

Untersuchung der  
elektronischen Eigenschaften  
metallischer Festkörper

Staatsexamensarbeit

vorgelegt von  
Claudia Lehmann  
geboren in Leipzig

Lehramt Gymnasium Mathematik und Physik  
Matrikelnummer 2171188

Institut für Theoretische Physik  
**Technische Universität Dresden**

12. Mai 1997

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>5</b>
<b>2</b>	<b>Freie Elektronen</b>	<b>6</b>
2.1	FERMI-Gas . . . . .	6
2.2	FERMI-Energie und FERMI-Fläche . . . . .	8
<b>3</b>	<b>Methode der starken Bindung (tight-binding)</b>	<b>11</b>
3.1	Einführung . . . . .	11
3.2	Ansatz für die tight-binding-Methode . . . . .	11
3.2.1	Ein Atom . . . . .	12
3.2.2	Zwei Atome . . . . .	12
3.3	Bandstruktur . . . . .	15
3.4	Beispiel einer Bandstruktur-Rechnung (einfach kubisches Gitter) . . . . .	20
3.4.1	Energiedispersion . . . . .	20
3.4.2	Verlauf der Wellenfunktion . . . . .	23
3.4.3	Darstellung für den zweidimensionalen Fall . . . . .	25
3.5	FERMI-Fläche . . . . .	28
3.5.1	Allgemeines . . . . .	28
3.5.2	Beispiel einer Berechnung von Isoenergieflächen . . . . .	28
3.5.3	Entstehung von Energielücken . . . . .	32
3.6	FERMI-Geschwindigkeit . . . . .	37
3.7	Charakter der Wellenfunktion . . . . .	37
3.7.1	Einleitung . . . . .	37
3.7.2	Betrachtungen für Metalle . . . . .	39
<b>4</b>	<b>LCAO-Methode</b>	<b>41</b>
<b>5</b>	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>44</b>

# 1 Einleitung

Das makroskopische Verständnis der Eigenschaften fester Körper ist eine Frage, der sich die Physiker schon seit einem Jahrhundert widmen. Ausgangspunkt waren dabei sehr einfache Konzepte, wie das Modell freier Elektronen, die Halbleiter oder Isolatoren in sehr pauschaler Weise beschreiben und nicht in der Lage sind, spezifische Unterschiede in den makroskopischen physikalischen Eigenschaften zu verstehen.

Neben der Verfeinerung der Modelle sind fernerhin die sogenannten „ab-initio“ Verfahren in der Atom- und Festkörperphysik entstanden. Dabei wird das quantenmechanische Vielteilchenproblem auf ein effektives Einteilchenproblem abgebildet, welches dann im wesentlichen parameterfrei gelöst werden kann. Als Lösung ergibt sich die sogenannte elektronische Struktur des betrachteten Festkörpers, die jetzt sehr spezifisch Gemeinsamkeiten und Unterschiede widerspiegelt.

Die Elektronenstruktur ist der Oberbegriff für das Eigenwertspektrum, die Zustandsdichte, Wellenfunktionen oder die FERMI-Fläche. Über ebendiese Größen kann man gezielt mikroskopische mit makroskopischen Eigenschaften verbinden. So sind zum Beispiel die Elektronen an der FERMI-Energie verantwortlich für die spezifische Leitfähigkeit eines Metalls.

Anliegen dieser Arbeit ist es nun, die Elemente des Periodensystems in ihrer metallischen Phase durch ihre elektronischen Eigenschaften zu systematisieren. Insbesondere werden die FERMI-Fläche, FERMI-Geschwindigkeiten und Charakter der Wellenfunktion als Funktion der Ordnungszahl untersucht und klassifiziert.

## 2 Freie Elektronen

### 2.1 FERMI-Gas

Die am schwächsten gebundenen Elektronen der Kristallatome eines Festkörpers werden als Leitungselektronen bezeichnet. Im Rahmen des Modells freier Elektronen wird angenommen, daß sie sich wechselwirkungsfrei durch den Festkörper bewegen. Die Anzahl der freien Elektronen richtet sich nach der Wertigkeit der Atome im Festkörper:

$$\text{Anzahl der Leitungselektronen} = N \cdot \text{Wertigkeit der Atome} \quad (1)$$

$N$  ist hier die Anzahl der Atome im betrachteten Normierungsvolumen. Die Dispersionsrelation der freien Elektronen wird aus der Schrödingergleichung

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (2)$$

abgeleitet, wobei der Hamiltonoperator  $\hat{H}$  die Gestalt

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta \quad (3)$$

hat. In ausführlicher Form ergibt sich aus (2) und (3):

