Bandstrukturen II: NFE-Ansatz (nearly free electron)

Quantenchemische Rechenmethoden: Grundlagen und Anwendungen

http://ruby-chemie.de/Vorlesung/Seminare/m+k_bs_II.pdf

http://ruby-chemie.de/Vorlesung/m+k_theorie.html

Caroline Röhr

Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Universität Freiburg

Sommersemester 2026

1. 1-dimensionaler Fall
   - Teilchen im Kasten, potentialfrei (Wdh.)
   - Teilchen im Kasten, mit periodischem Potential der Rümpfe
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

Literatur

- 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 Rümpfe
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 Rümpfe
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, 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

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

  - 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:

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

$\hbar = 1$; Masse: $m_e = 1 \mapsto$ Länge in Bohr (1 Bohr = 52.9 pm); E in Hartee ($\frac{1}{2}$ Ha = 1 Ryd = 13.6 eV)

Teilchen im Kasten, potentialfrei: Lösungen des Eigenwertproblems

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

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

- mit[1]

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

- folgt:

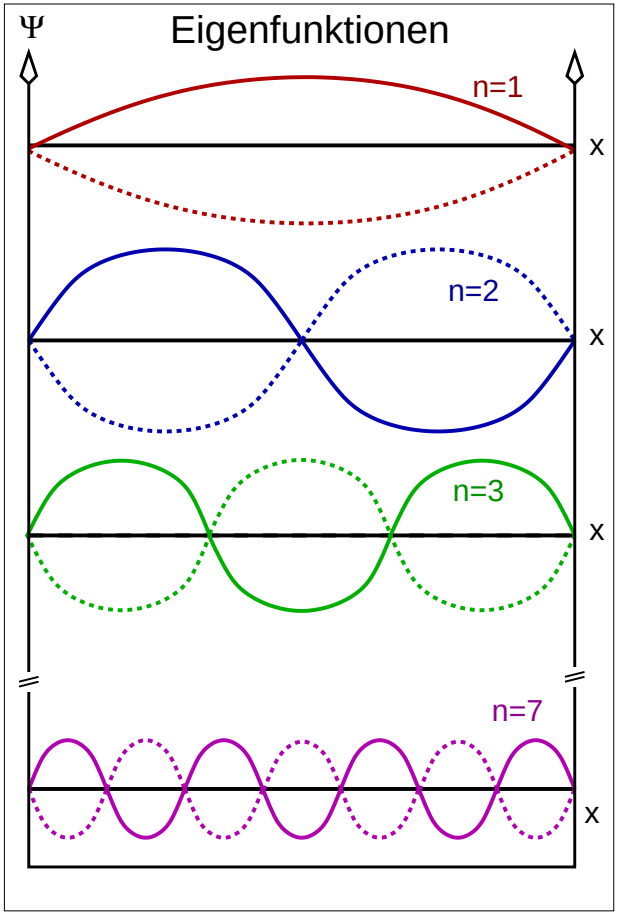
$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2 m_e} \xrightarrow[\text{Einheiten}]{\text{atomare}} E = \frac{1}{2} k^2$$

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

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

[1] mit $n \in \mathbb{N}$, also 1, 2, 3 etc.; [2]: PW = plane wave

Teilchen im Kasten, potentialfrei: graphische Darstellung der Lösungen



Eigenfunktionen

- stehende Wellen mit Quantenzahl n = Zahl der 'Bäuche', $n-1$ Knoten
- s.a.: Applet qm1d (Falstad)

Vergleich mit Wellengleichung/Bedeutung von k

- Vergleich der Lösung

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

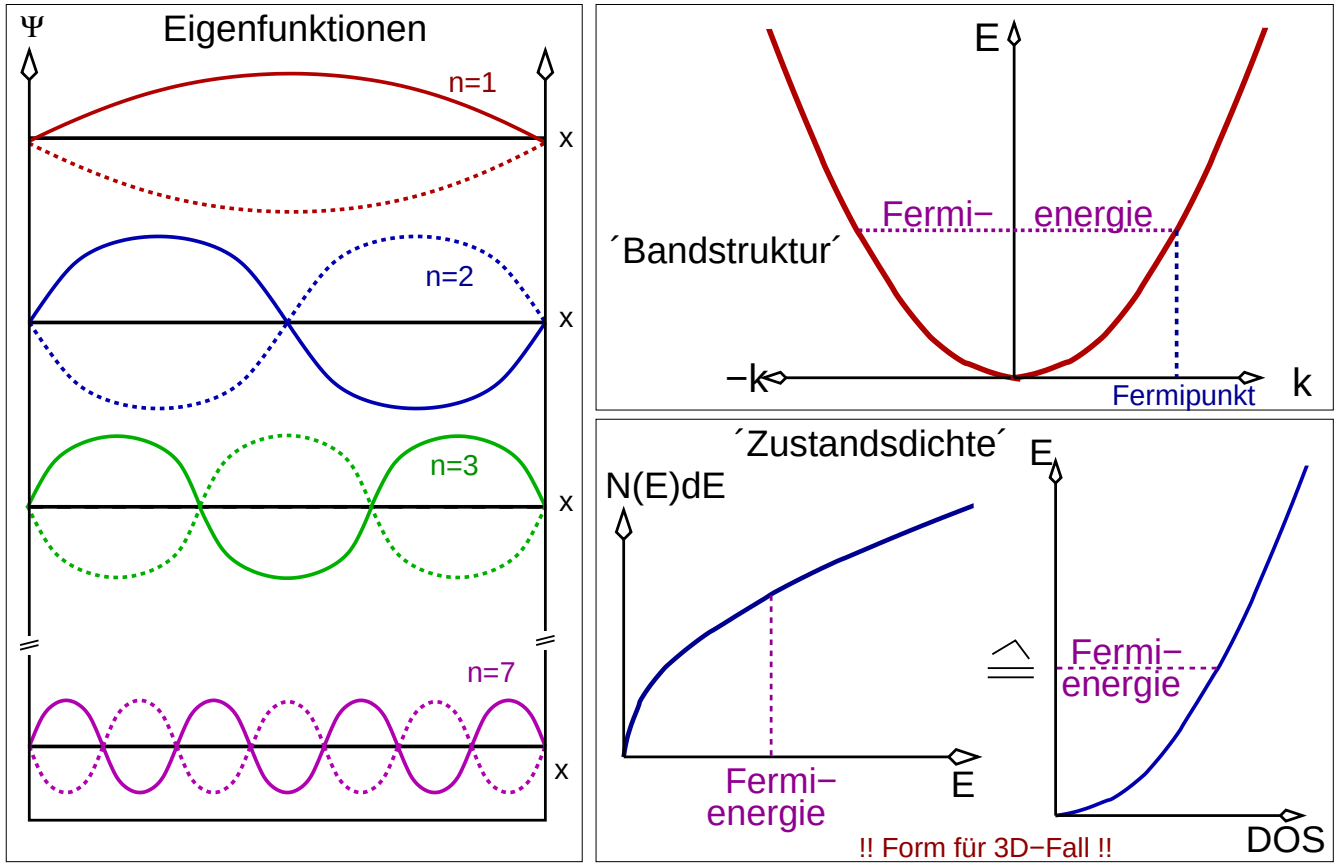
- mit der allgemeinen Wellengleichung

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

- 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

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

Energie-Eigenwerte (rechts)



E-Eigenwerte (rechts)

- Plot: $E \to k$ = 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

Fermi-Energie, Impuls und Wellenlängen der VE

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 $[\mathrm{cm}^{-3}]$	E_F [eV]	k $[\mathrm{m}^{-1}]$	λ [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	$1.62 \cdot 10^{10}$	$3.88 \cdot 10^{-10}$

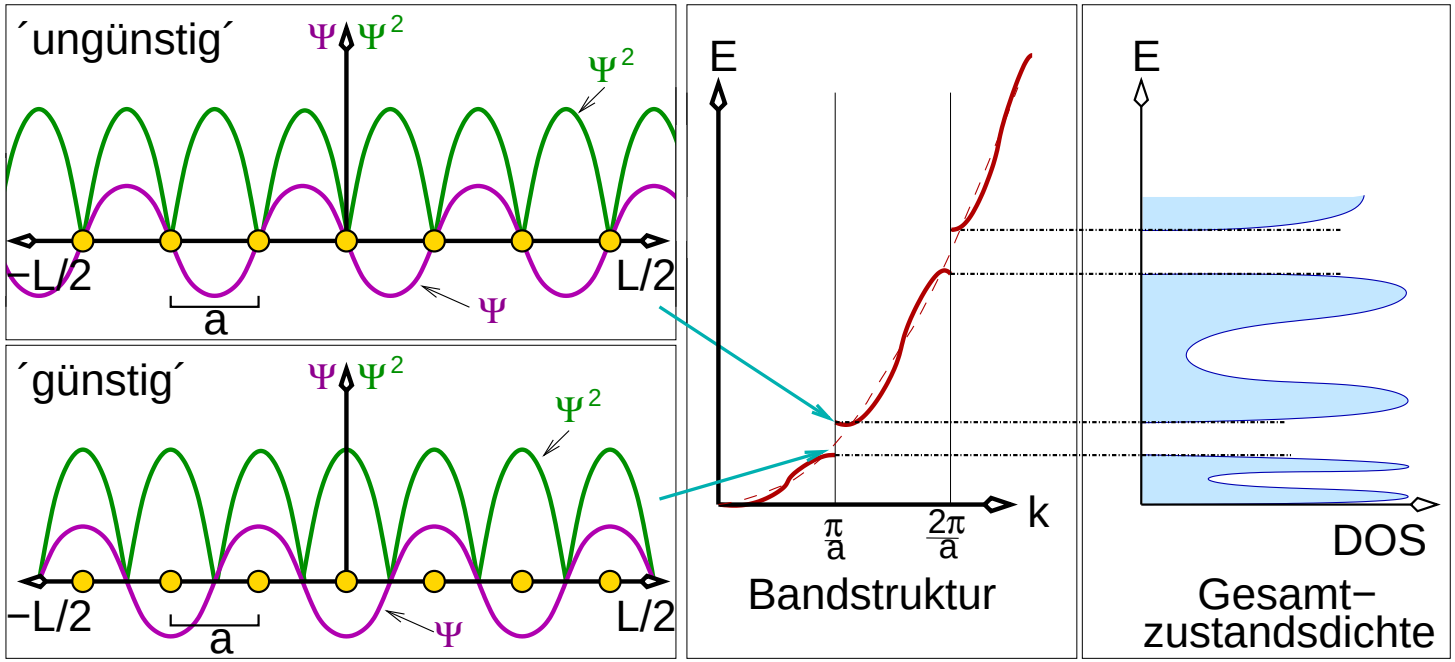
- E_F: 1.5 bis 15 eV
- $v \approx 1$ % der Lichtgeschwindigkeit c
- λ (de-Broglie-Wellenlänge) ≈ 100 pm $\approx$ Atomabstände
- $\mapsto$ Wechselwirkung mit Kern/Rumpf-Potentialen

