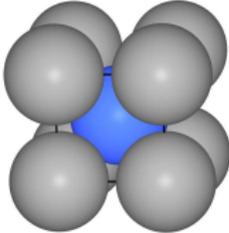
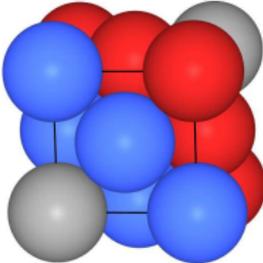
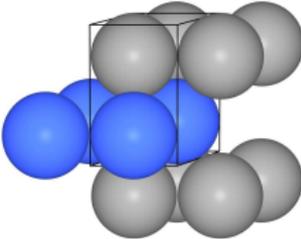
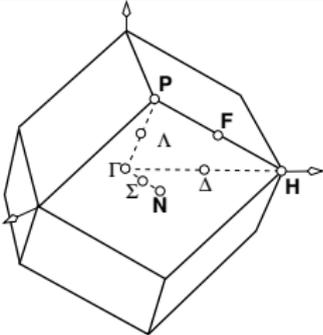
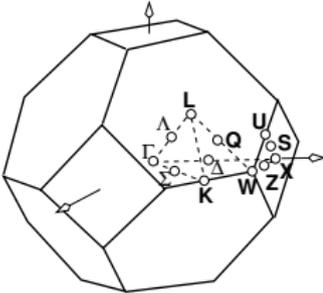
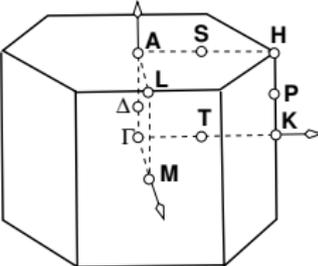
**Bandstrukturen**

FERMI-Flächen

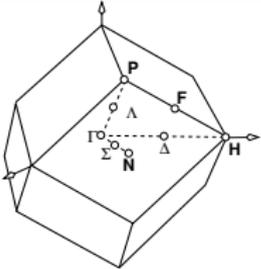
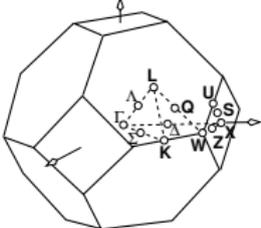
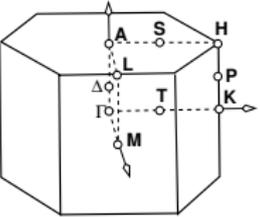
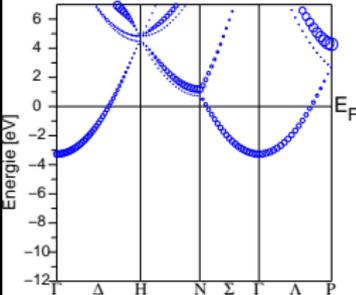
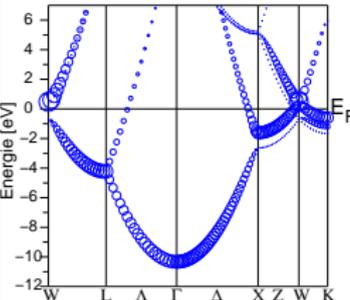
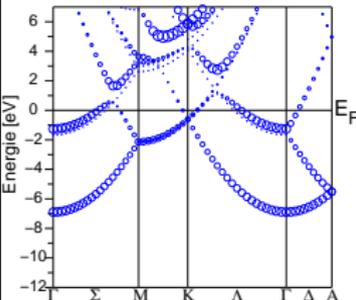
Zustandsdichten