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\Psi_k(\vec{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)\Psi_k(\vec{r}) = \epsilon_k\Psi_k(\vec{r}) \quad (4)$$

Die Lösung der Schrödingergleichung ergibt folgende Eigenwerte (Abb. 1):

$$\epsilon_k = \frac{\hbar^2}{2m}k^2 = \frac{\hbar^2}{2m}(k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) \quad (5)$$

zu den Eigenfunktionen

$$\Psi_k(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \quad (6)$$

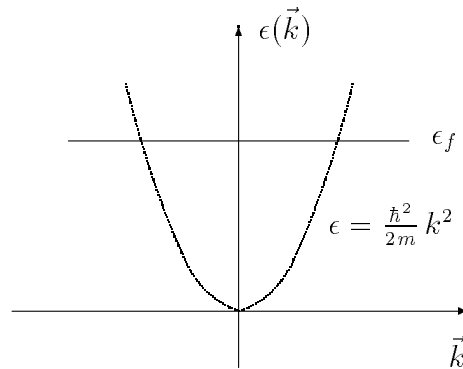


Abbildung 1: *Energiedispersion für freie Elektronen*

Die Verwendung von periodischen Randbedingungen

$$\begin{aligned}
 \Psi(x + L, y, z) &= \Psi(x, y, z) \\
 \Psi(x, y + L, z) &= \Psi(x, y, z) \\
 \Psi(x, y, z + L) &= \Psi(x, y, z)
 \end{aligned}
 \tag{7}$$

führt zur Quantisierung der Eigenzustände.  $L$  ist dabei die Ausdehnung des betrachteten Normierungsvolumens  $V = L^3$ . Aus (7) folgt für  $\Psi_k(\vec{r})$ :

$$\begin{aligned}
 e^{i(k_x x + k_y y + k_z z)} &= e^{i(k_x(x+L) + k_y y + k_z z)} \\
 &= e^{ik_x x} e^{ik_x L} e^{ik_y y} e^{ik_z z} \\
 &= e^{i(k_x x + k_y y + k_z z)} \cdot e^{ik_x L} \quad .
 \end{aligned}$$

Nach Kürzen der entsprechenden Terme bleibt als Bedingung:

$$e^{ik_x L} = 1 \quad .
 \tag{8}$$

Dies ist erfüllt für

$$k_x = \frac{2\pi}{L} n_x \quad ,
 \tag{9}$$

wobei  $n_x$  eine ganze Zahl darstellt. Analog folgt für  $k_y$  und  $k_z$ :

$$k_y = \frac{2\pi n_y}{L} \quad (10)$$

$$k_z = \frac{2\pi n_z}{L} \quad . \quad (11)$$

Die Geschwindigkeit eines Teilchens im Zustand  $\vec{k}$  ist nun gegeben mit

$$\vec{v} = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \epsilon_k}{\partial \vec{k}} \quad . \quad (12)$$

Es ist die Gruppengeschwindigkeit des Wellenpaketes des Teilchens im Festkörper. Für freie Elektronen heißt das

$$\vec{v} = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial}{\partial \vec{k}} \left( \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \right) = \frac{\hbar \vec{k}}{m} \quad . \quad (13)$$

Die Richtungen von  $\vec{k}$  und  $\vec{v}$  stimmen für freie Elektronen also überein [1].

## 2.2 FERMI-ENERGIE UND FERMI-FLÄCHE

Nach dem PAULI-Prinzip dürfen niemals zwei Fermionen in allen Quantenzahlen übereinstimmen. Das bedeutet für die Elektronen des Festkörpers, daß im Grundzustand  $N$  freie Elektronen die energetisch niedrigsten Zustände innerhalb einer Kugel im  $k$ -Raum besetzen. Der Grundzustand ist dabei der Zustand des Systems am absoluten Nullpunkt der Temperatur. Aussagen über das Verhalten der Elektronen bei höheren Temperaturen liefert die FERMI-DIRAC-Verteilungsfunktion. Bei steigender Temperatur wächst die Energie der Elektronen, und es kommt zur Besetzung von Energieniveaus, die bei  $T = 0$  unbesetzt waren. Dies führt dazu, daß nun freie Niveaus im Besetzungsschema des Grundzustandes vorzufinden sind. Die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein Zustand  $k$  im thermischen Gleichgewicht besetzt ist, gibt die FERMI-DIRAC-Verteilung an (Abb. 2):

$$f(\epsilon_k) = \frac{1}{e^{\frac{\epsilon_k - \mu}{k_B T}} + 1} \quad . \quad (14)$$

$\mu$  ist dabei eine Funktion der Temperatur und wird als chemisches Potential bezeichnet. Am absoluten Nullpunkt gilt  $\mu = \epsilon_f$ . Da die Abweichungen der Verteilung für Zimmertemperatur von der für  $T = 0$  sehr gering sind, wird das Elektronengas im weiteren bei  $T = 0$  betrachtet.