Louis-Victor Pierre Raymond de Broglie (1892-1987)

1. 1-dimensionaler Fall
   - Teilchen im Kasten, potentialfrei (Wdh.)
   - Teilchen im Kasten, mit periodischem Potential der Rümpfe
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

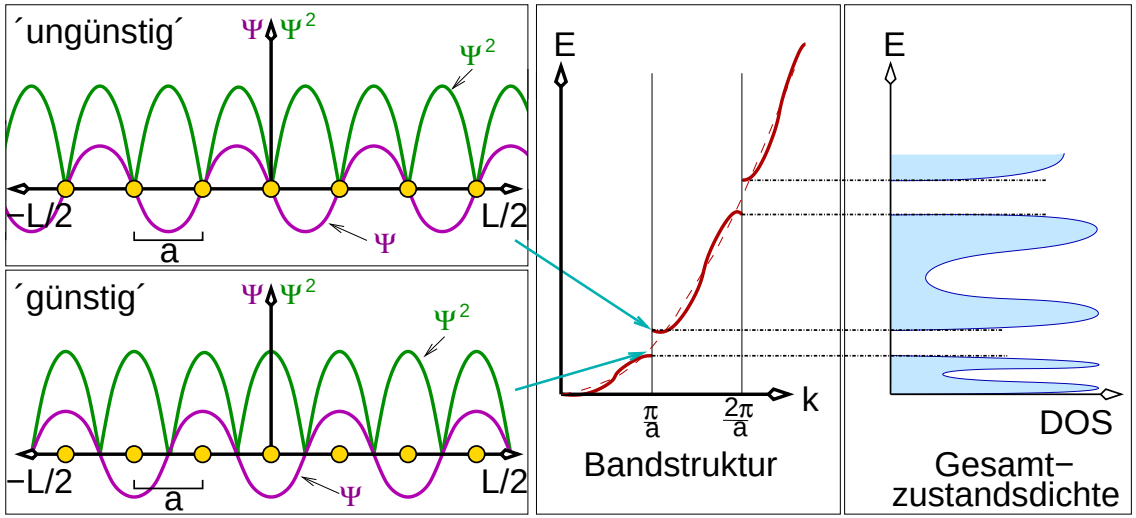
Teilchen im Kasten: mit periodischem Potential der Rümpfe

- $\lambda \approx$ 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: $n = 7$)



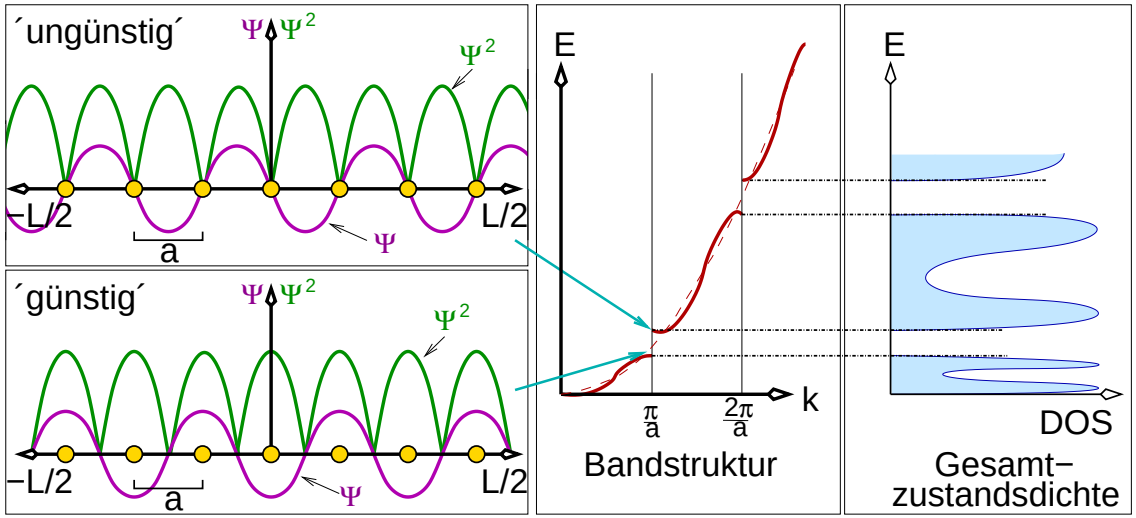
- $\psi^2 \propto$ Aufenthaltswahrscheinlichkeit für e^-
- bei $\lambda = 2a$ zwei Fälle unterscheidbar:
  1. unten: günstig (COULOMB, Kompensation der Ladung der Kerne durch e^-)
     $\mapsto$ E günstiger als im potentialfreien Fall
  2. oben: ungünstig $\mapsto$ E höher als im potentialfreien Fall

Teilchen im Kasten: mit periodischem Potential der Rümpfe



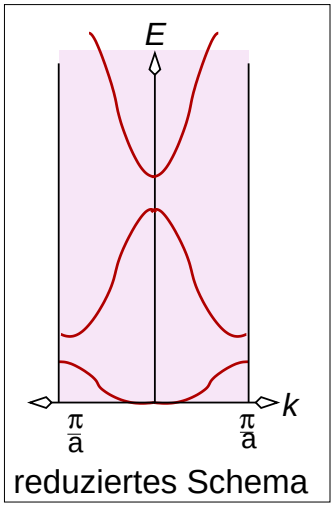
- Bandstruktur (Plot $E \to k$)
  - gestrichelt = potentialfreie Parabel
  - durch $\oplus$ Potentiale: Energie/Band-Lücken bei $\frac{\pi}{a}$, $\frac{2\pi}{a}$, ...

Teilchen im Kasten: mit periodischem Potential der Rümpfe

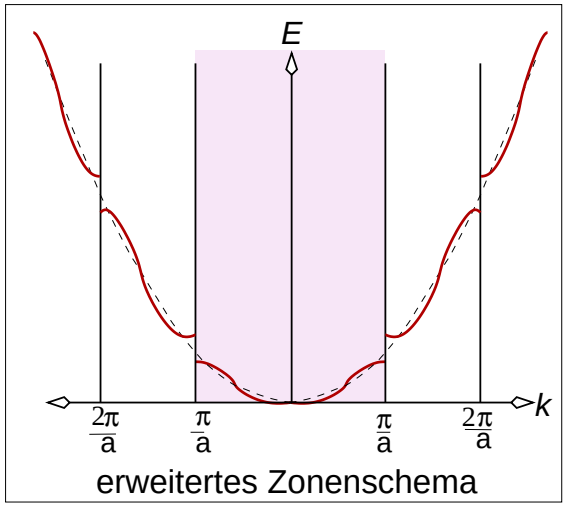


- Bandstruktur (Plot $E \to k$)
  - gestrichelt = potentialfreie Parabel
  - durch $\oplus$ Potentiale: Energie/Band-Lücken bei $\frac{\pi}{a}$, $\frac{2\pi}{a}$, ...
- Zahl der e^- bei $k = \frac{\pi}{a}$??
  - aus $k = \frac{\pi n}{L}$ folgt für die Zahl der Zustände bei k: $n = \frac{kL}{\pi}$
  - am reziproken Ort $k = \frac{\pi}{a}$ sind damit $n = \frac{\frac{\pi}{a} L}{\pi} = \frac{L}{a}$ 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 $e^- \mapsto 2e^-$/AO

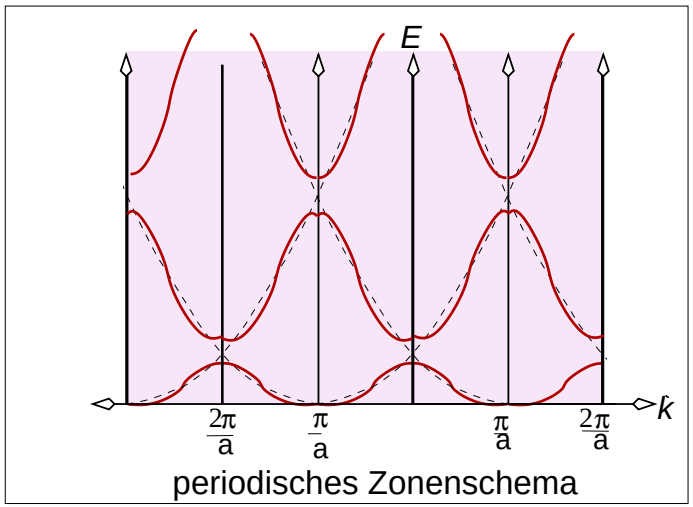
Darstellungen der Bandstruktur



reduziertes Schema



erweitertes Zonenschema



periodisches Zonenschema

- s.a. Applet 1D-Kristall (Falstad)