## ④ Zusammenfassung

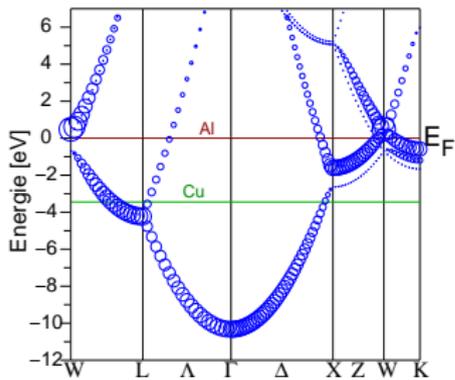
# BRILLOUIN-Zonen der drei Basis-Metallstrukturen

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

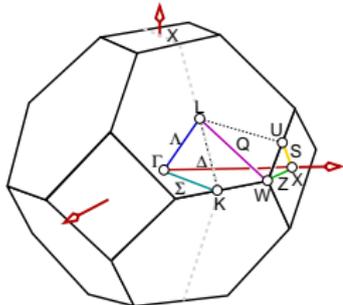
# Bandstrukturen für Metalle der drei Basis-Strukturen

	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)

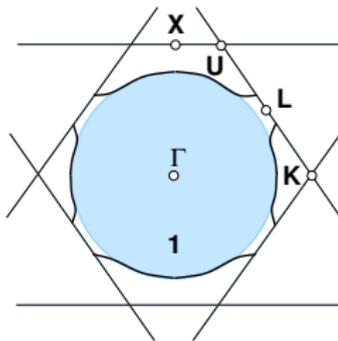
# f.c.c.: Vergleich von Cu (1 v.e.) und Al (3 v.e.)



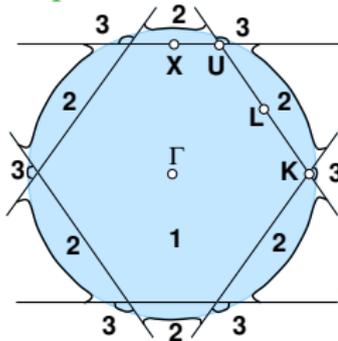
Al (+  $E_F$  von Cu)



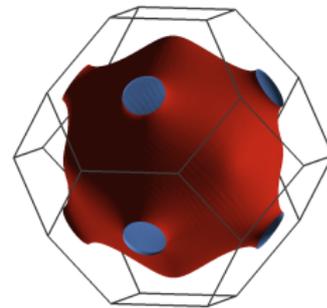
BRILLOUIN-ZONE



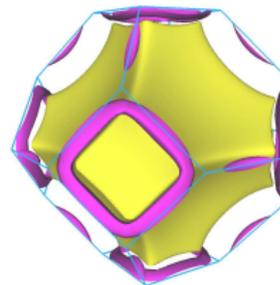
Kupfer: 1 v.e.



Aluminium: 3 v.e.



▶ Cu (vrml)



▶ Al, 2. Band (vrml)

▶ Al, 3. Band (vrml)

## ① 1-dimensionaler Fall

Teilchen im Kasten, potentialfrei (Wdh.)

Teilchen im Kasten, mit periodischem Potential der Rumpfe

## ② 2-dimensionaler Fall

Allgemeines

Beispiel: Squarium

Reziprokes Gitter,  $k$ -Flächen/-Raum, BZ

## ③ 3-dimensionaler Fall, einfache Metalle

Allgemeines

Bandstrukturen

**FERMI-Flächen**

Zustandsdichten

## ④ Zusammenfassung

# 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

## ① 1-dimensionaler Fall

Teilchen im Kasten, potentialfrei (Wdh.)

Teilchen im Kasten, mit periodischem Potential der Rumpfe

## ② 2-dimensionaler Fall

Allgemeines

Beispiel: Squarium

Reziprokes Gitter,  $k$ -Flächen/-Raum, BZ

## ③ 3-dimensionaler Fall, einfache Metalle

Allgemeines

Bandstrukturen

FERMI-Flächen

Zustandsdichten

## ④ Zusammenfassung

# Zustandsdichten (DOS) für Teilchen im 3D-Kasten (potentialfrei, ungefaltet, $\vec{k} = \vec{g}$ )

- ▶ analog 1D-Fall ( $k_n = \frac{2\pi}{L}n$ )  $\mapsto$  3D: zu jedem  $\vec{k}_{x,y,z}$  gehört ein reziprokes Volumeninkrement  $\Delta V^* = (\frac{2\pi}{L})^3$
- ▶ Gesamtzahl erlaubter Niveaus (inkl. Spin) in einer Kugel mit Radius  $k$  und Volumen  $V^* = \frac{4}{3}\pi k^3$ :