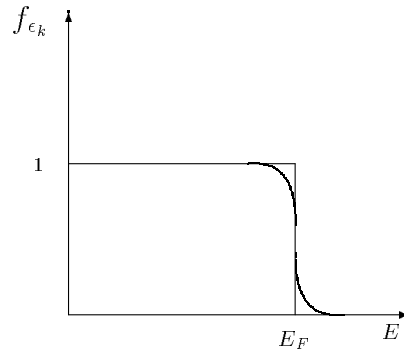


Abbildung 2: FERMI-DIRAC-Verteilung für Temperaturen nahe der Raumtemperatur

Die Oberfläche der Kugel der untersten  $N$  Niveaus im  $k$ -Raum trennt die besetzten von den unbesetzten Zuständen und wird als FERMI-Fläche bezeichnet. Das Volumen dieser Kugel beträgt  $\frac{4\pi}{3} k_f^3$ , wobei  $k_f$  der Radius der FERMI-Kugel ist. Beachtet man die Spinentartung, schließt die FERMI-Kugel

$$N = 2 \sum_k 1 \quad (15)$$

Zustände ein. Der Übergang von der Summe zum Integral ergibt:

$$N = 2 \frac{V}{(2\pi)^3} \int d^3k \cdot 1 \quad (16)$$

Dabei ist  $V/(2\pi)^3$  das reziproke Phasenraumvolumen. Drückt man den Integranden in Kugelkoordinaten aus, erhält man:

$$\begin{aligned} N &= 2 \frac{V}{(2\pi)^3} \int d\varphi d\vartheta \sin\vartheta \int_0^{k_f} k^2 dk \\ &= 2 \frac{4\pi V}{(2\pi)^3} \int_0^{k_f} k^2 dk \\ &= \frac{V}{3\pi^2} k_f^3 \quad (17) \end{aligned}$$

Für den Radius der FERMI-Kugel ergibt sich folglich

$$k_f^3 = \frac{N}{V} 3\pi^2 \quad . \quad (18)$$

$\frac{N}{V}$  ist die Elektronendichte  $n$  und äquivalent zu

$$n = \frac{N_{EZ}}{V_{EZ}} \quad , \quad (19)$$

wobei  $N_{EZ}$  die Anzahl der Elektronen in der Elementarzelle und  $V_{EZ}$  das Volumen der Elementarzelle ist. Der FERMI-Radius berechnet sich also aus

$$k_f = (3\pi^2 n)^{\frac{1}{3}} \quad . \quad (20)$$

Damit kann man die FERMI-Energie angeben als [2]

$$\epsilon_f = \frac{\hbar^2}{2m} k_f^2 = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n)^{\frac{2}{3}} \quad . \quad (21)$$

Die besetzten Einelektronenzustände mit der größten Energie haben einen Impuls, der als FERMI-Impuls bezeichnet wird:

$$\vec{p}_f = \hbar \vec{k}_f \quad . \quad (22)$$

Dazu gibt man die FERMI-Geschwindigkeit an:

$$\vec{v}_f = \frac{\vec{p}_f}{m} = \frac{\hbar}{m} \vec{k}_f \quad . \quad (23)$$



## 3 Methode der starken Bindung (tight-binding)

### 3.1 Einführung

Obwohl das Modell freier Elektronen sehr erfolgreich bei der Klärung genereller metallischer Eigenschaften war, ist es nicht in der Lage, spezifische Unterschiede zwischen den Metallen zu erklären. Um eben diese Unterschiede zu verstehen, ist es erforderlich, die Bewegung der Elektronen im periodischen Kristallpotential

$$V(\vec{r}) = V(\vec{r} + \vec{R}) \quad (24)$$

zu betrachten (Gittervektor  $\vec{R}$ ). Die Translationsinvarianz des Kristallpotentials hat zur Folge, daß die Eigenfunktionen  $\Psi_k(\vec{r})$  BLOCH-Funktionen sind, das heißt sie genügen der Bedingung

$$\Psi_k(\vec{r}) = \Psi_k(\vec{r} + \vec{R})e^{-i\vec{k}\vec{R}} \quad (25)$$

Man betrachtet nun zwei Grenzfälle:

1.  $V(\vec{r})$  ist eine schwache Störung.  
Dies führt zum Modell der fast freien Elektronen. Dabei geht man vom Modell freier Elektronen aus und berücksichtigt den Einfluß des Potentials störungstheoretisch. Erfahrungsgemäß erhält man eine gute Beschreibung der Alkalimetalle.
2.  $V(\vec{r})$  ist eine starke Störung.  
Dieser Ausgangspunkt wird im tight-binding-Verfahren angenommen. Die Elektronen werden als am Atom lokalisiert angenommen, wodurch die Lösung des atomaren Problems zum geeigneten Ausgangspunkt wird. Dieses Verfahren ist bei der Beschreibung der Übergangsmetalle sehr erfolgreich.