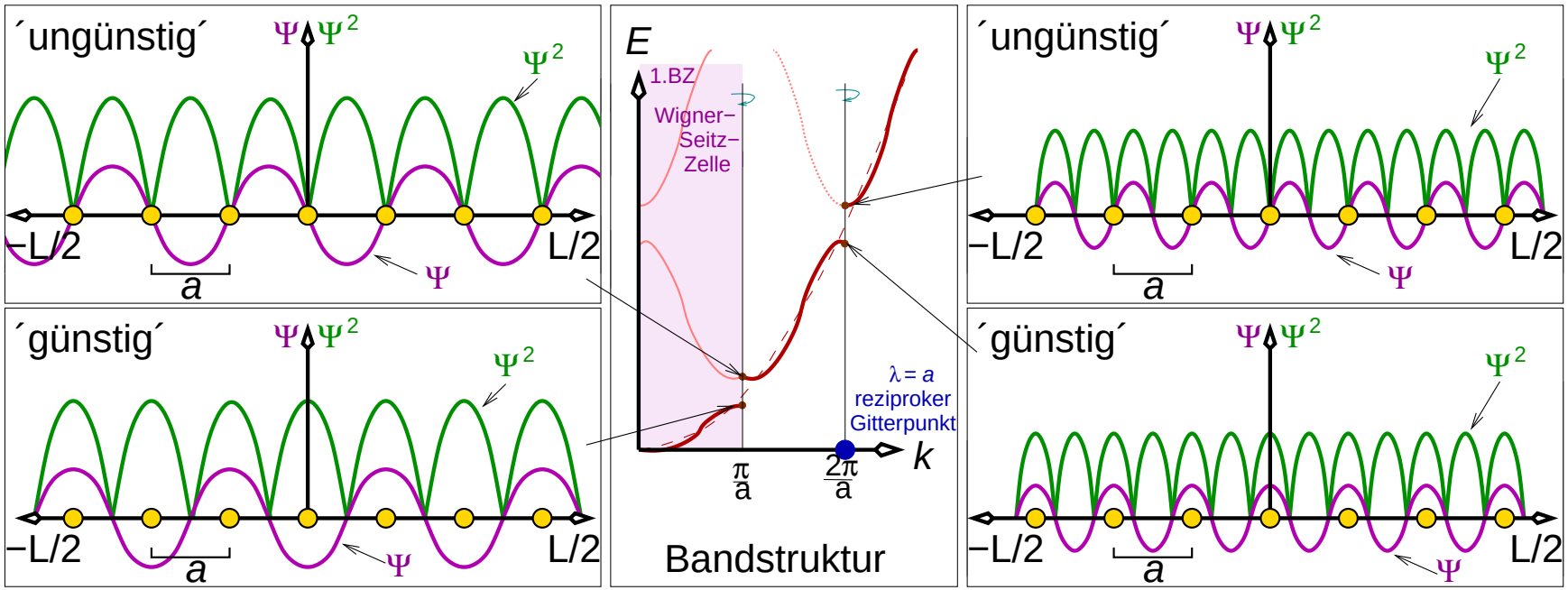
- erweitertes Zonenschema
  - direkte Auftragung von E gegen k
- reduziertes Schema
  - in kleinste Einheit im reziproken Raum zurückgefaltet
    $\mapsto$ 1. Brillouin-Zone (BZ)
    = Wigner-Seitz-Zelle (s.u.)
  - jedes Band = 2 e^-/EZ

Léon Nicolas Brillouin (1889-1969)[1]

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

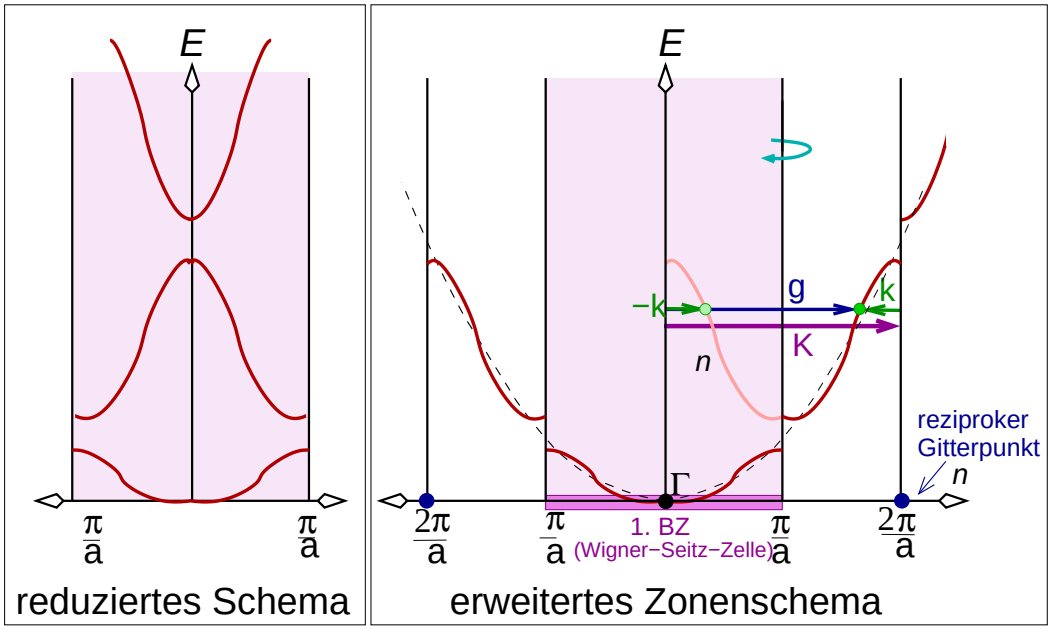
[1] Physics History Network, https://history.aip.org

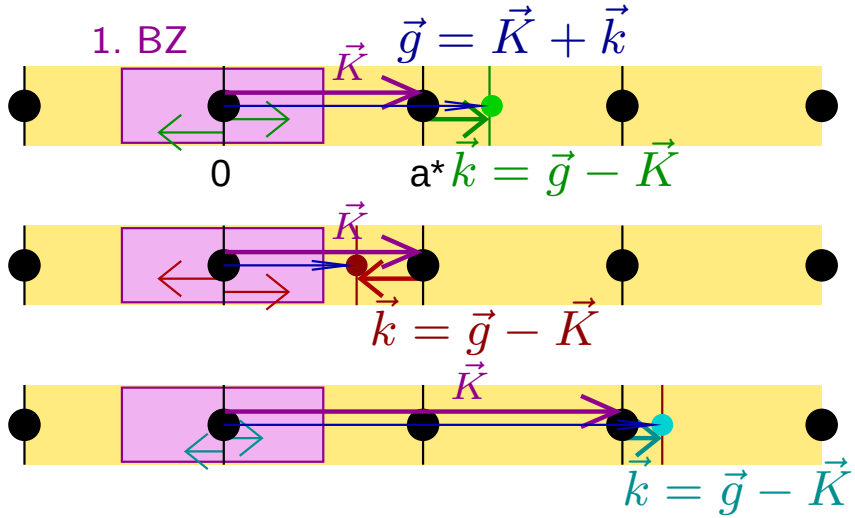
Faltung, reziproke Gitterpunkte, 1. Brillouin-Zone



- reziproke Gitterpunkte
  - bei $k = \frac{2\pi}{a}$ ist $\lambda = a \mapsto$ reziproker Gitterpunkt
  - allgemein: an reziproken Gitterpunkten hat ψ 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^-/Atom)
  - allgemein an der Mittelsenkrechten zwischen Γ und einem reziproken Gitterpunkt
  - $\mapsto$ 1. BZ = Wigner-Seitz-Zelle des reziproken Gitters (s.u. für 2D und 3D)

Mathematisches zum 'Zurückfalten' (in 1D)



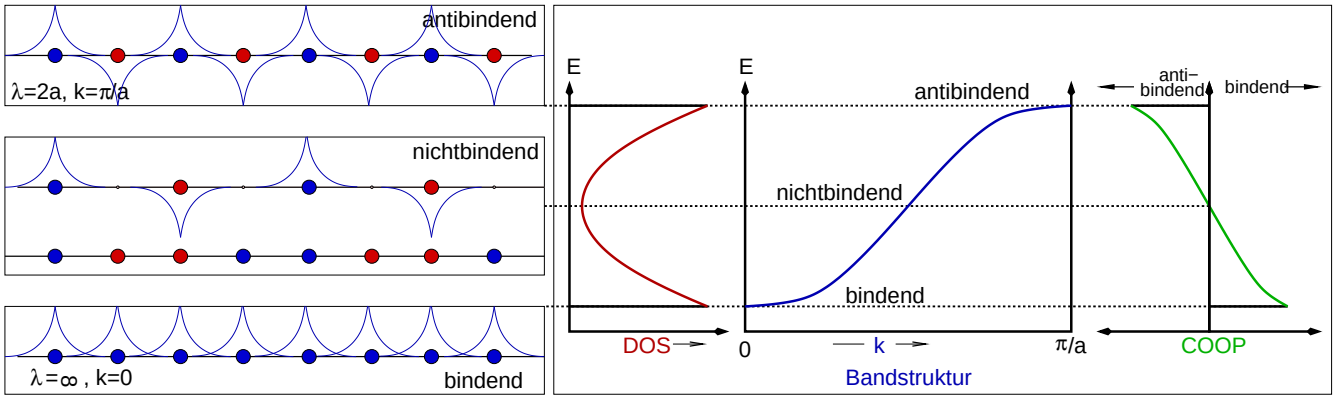


- Definition eines reziproken Gitters mit Gittervektoren $\vec{K}$
  (1D: reziproke Linie mit Gitterpunkten alle $\frac{2\pi}{a}$)
- jeder beliebige reziproke Vektor $\vec{g}$ wird ausgedrückt als:

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

- 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)

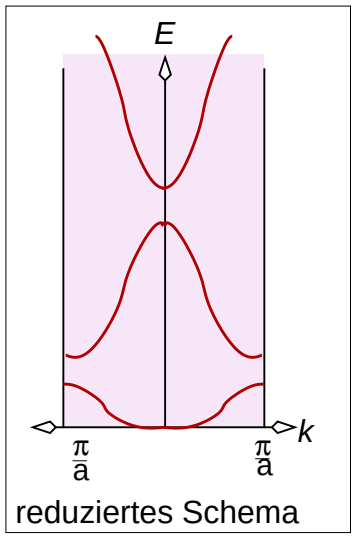


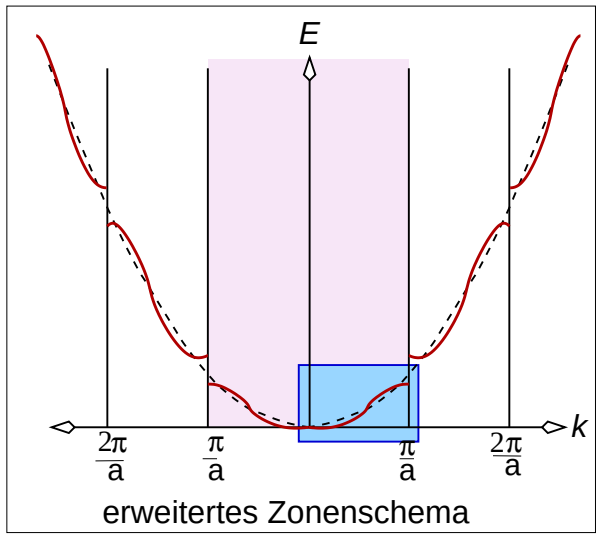
- LCAO-Lösung ⇑ (nach HÜCKEL), nur für 2 e^-/Atom (LC nur von 1s-AO)

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

- mit:
  - α: 'COULOMB'-Integral
  - β 'Austausch'-Integral
  - a: Atomabstand
- d.h. $E \sim \cos k$, für $0 \leq k \leq +\frac{\pi}{a}$

- NFE-Lösung ⇓ (für alle e^-)





1. 1-dimensionaler Fall
   - Teilchen im Kasten, potentialfrei (Wdh.)
   - Teilchen im Kasten, mit periodischem Potential der Rümpfe
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 Rümpfe
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