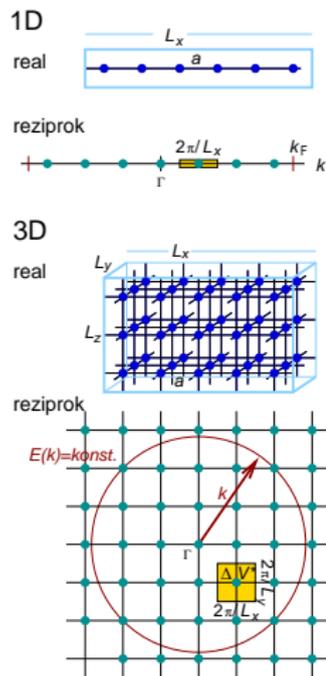
$$N = 2 \frac{V^*}{\Delta V^*} = 2 \frac{\frac{4}{3}\pi k^3}{(\frac{2\pi}{L})^3} = \frac{V}{3\pi^2} k^3 \text{ und damit } k = \left( \frac{3\pi^2 N}{V} \right)^{1/3}$$

- ▶ Einsetzen in  $E = \frac{\hbar^2}{2m_e} k^2$  ergibt

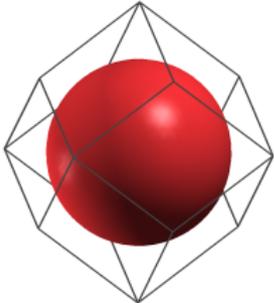
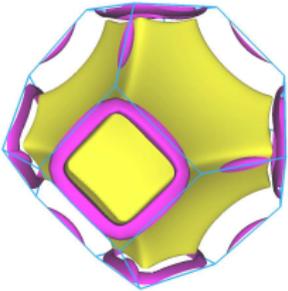
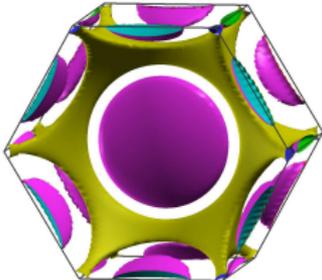
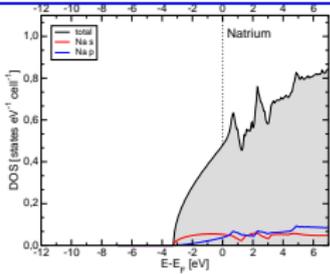
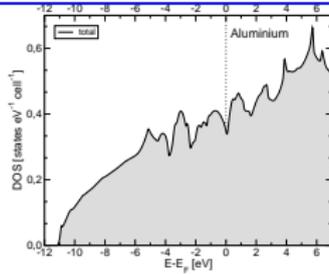
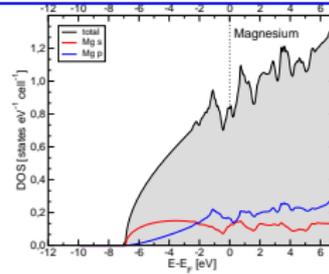
$$E = \frac{\hbar^2}{2m_e} \left( \frac{3\pi^2 N}{V} \right)^{2/3} \text{ und damit } N = \frac{V}{3\pi^2} \left( \frac{2m_e E}{\hbar^2} \right)^{3/2}$$

- ▶ die Gesamtzahl  $N$  der Zustände bis zur Energie  $E$ .
- ▶ Für die Zustandsdichte DOS ( $D(E)$ ) folgt daraus:

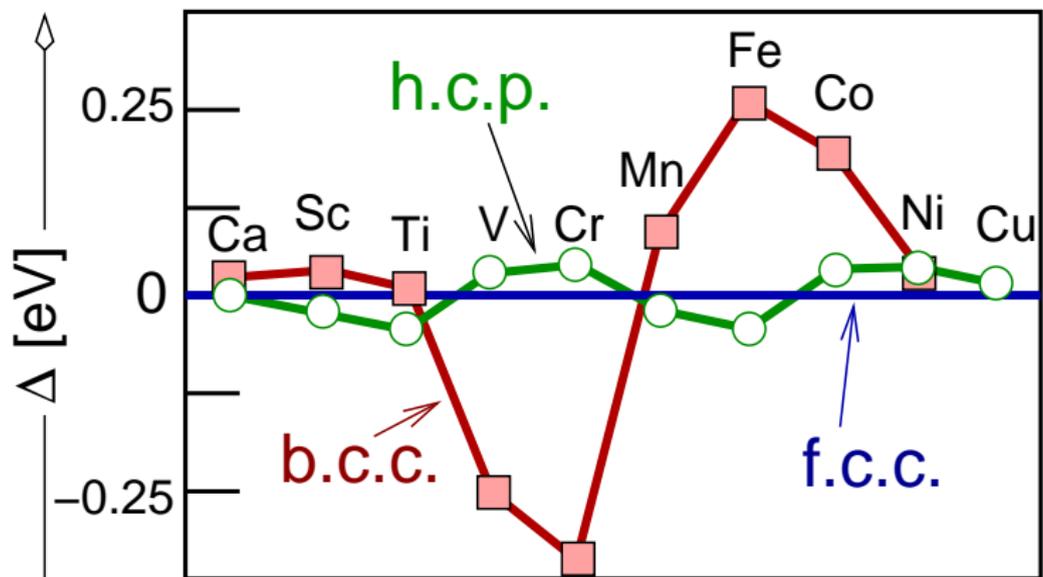
$$D(E) = \frac{dN}{dE} = \frac{V}{2\pi^2} \left( \frac{2m_e}{\hbar^2} \right)^{3/2} E^{1/2} \text{ bzw. allgemein: } D(E) \propto \sqrt{E}$$



# 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		 gelb/violett 2./3. Band	 gelb/violett 2./3. Band
DOS	 Natrium	 Aluminium	 Magnesium

# Berechnete Gesamtenergien der Metallpackungen



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

## ① 1-dimensionaler Fall

Teilchen im Kasten, potentialfrei (Wdh.)

Teilchen im Kasten, mit periodischem Potential der Rumpfe

## ② 2-dimensionaler Fall

Allgemeines

Beispiel: Squarium

Reziprokes Gitter,  $k$ -Flächen/-Raum, BZ

## ③ 3-dimensionaler Fall, einfache Metalle

Allgemeines

Bandstrukturen

FERMI-Flächen

Zustandsdichten

## ④ Zusammenfassung

- ▶ NFE-Ansatz = Teilchen im Kasten  $\mapsto \psi_k = \text{PW}$
- ▶  $k$  als Quantenzahl, Wellenzahlvektor, Impuls
- ▶  $E$ -Änderungen bei periodischen Potentialen an den Stellen  $\frac{\pi}{a}, \frac{2\pi}{a}, \dots$
- ▶ Zurückfalten der Bänder  $\mapsto$  Translationssymmetrie  $\mapsto$  reziprokes Gitter
- ▶ NFE- (II) und LCAO-Ansatz (I) führen zu ähnlichen Ergebnissen und der gleichen Darstellung von Bandstrukturen
- ▶ LCAO (z.B. Hückel, LMTO-ASA usw.) günstig für kovalentere Systeme (I)
- ▶ NFE/PW günstiger für metallische Systeme (II = hier)
- ▶ 'praktikable' Festkörpertheorie: 'Mischung' aus LCAO (Atom-artige Basisfunktionen) und NFE (PW, ebene Wellen) (III = nächste Woche)