### 3.2 Ansatz für die tight-binding-Methode

Ziel dieses Verfahrens ist es, ausgehend von den atomaren Eigenwerten  $\epsilon^0$  und Eigenfunktionen  $\varphi(\vec{r})$ , die Lösung für die Bewegung der Elektronen im Kristallpotential zu erzeugen.

### 3.2.1 Ein Atom

Hier setzt sich der Hamilton-Operator nur aus einem Anteil der kinetischen Energie und des atomaren Potentials zusammen:

$$\hat{H} = T + V(\vec{r}) \quad . \quad (26)$$

Die zeitunabhängige Schrödingergleichung hat damit die Form:

$$\hat{H} \varphi(\vec{r}) = \epsilon^o \varphi(\vec{r}) \quad . \quad (27)$$

$\varphi$  ist dabei die atomare Wellenfunktion,  $\epsilon^o$  das atomare Energieniveau (Abb.3). Die Lösung dieses Problems wird als bekannt vorausgesetzt und im weiteren verwendet.

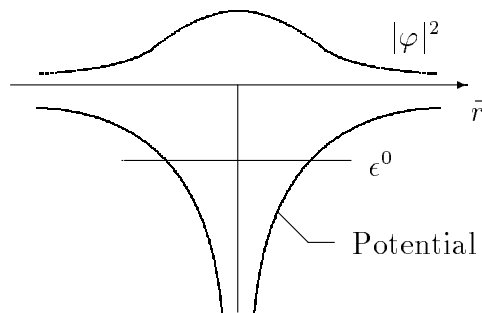


Abbildung 3: *Wellenfunktion, Energieniveau und Potential eines Atoms mit einem Elektron*

### 3.2.2 Zwei Atome

Bei der Betrachtung zweier Atome hat der HAMILTON-Operator  $\hat{H}$  die Gestalt:

$$\hat{H} = T + V(\vec{r} - \vec{R}_1) + V(\vec{r} - \vec{R}_2) = T + V_1 + V_2 \quad . \quad (28)$$

$\vec{R}_1$  und  $\vec{R}_2$  sind die Orte, an denen sich die Atome befinden (Abb.4).

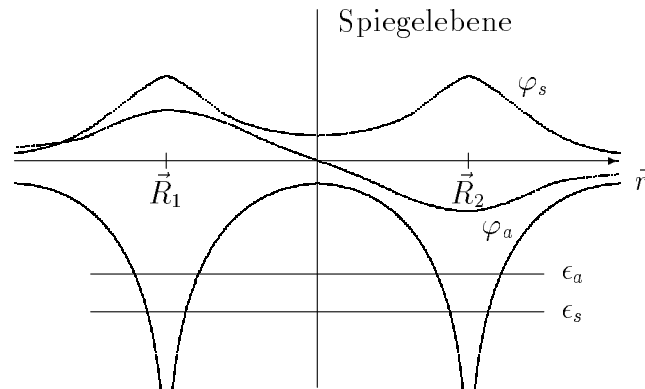


Abbildung 4: Jede Gesamtwellenfunktion eines zweiatomigen Systems kann als total symmetrische und total antisymmetrische Linearkombination der atomaren Wellenfunktion dargestellt werden.

Aufgrund der Spiegelsymmetrie des Systems wählt man für die gesuchte Gesamtwellenfunktion die symmetrische und antisymmetrische Linearkombination von  $\varphi_1$  und  $\varphi_2$ :

$$\varphi_{s,a} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi(\vec{r} - \vec{R}_1) \pm \varphi(\vec{r} - \vec{R}_2)) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_1 \pm \varphi_2) \quad . \quad (29)$$

Mit diesem Ansatz wird der Erwartungswert der Energie

$$E = \frac{(\varphi, H \varphi)}{(\varphi, \varphi)} \quad (30)$$

berechnet. Um  $E$  anzugeben, wird zunächst mit (29)  $H\varphi$  betrachtet:

$$H \varphi = \frac{1}{\sqrt{2}}(T + V_1 + V_2)(\varphi_1 \pm \varphi_2) \quad . \quad (31)$$

Auswertung von Gleichung (31) führt zu:

$$H \varphi = \frac{1}{\sqrt{2}} [(T + V_1)\varphi_1 + V_2\varphi_1 \pm (T + V_2)\varphi_2 \pm V_1\varphi_2] \quad . \quad (32)$$