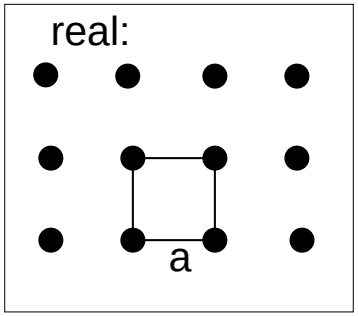
Allgemeines für 2D

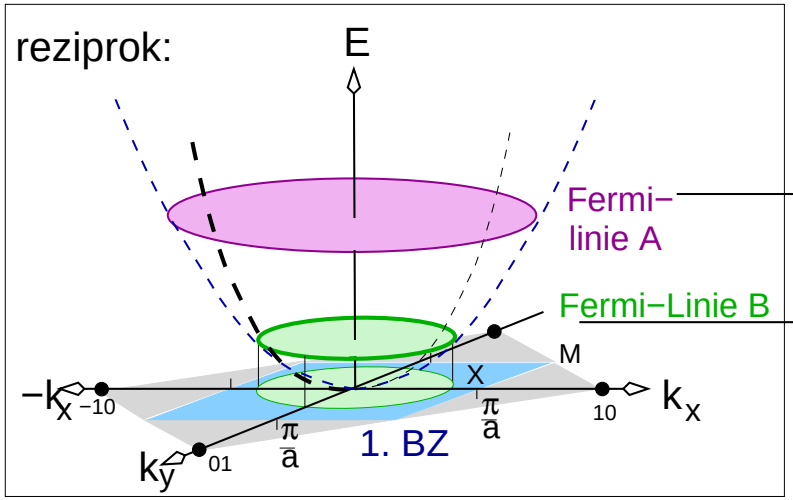
- $E = \mathrm{f}(k_x \text{ und } k_y)$, d.h. 2 Quantenzahlen
- $\vec{k} = \vec{g}$ spannt reziproke Fläche auf
- $E = f(k)$ noch in 3D darstellbar
- maximales E im k-Raum: FERMI-Linie (potentialfrei: Kreis)
- $\vec{k}$ ist Vektor $\mapsto$ Konstruktion reziproker Gitter
- 'Falten' analog 1D-Fall: $\vec{g}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

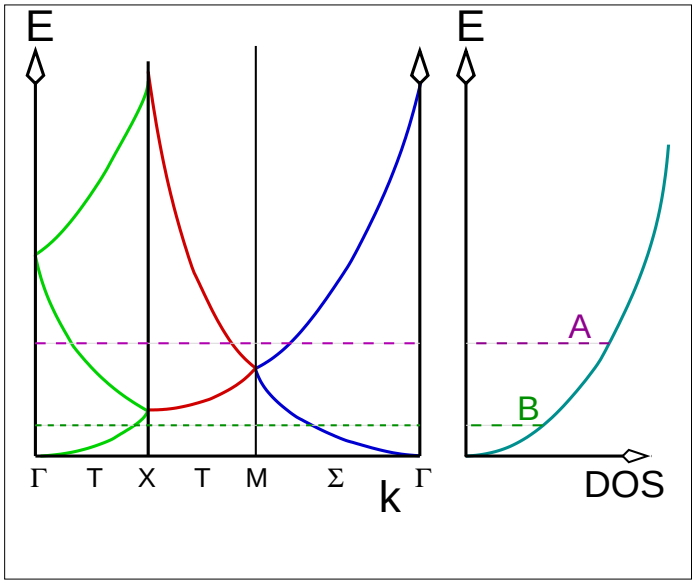
Applet stehende Wellen in 2D

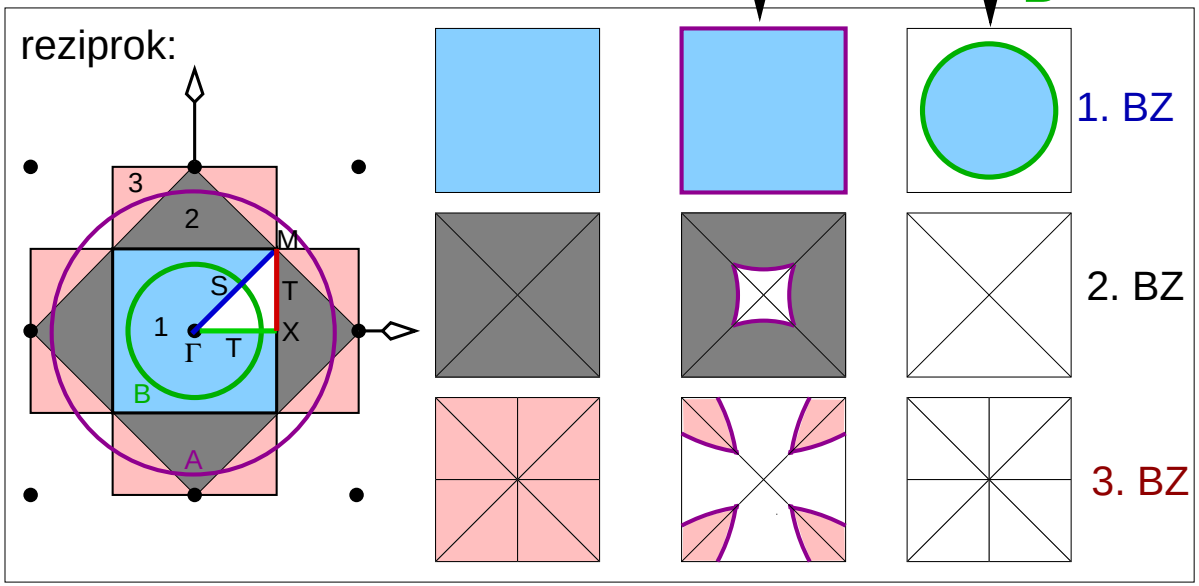
1. 1-dimensionaler Fall
   - Teilchen im Kasten, potentialfrei (Wdh.)
   - Teilchen im Kasten, mit periodischem Potential der Rümpfe
2. 2-dimensionaler Fall
   - Allgemeines
   - Beispiel: Squarium
   - Reziprokes Gitter, k-Flächen/-Raum, BZ
3. 3-dimensionaler Fall, einfache Metalle
   - Allgemeines
   - Bandstrukturen
   - Fermi-Flächen
   - Zustandsdichten
4. Zusammenfassung

Squarium: Quadratische Anordnung von Kernen





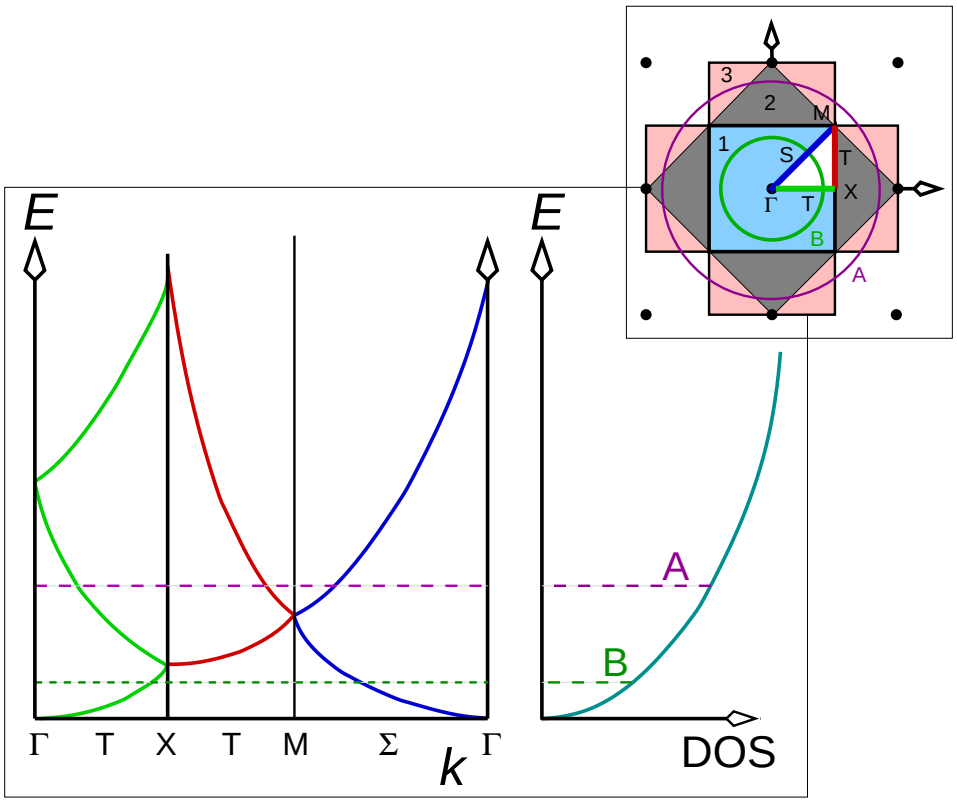




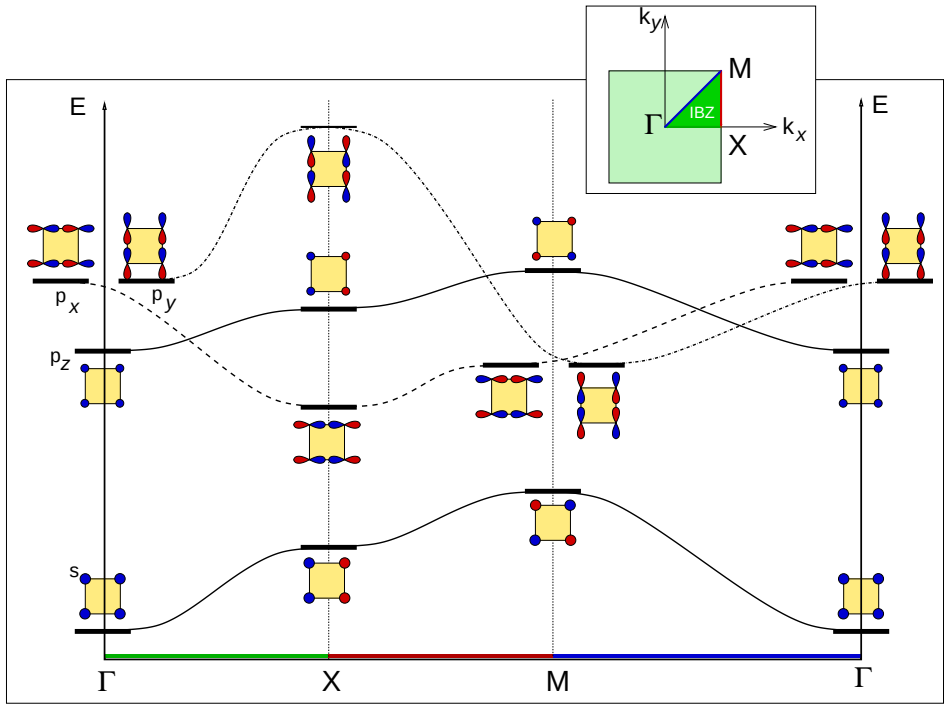
Applet 2D-Kristall und ein C-Zeiten-Erklärfilmchen