Die Terme  $(T + V_1)\varphi_1$  und  $(T + V_2)\varphi_2$  stellen jeweils die atomaren Lösungen dar, wobei  $H_1 = T + V_1$  und  $H_2 = T + V_2$ . Damit vereinfacht sich die Gleichung:

$$\begin{aligned}
H \varphi &= \frac{1}{\sqrt{2}}[\epsilon^\circ \varphi_1 \pm \epsilon^\circ \varphi_2 + V_2 \varphi_1 \pm V_1 \varphi_2] \\
&= \epsilon^\circ \varphi_{s,a} + \frac{1}{\sqrt{2}}(V_2 \varphi_1 \pm V_1 \varphi_2) \quad .
\end{aligned} \tag{33}$$

Um den gesamten Zähler des Energieerwartungswertes anzugeben, muß nun  $(\varphi, H \varphi)$  berechnet werden:

$$\begin{aligned}
(\varphi, H \varphi) &= \left( \varphi, \left[ \epsilon^\circ \varphi_{s,a} + \frac{1}{\sqrt{2}}(V_2 \varphi_1 \pm V_1 \varphi_2) \right] \right) \\
&= (\varphi, \epsilon^\circ \varphi) + \left( \varphi, \frac{1}{\sqrt{2}}(V_2 \varphi_1 \pm V_1 \varphi_2) \right) \\
&= \epsilon^\circ(\varphi, \varphi) + \left( \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_1 \pm \varphi_2), \frac{1}{\sqrt{2}}(V_2 \varphi_1 \pm V_1 \varphi_2) \right) \\
&= \epsilon^\circ(\varphi, \varphi) + \frac{1}{2}((\varphi_1 \pm \varphi_2), (V_2 \varphi_1 \pm V_1 \varphi_2)) \\
&= \epsilon^\circ(\varphi, \varphi) + \frac{1}{2}((\varphi_1, V_2 \varphi_1) + (\varphi_2, V_1 \varphi_2) \pm (\varphi_1, V_1 \varphi_2) \pm (\varphi_2, V_2 \varphi_1))
\end{aligned} \tag{34}$$

Aufgrund der Spiegelsymmetrie sind sowohl die Terme  $(\varphi_1, V_2 \varphi_1)$  und  $(\varphi_2, V_1 \varphi_2)$ , als auch  $(\varphi_1, V_1 \varphi_2)$  und  $(\varphi_2, V_2 \varphi_1)$  gleich. Damit folgt:

$$(\varphi, H \varphi) = \epsilon^\circ(\varphi, \varphi) + (\varphi_1, V_2 \varphi_1) \pm (\varphi_1, V_1 \varphi_2) \tag{35}$$

Der Nenner des Energieerwartungswertes hat die Form:

$$\begin{aligned}
(\varphi, \varphi) &= \left( \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_1 \pm \varphi_2), \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_1 \pm \varphi_2) \right) \\
&= \frac{1}{2}((\varphi_1, \varphi_1) + (\varphi_2, \varphi_2) \pm (\varphi_1, \varphi_2) \pm (\varphi_2, \varphi_1))
\end{aligned} \tag{36}$$

Die Terme  $(\varphi_1, \varphi_1)$  und  $(\varphi_2, \varphi_2)$  sind aufgrund der Normierungsbedingung gleich Eins. Die beiden hinteren Terme stellen den Überlapp der atomaren Wellenfunktionen dar (Abb. 5).

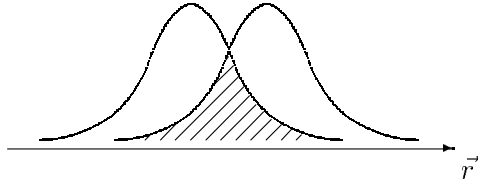


Abbildung 5: Überlapp zweier atomarer Wellenfunktionen.

Für stark gebundene Elektronen kann dieser Überlapp vernachlässigt werden. Damit folgt näherungsweise:

$$(\varphi, \varphi) \simeq 1 \quad . \quad (37)$$

Die Energiedispersion lautet somit:

$$\epsilon_{s,a} = \epsilon^0 + (\varphi_1, V_2 \varphi_1) \pm (\varphi_2, V_2 \varphi_1) \quad (38)$$

Diese Dispersionsrelation bedeutet, daß das atomare Energieniveau  $\epsilon^0$  infolge der Wechselwirkung der beiden Elektronen mit den atomaren Potentialen um  $(\varphi_1, V_2 \varphi_1)$  verschoben wird und entsprechend  $\pm(\varphi_2, V_2 \varphi_1)$  in einen symmetrischen und antisymmetrischen Zustand aufgespalten wird.

### 3.3 Bandstruktur

Setzt man die obigen Betrachtungen für  $N$  Atome fort, so erwartet man eine  $N$ -fache Aufspaltung des Energieniveaus. Für periodisch angeordnete Atome muß die Wellenfunktion BLOCH-Wellencharakter haben. Der Ansatz für die Wellenfunktion hat dann folgendes Aussehen:

$$\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_n} \varphi_n \quad , \quad (39)$$

wobei mit

$$\varphi_n = \varphi(\vec{r} - \vec{R}_n) \quad (40)$$

die atomare Lösung am Ort  $\vec{R}_n$  gemeint ist. Es läßt sich leicht nachweisen, daß die BLOCH-Bedingung (25) durch diesen Ansatz erfüllt ist:

$$\begin{aligned}
\Psi_k(\vec{r} + \vec{R}) &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_n} \varphi(\vec{r} + \vec{R} - \vec{R}_n) \\
&= \frac{1}{\sqrt{N}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \sum_n e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_n - \vec{R})} \varphi(\vec{r} - (\vec{R}_n - \vec{R}))
\end{aligned} \tag{41}$$

Die Differenz der Vektoren  $\vec{R}_n$  und  $\vec{R}$  wird zu einem neuen Gittervektor zusammengefaßt und mit  $\vec{\tilde{R}}_n$  bezeichnet:

$$\vec{\tilde{R}}_n = \vec{R}_n - \vec{R} \quad . \tag{42}$$

Damit folgt:

$$\begin{aligned}
\Psi_k(\vec{r} + \vec{R}) &= \frac{1}{\sqrt{N}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \sum_n e^{i\vec{k} \cdot \vec{\tilde{R}}_n} \varphi(\vec{r} - \vec{\tilde{R}}_n) \\
&= e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \Psi_k(\vec{r})
\end{aligned} \tag{43}$$

Ebenfalls muß für die Wellenfunktionen die Normierungsbedingung gelten:

$$(\Psi_k, \Psi_k) = 1 \quad . \tag{44}$$

Einsetzen ergibt:

$$\begin{aligned}
(\Psi_k, \Psi_k) &= \left( \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_m e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_m} \Psi_k(\vec{r} - \vec{R}_m), \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_n} \Psi_k(\vec{r} - \vec{R}_n) \right) \\
&= \frac{1}{N} \sum_{m,n} e^{-i\vec{k} \cdot (\vec{R}_m - \vec{R}_n)} (\varphi(\vec{r} - \vec{R}_m), \varphi(\vec{r} - \vec{R}_n))
\end{aligned} \tag{45}$$

$(\varphi(\vec{r} - \vec{R}_n), \varphi(\vec{r} - \vec{R}_m))$  stellt hier die Wechselwirkung zweier atomarer Wellenfunktionen dar. Vernachlässigt man den Überlapp der Funktionen, das heißt, gelte

$$(\varphi(\vec{r} - \vec{R}_n), \varphi(\vec{r} - \vec{R}_m)) = \delta_{mn} \quad , \quad (46)$$

so ergibt sich:

$$(\Psi_k, \Psi_k) = \frac{1}{N} \sum_n e^{i\vec{k}(\vec{R}_n - \vec{R}_n)} = \frac{1}{N} \cdot N = 1 \quad (47)$$

Auch für dieses Problem kann der Erwartungswert der Energie bestimmt werden. Der zugehörige HAMILTON-Operator lautet:

$$\hat{H} = T + \sum_l V(\vec{r} - \vec{R}_l) \quad (48)$$

Verkürzt schreibt man dafür:

$$\hat{H} = T + \sum_l V_l \quad . \quad (49)$$

Der Energieerwartungswert hat dann folgende Form:

$$\langle H \rangle = \frac{(\Psi, H\Psi)}{(\Psi, \Psi)} = \frac{(\Psi, (T + \sum_l V_l) \Psi)}{(\Psi, \Psi)} \quad (50)$$

In ausführlicher Form bedeutet das:

$$\begin{aligned} \langle H \rangle &= \frac{(\Psi, T\Psi) + (\Psi, \sum_l V_l \Psi)}{(\Psi, \Psi)} \\ &= \frac{\sum_{m,n} [(\varphi_n, T\varphi_m) + \sum_l (\varphi_n, V_l \varphi_m)] e^{i\vec{k}(\vec{R}_m - \vec{R}_n)}}{\sum_{m,n} e^{i\vec{k}(\vec{R}_m - \vec{R}_n)} (\varphi_n, \varphi_m)} \end{aligned} \quad (51)$$