NFE/LCAO-Vergleich

- NFE-Lösung ⇓

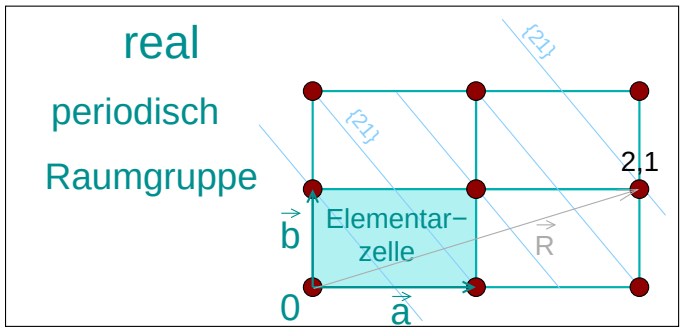


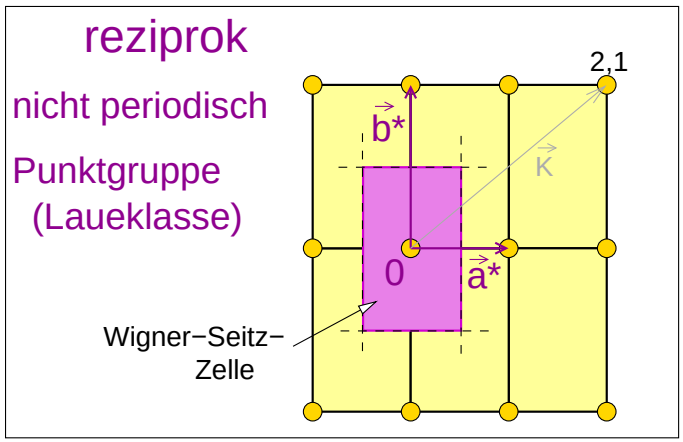
- LCAO-Lösung ⇓



1. 1-dimensionaler Fall
   - Teilchen im Kasten, potentialfrei (Wdh.)
   - Teilchen im Kasten, mit periodischem Potential der Rümpfe
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

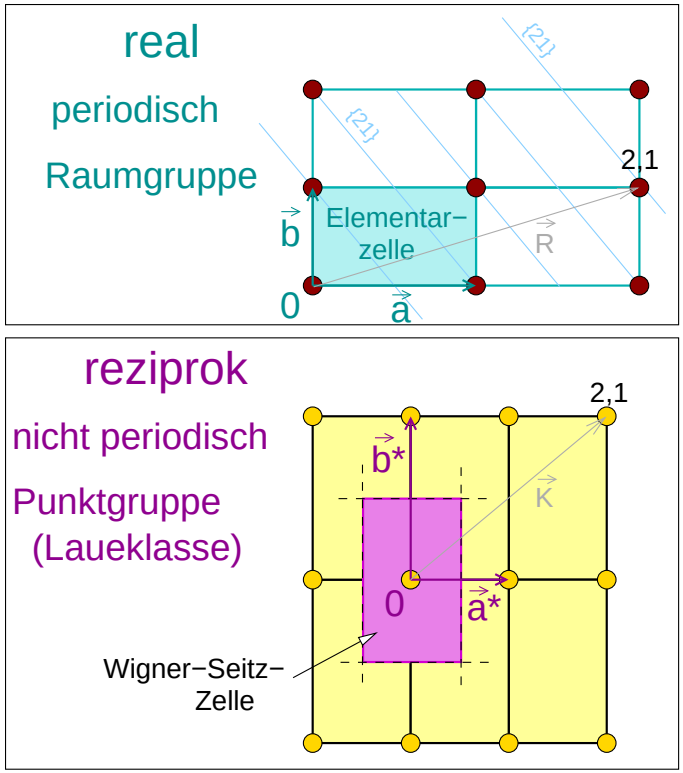
Definition(en) reziprokes Gitter





- 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)
  - $\psi_{\vec{K}}(\vec{r}) = \psi_0 e^{i\vec{K}\vec{r}} = \psi_0 e^{i\vec{K}(\vec{r}+\vec{R})} = \psi_0 e^{i\vec{K}\vec{r}} \underbrace{e^{i\vec{K}\vec{R}}}_{=1!}$

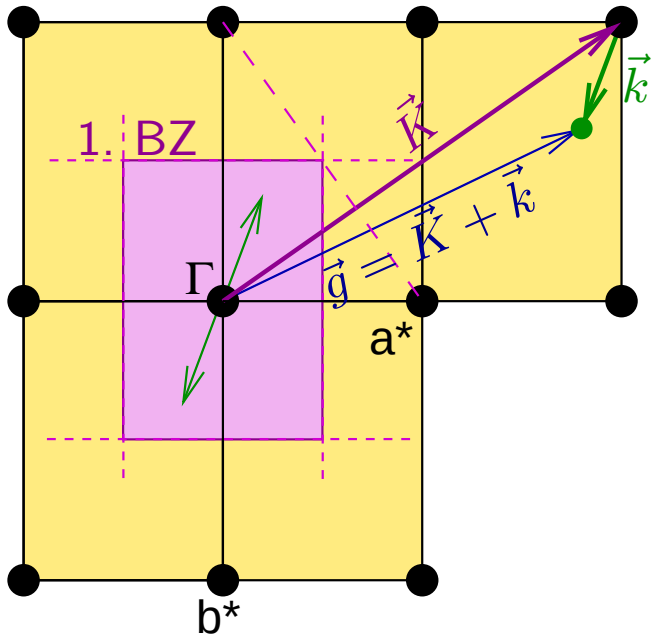
weitere Eigenschaften des reziproken Gitters



- punktsymmetrisch (Laueklasse)
- Ursprung im Zentrum des reziproken Gitters (Γ-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 Γ und nächsten $\vec{K}$



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

Reziprokes Gitter, BZ, etc.: Übung am 2D-Beispiel Graphit

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 Γ nach M.

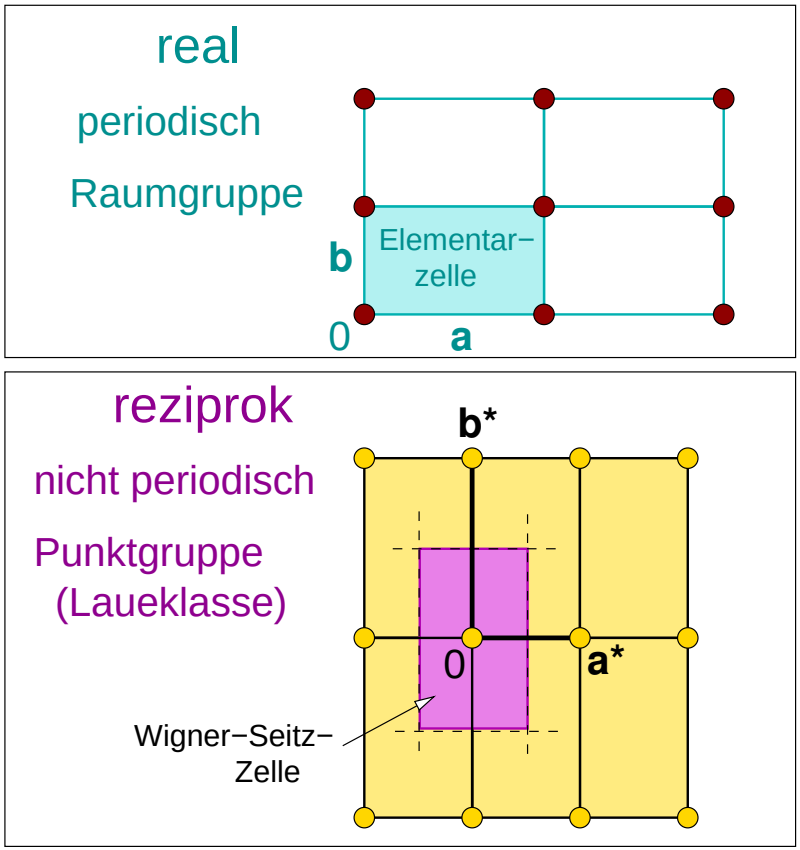
Übung: 2D-Beispiel Graphit

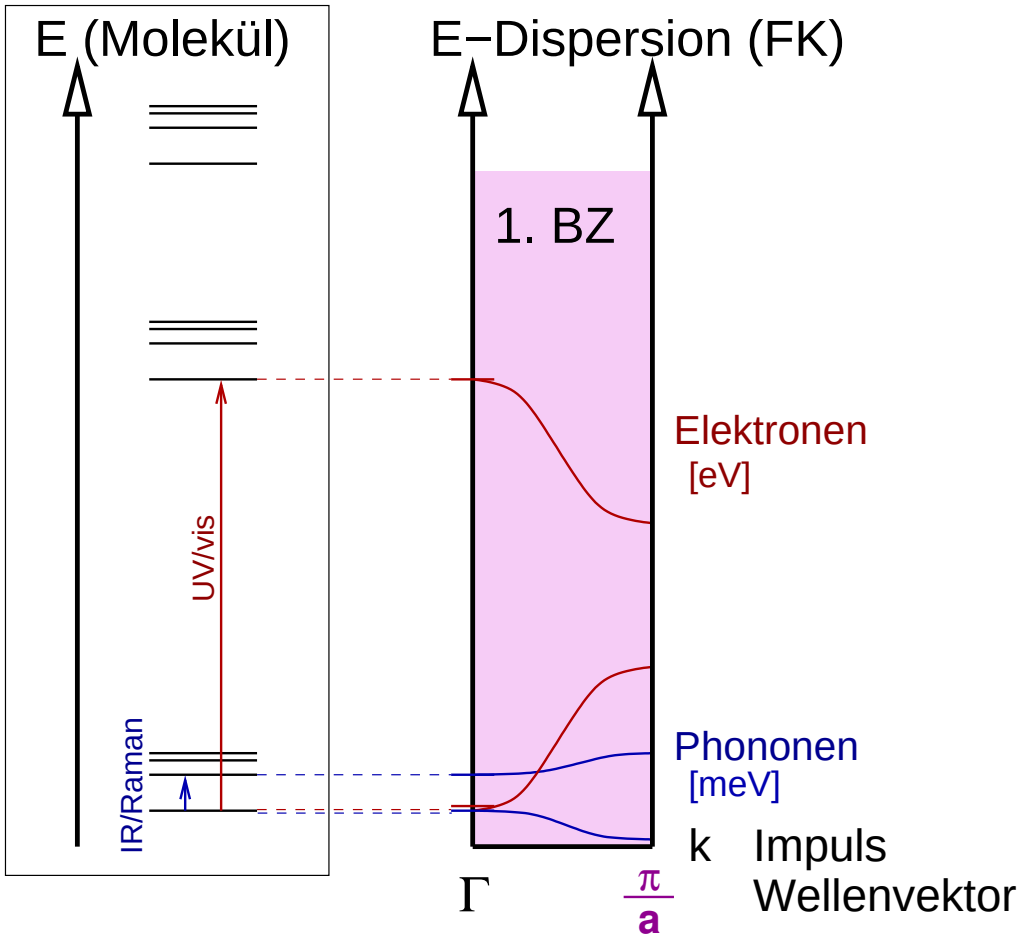
Bedeutung von $\vec{k}\vec{r}$ als Phase bei Streuprozessen