Den Zähler des Erwartungswertes kann man so umformen, daß die innere Summe aufgespalten wird:

$$\langle H \rangle = \frac{\sum_{m,n} e^{i\vec{k}(\vec{R}_m - \vec{R}_n)} [(\varphi_n, (T + V_m)\varphi_m) + \sum_{l \neq m} (\varphi_n, V_l \varphi_m)]}{\sum_{m,n} e^{i\vec{k}(\vec{R}_m - \vec{R}_n)} (\varphi_n, \varphi_m)} \quad (52)$$

Nutzt man die Lösung des atomaren Problems  $(T + V_m)\varphi_m = \epsilon^o\varphi_m$ , so erhält man:

$$\langle H \rangle = \frac{\epsilon^o \sum_{m,n} e^{i\vec{k}(\vec{R}_m - \vec{R}_n)}(\varphi_n, \varphi_m) + \sum_{m,n,l \neq m} e^{i\vec{k}(\vec{R}_m - \vec{R}_n)}(\varphi_n, V_l \varphi_m)}{\sum_{m,n} e^{i\vec{k}(\vec{R}_m - \vec{R}_n)}(\varphi_n, \varphi_m)} \quad (53)$$

Nach Kürzen des ersten Termes des Zählers bleibt also:

$$\langle H \rangle = \epsilon^o + \frac{\sum_{m,n,l \neq m} e^{i\vec{k}(\vec{R}_m - \vec{R}_n)}(\varphi_n, V_l \varphi_m)}{\sum_{m,n} e^{i\vec{k}(\vec{R}_m - \vec{R}_n)}(\varphi_n, \varphi_m)} \quad (54)$$

Betrachtet man die Summe  $\sum_{m,n,l \neq m}$ , so kann man folgende Aufspaltung vornehmen:

$$\sum_{m,n,l \neq m} = \sum_{\substack{n,l \neq n \\ (m=n)}} + \sum_{n,m \neq n, l \neq m} = \sum_{\substack{n,l \neq n \\ (m=n)}} + \sum_{\substack{n,m \neq n \\ (n=l)}} + \sum_{n,m \neq n, l \neq m \neq n} \quad (55)$$

Ausführlich hat die Summe dann folgendes Aussehen:

$$\begin{aligned} \sum_{m,n,l \neq m} (\varphi_n, V_l \varphi_m) e^{i\vec{k}(\vec{R}_m - \vec{R}_n)} &= \sum_{m=n, l \neq n} (\varphi_n, V_l \varphi_n) e^{i\vec{k}(\vec{R}_n - \vec{R}_n)} \\ &+ \sum_{n=l, m \neq n} (\varphi_n, V_n \varphi_m) e^{i\vec{k}(\vec{R}_m - \vec{R}_n)} \\ &+ \sum_{m \neq n \neq l} (\varphi_n, V_l \varphi_m) e^{i\vec{k}(\vec{R}_m - \vec{R}_n)} \end{aligned} \quad (56)$$

Dabei ist in der ersten Summe  $e^{i\vec{k}(\vec{R}_n - \vec{R}_n)}$  gleich Eins. Nach zweimaligem Vertauschen der Summationsindizes (l und m, n und l) in der letzten Summe folgt:

$$\sum_{n=l, m \neq n} (\varphi_n, V_n \varphi_m) e^{i\vec{k}(\vec{R}_m - \vec{R}_n)} = \sum_{m=n, l \neq n} (\varphi_l, V_l \varphi_n) e^{i\vec{k}(\vec{R}_n - \vec{R}_l)} \quad (57)$$

Auch die Summe im Nenner kann in zwei Terme aufgespalten werden:

$$\sum_{m,n} e^{i\vec{k}(\vec{R}_m - \vec{R}_n)}(\varphi_n, \varphi_m) = \sum_n (\varphi_n, \varphi_n) + \sum_{m \neq n} (\varphi_n, \varphi_m) e^{i\vec{k}(\vec{R}_m - \vec{R}_n)} \quad (58)$$



Eingesetzt in den Energieerwartungswert, gilt damit:

$$\begin{aligned}
\langle H \rangle = \epsilon^o + & \frac{\sum_{m=n, l \neq n} [(\varphi_n, V_l \varphi_n) + (\varphi_l, V_l \varphi_n) e^{i\vec{k}(\vec{R}_n - \vec{R}_l)}]}{\sum_n (\varphi_n, \varphi_n) + \sum_{m \neq n} (\varphi_n, \varphi_m) e^{i\vec{k}(\vec{R}_m - \vec{R}_n)}} \\
& + \frac{\sum_{m \neq n \neq l} (\varphi_n, V_l \varphi_m) e^{i\vec{k}(\vec{R}_n - \vec{R}_l)}}{\sum_n (\varphi_n, \varphi_n) + \sum_{m \neq n} (\varphi_n, \varphi_m) e^{i\vec{k}(\vec{R}_m - \vec{R}_n)}}
\end{aligned} \tag{59}$$