- Elektronische Strukturen: e^- (E: [eV])
  - LCAO (Bloch-Summen): $\psi = \sum_j \phi_j e^{i\vec{k}n\vec{a}}$
  - mit: $\vec{k} = \frac{2\pi}{\vec{a}}$
    - $\vec{k} = 0$: MO-Schema (M:[1] ΔE aus UV/vis- oder UPS/XPS-Spektroskopie)
    - $\vec{k}$ beliebig: Bandstruktur $E(\vec{k})$ (M: ΔE 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: ΔE: IR/Raman-Spektroskopie)
    - $\vec{q}$ beliebig: Phononendispersion $E(\vec{q})$ (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
  - $F_{\vec{h}} = \sum_{j=1}^{N} f_j e^{2\pi i(\vec{h}\vec{x_j})} = \int \rho_{\vec{x}} e^{2\pi i\vec{h}\vec{x}} dV$

[1] Methode zur experimentellen Bestimmung/Messung

Reziprokes Gitter und Eigenwertprobleme mit/ohne Translation



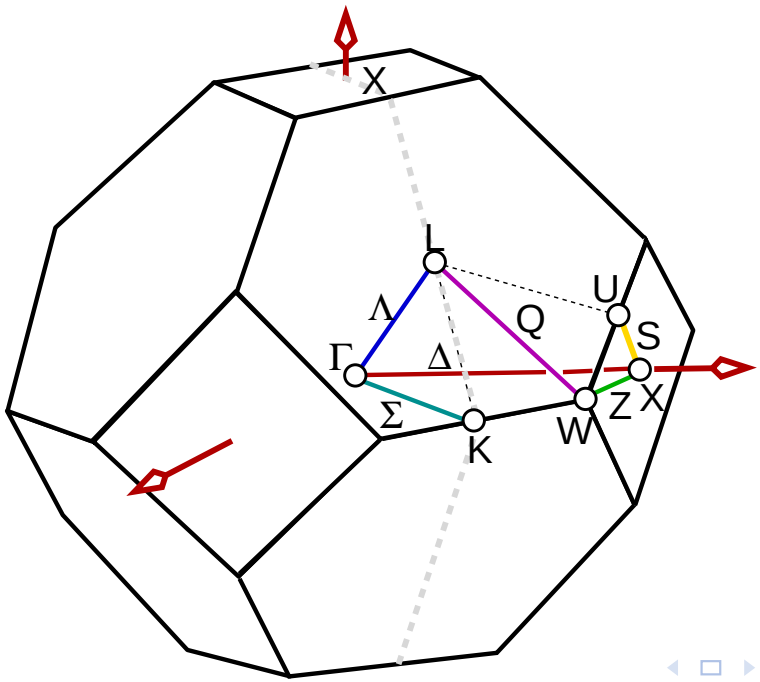


1. 1-dimensionaler Fall
   - Teilchen im Kasten, potentialfrei (Wdh.)
   - Teilchen im Kasten, mit periodischem Potential der Rümpfe
2. 2-dimensionaler Fall
   - Allgemeines
   - Beispiel: Squarium
   - Reziprokes Gitter, k-Flächen/-Raum, BZ
3. 3-dimensionaler Fall, einfache Metalle
   - Allgemeines
   - Bandstrukturen
   - FERMI-Flächen
   - Zustandsdichten
4. Zusammenfassung

1. 1-dimensionaler Fall
   - Teilchen im Kasten, potentialfrei (Wdh.)
   - Teilchen im Kasten, mit periodischem Potential der Rümpfe
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

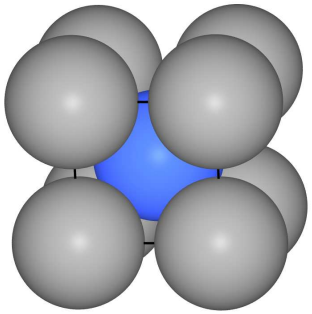
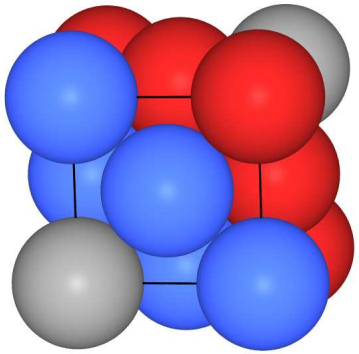
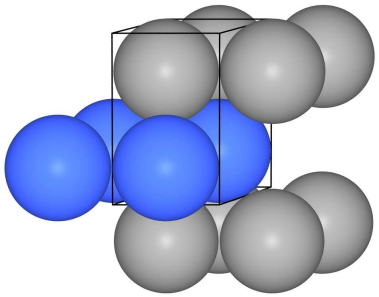
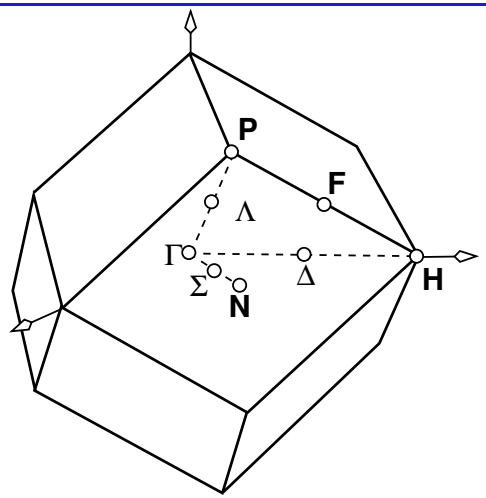
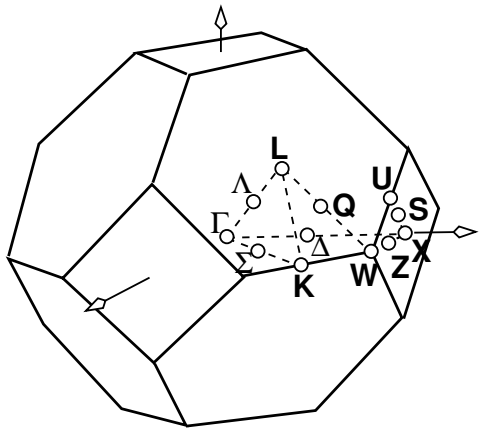
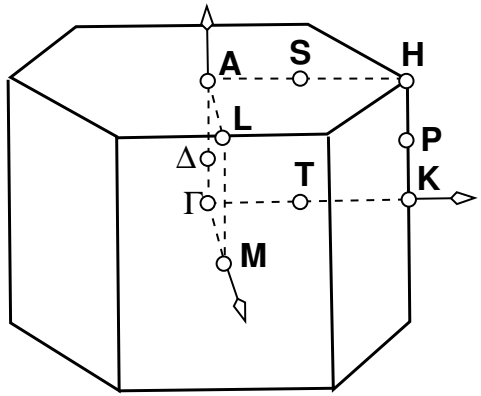
Allgemeines

- $\vec{k}$: 3 Komponenten $\mapsto$ Vektoren im k-Raum mit Endpunkten $k_{x,y,z}$
- Plot $E \to \vec{g}$ 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 Crystallograhic Server
- !! eigene Benennungen im Umlauf
- Beispiel: 1. BZ des f.c.c.-Gitters



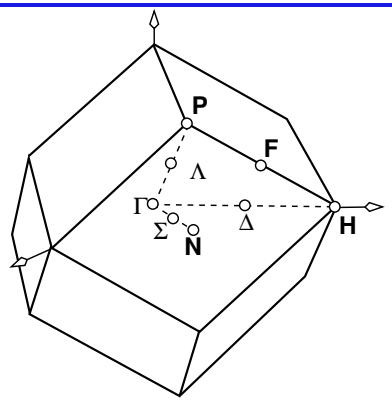
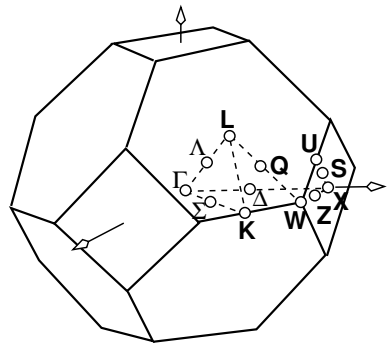
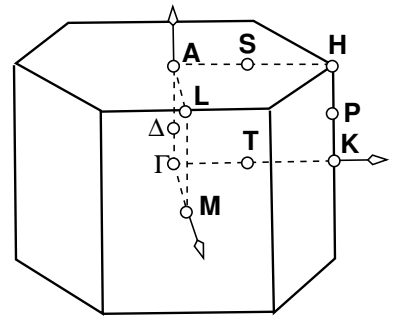
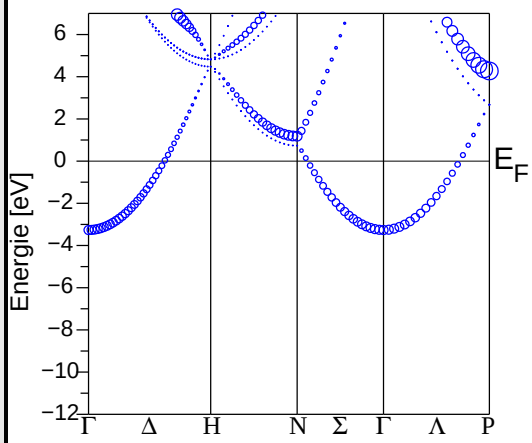
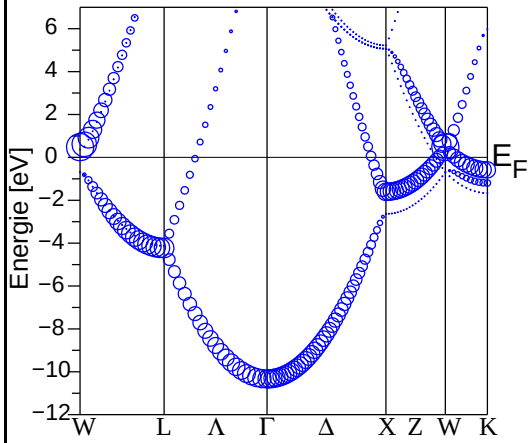
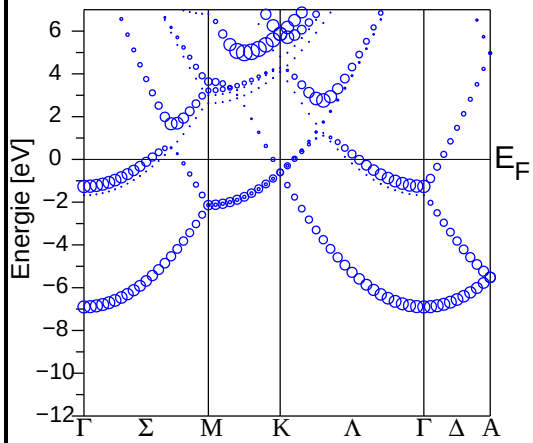
1. 1-dimensionaler Fall
   - Teilchen im Kasten, potentialfrei (Wdh.)
   - Teilchen im Kasten, mit periodischem Potential der Rümpfe
2. 2-dimensionaler Fall
   - Allgemeines
   - Beispiel: Squarium
   - Reziprokes Gitter, k-Flächen/-Raum, BZ
3. 3-dimensionaler Fall, einfache Metalle
   - Allgemeines
   - 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	 Rhombendodekaeder	 gekapptes Oktaeder	 hexagonales Prisma

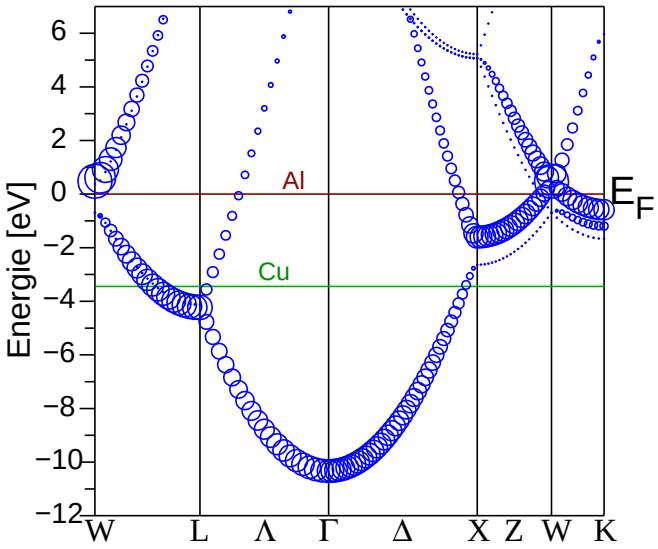
alle BZ parkettieren den (reziproken) Raum

Bandstrukturen für Metalle der drei Basis-Strukturen

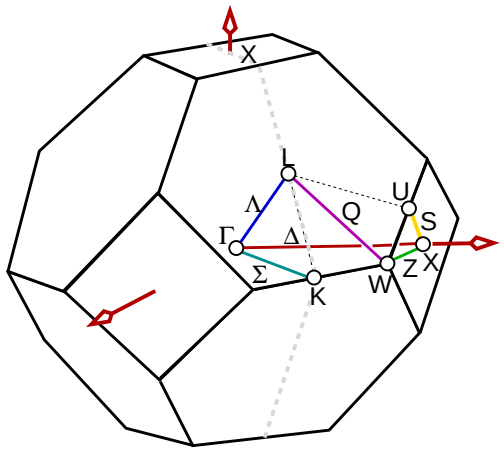
	b.c.c.	f.c.c.	h.c.p.
Name	W-Typ, A2	Cu-Typ, A1	Mg-Typ, A3
1. BZ			
Beispiel	Na	Al	Mg
Band-struktur			
Atome/pEZ	1 (1 v.e./EZ)	1 (3 v.e./EZ)	2 (4 v.e./EZ)

s-FAT-Band-Darstellung (FP-LAPW, PBE-GGA, Programm WIEN2K, 50000 k-Punkte)

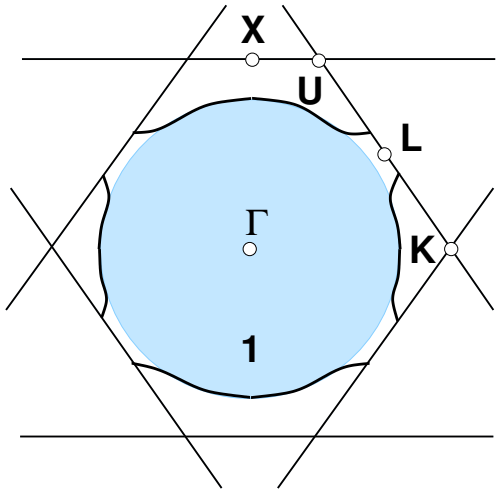
f.c.c.: Vergleich von Cu (1 v.e.) und Al (3 v.e.)



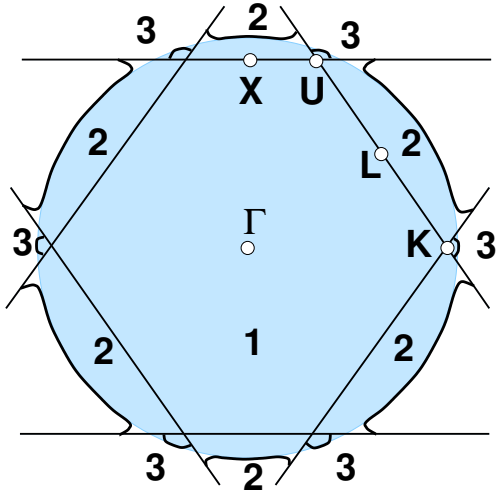
Al (+ E_F von Cu)



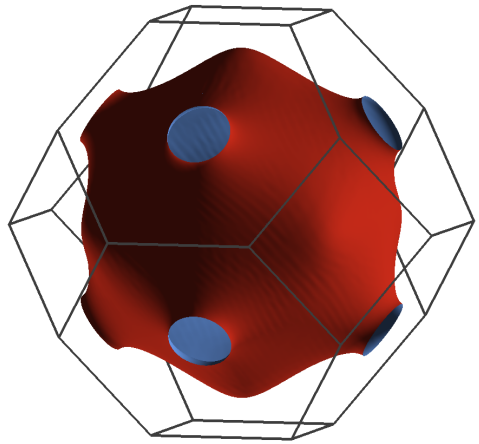
Brillouin-Zone



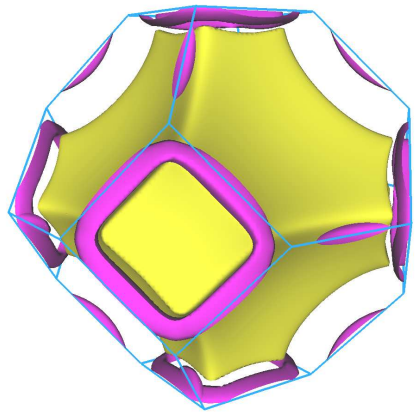
Kupfer: 1 v.e.



Aluminium: 3 v.e.



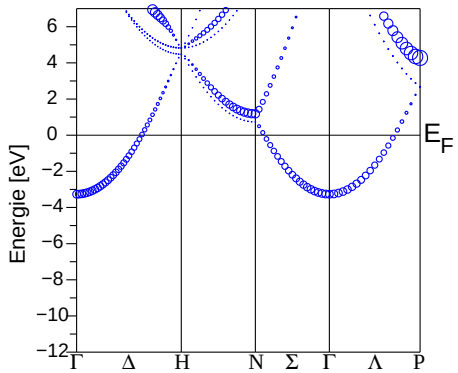
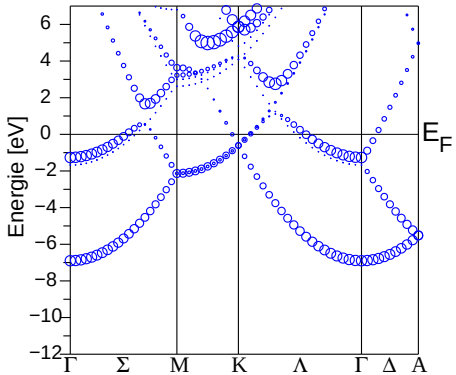
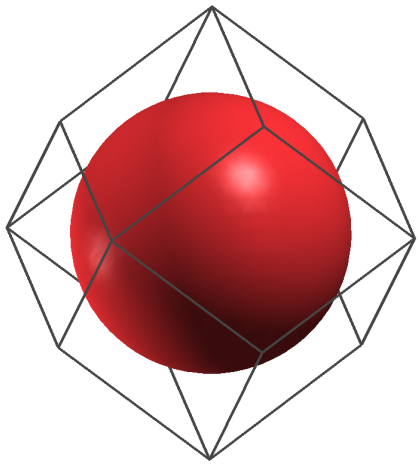
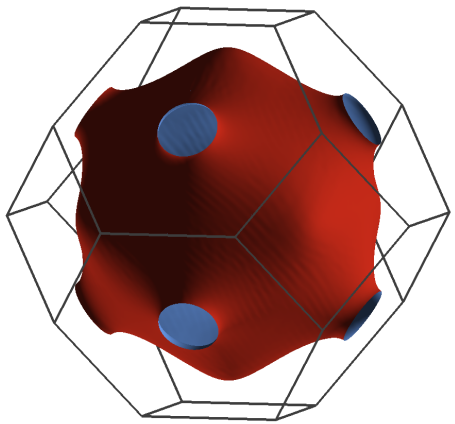
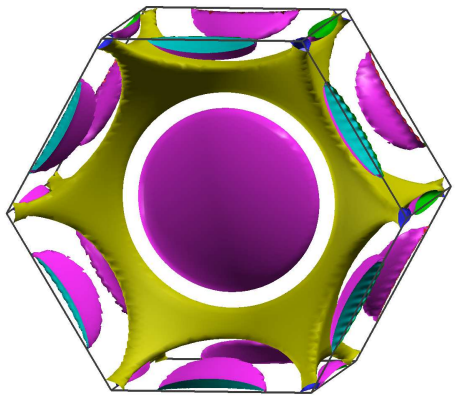
- Cu (vrml)



- Al, 2. Band (vrml)
- Al, 3. Band (vrml)

1. 1-dimensionaler Fall
   - Teilchen im Kasten, potentialfrei (Wdh.)
   - Teilchen im Kasten, mit periodischem Potential der Rümpfe
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
Band-struktur			
Fermi-Fläche			 gelb/violett 2./3. Band
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 Rümpfe
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 $V^* = \frac{4}{3}\pi k^3$:

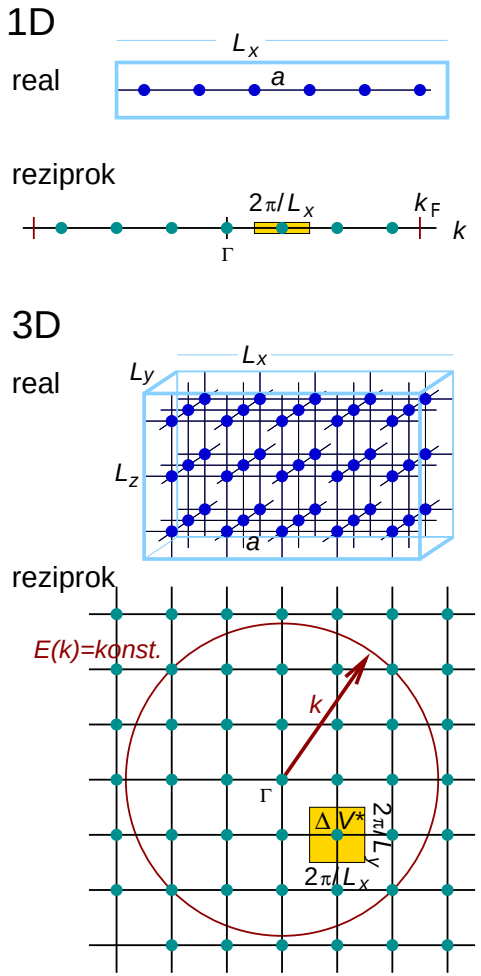
$$N = 2\frac{V^*}{\Delta V^*} = 2\frac{\frac{4}{3}\pi k^3}{(\frac{2\pi}{L})^3} = \frac{V}{3\pi^2}k^3 \text{ und damit } k = \left(\frac{3\pi^2 N}{V}\right)^{1/3}$$

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

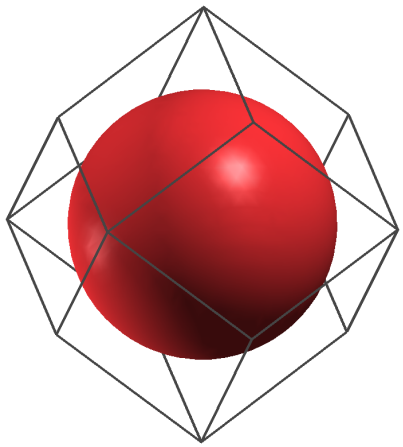
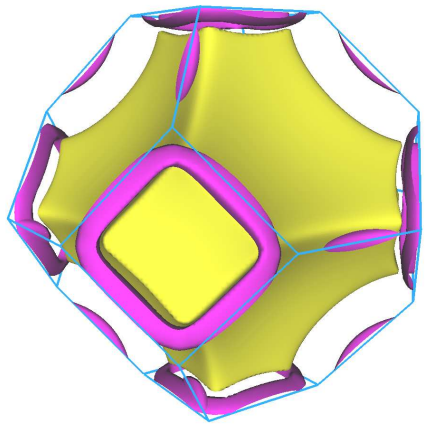
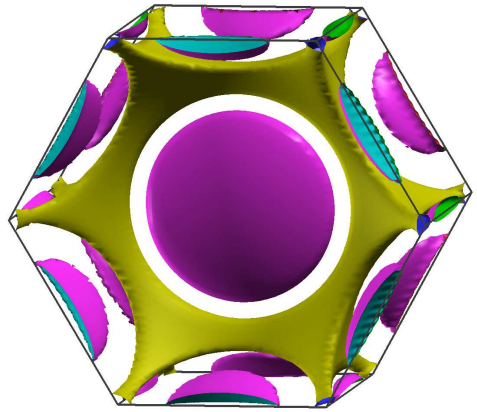
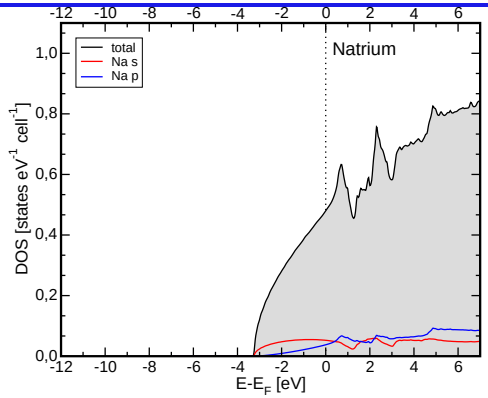
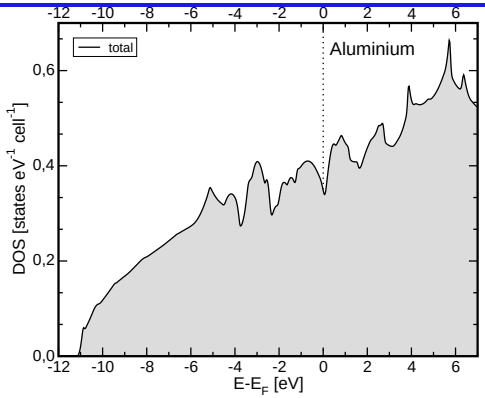
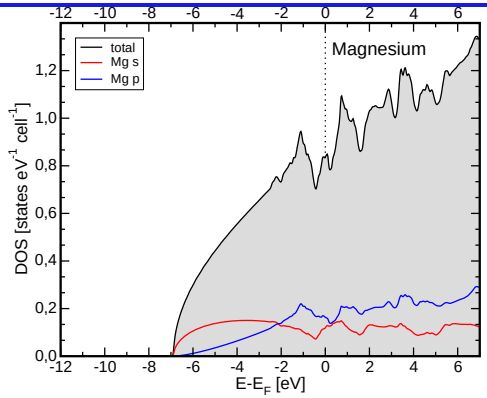
$$E = \frac{\hbar^2}{2m_e}\left(\frac{3\pi^2 N}{V}\right)^{2/3} \text{ und damit } N = \frac{V}{3\pi^2}\left(\frac{2m_e E}{\hbar^2}\right)^{3/2}$$

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

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

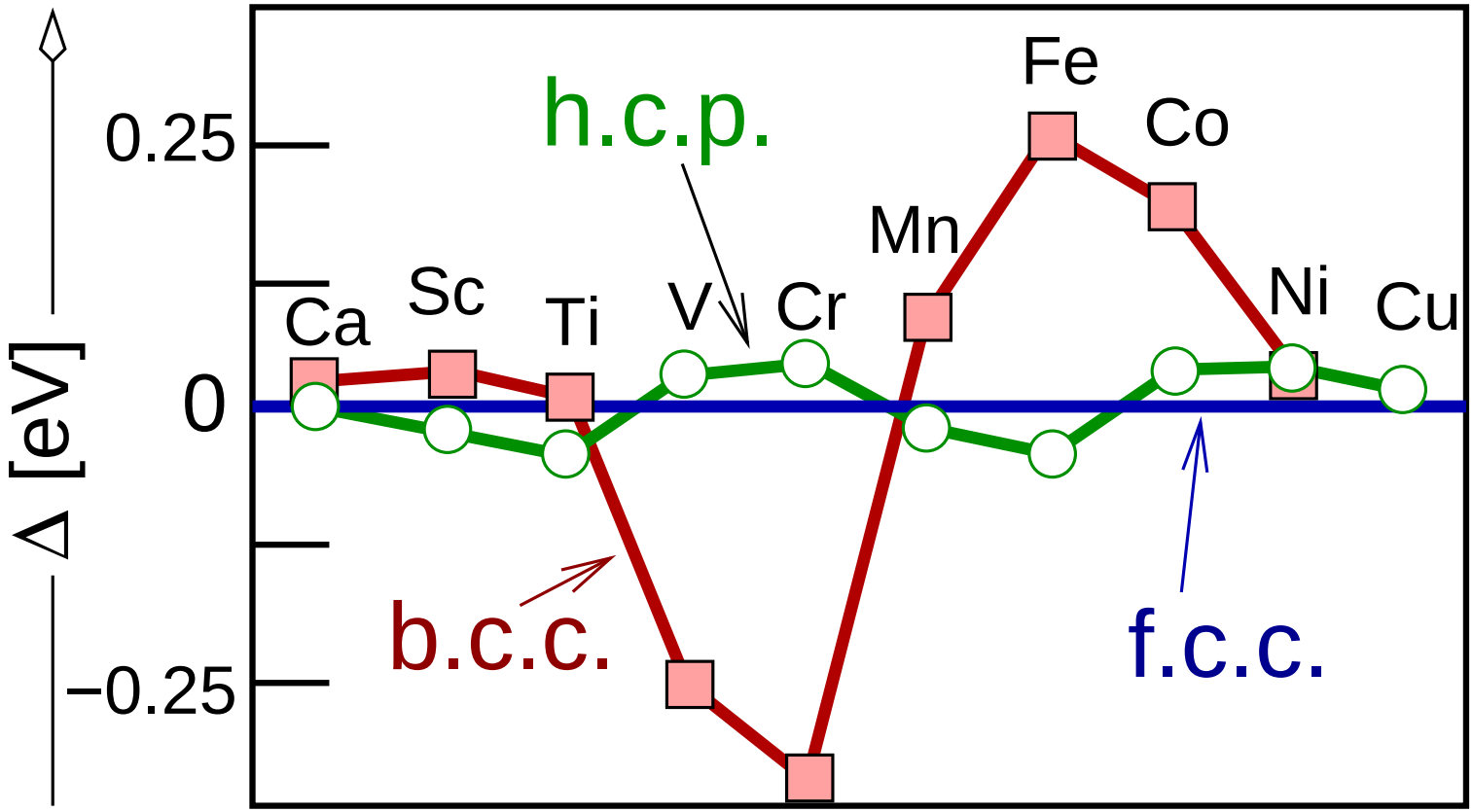


DOS für Metalle der drei Basis-Strukturen

	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			

(FP-LAPW, PBE-GGA, Programm Wien2k, 50000 k-Punkte)

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 Rümpfe
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

Zusammenfassung

- NFE-Ansatz = Teilchen im Kasten $\mapsto$ ψ_k = PW
- k als Quantenzahl, Wellenzahlvektor, Impuls
- E-Änderungen bei periodischen Potentialen an den Stellen $\frac{\pi}{a}$, $\frac{2\pi}{a}$, ...
- 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)