Dabei stellen die zwei Terme mit  $(\varphi_n, V_l \varphi_n)$  und  $(\varphi_l, V_l \varphi_n)$  Zweizentrenintegrale dar, das heißt, es werden Potentiale und Wellenfunktionen von zwei Orten  $l$  und  $n$  kombiniert. Der Term mit  $(\varphi_n, V_l \varphi_m)$  stellt ein Dreizentrenintegral dar. Hier wird der Einfluß eines Potentials am Ort  $l$  auf den Überlapp der Wellenfunktionen zweier Atome  $n$  und  $m$  betrachtet. Diese Beiträge sind gegenüber den Termen der Zweizentrenintegrale klein und werden im weiteren vernachlässigt. Anschaulich haben die einzelnen Terme folgendes Aussehen:

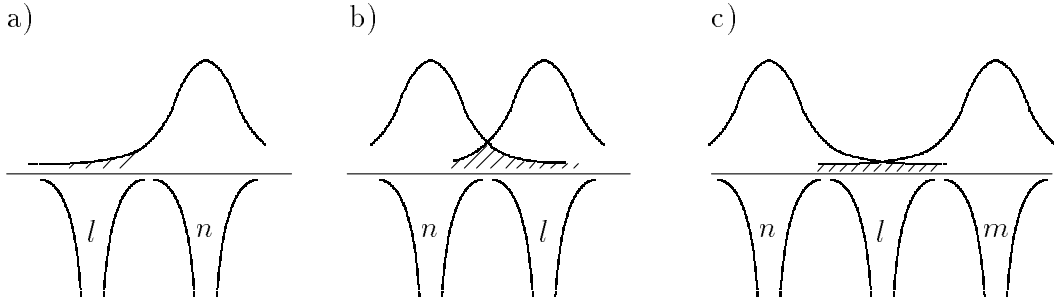


Abbildung 6: Die Beiträge der verschiedenen Terme in (59). In a) ist mit  $(\varphi_n, V_l \varphi_n)$  die Wechselwirkung des um  $l$  zentrierten Potentials mit der um  $n$  zentrierten Wellenfunktion skizziert, in b) mit  $(\varphi_l, V_l \varphi_n)$  die Wechselwirkung des um  $l$  zentrierten Potentials mit dem Überlapp zweier um  $l$  und  $n$  zentrierten Wellenfunktionen (Zweizentrenintegral) und in c) mit  $(\varphi_n, V_l \varphi_m)$  die Wechselwirkung des um  $l$  zentrierten Potentials mit dem Überlapp zweier um  $m$  und  $n$  zentrierten Wellenfunktionen (Dreizentrenintegral) (schematisch).

Der Term  $\sum_{m \neq n} (\varphi_n, \varphi_m) e^{i\vec{k}(\vec{R}_m - \vec{R}_n)}$  stellt den Überlapp der Wellenfunktionen dar und wird ebenfalls vernachlässigt. Der Energieerwartungswert lautet also:

$$\langle H \rangle = \epsilon^o + \frac{\sum_{m=n, l \neq n} [(\varphi_n, V_l \varphi_n) + (\varphi_l, V_l \varphi_n) e^{i\vec{k}(\vec{R}_n - \vec{R}_l)}]}{\sum_n (\varphi_n, \varphi_n)} \tag{60}$$

Nach der Normierungsbedingung muß  $(\varphi_n, \varphi_n)$  gleich Eins sein. Damit bleibt im Nenner  $\sum_n 1 = N$ . Die Energieerwartungswerte ergeben sich zu:

$$\epsilon(\vec{k}) \simeq \epsilon^0 + \frac{1}{N} \sum_{n \neq l} [(\varphi_n, V_l \varphi_n) + (\varphi_l, V_l \varphi_n) e^{i\vec{k}(\vec{R}_n - \vec{R}_l)}] \quad . \quad (61)$$

Ähnlich den Aussagen für 2 Atome lassen sich in dieser Gleichung sowohl eine Verschiebung, als auch eine Aufspaltung des atomaren Energieniveaus erkennen. Verantwortlich für die Verschiebung ist der Term  $(\varphi_n, V_l \varphi_n)$ . Die  $N$ -fache Aufspaltung wird durch  $\frac{1}{N}(\varphi_l, V_l \varphi_n) e^{i\vec{k}(\vec{R}_n - \vec{R}_l)}$  erkennbar.

Aus Symmetriegründen lassen sich die Summationen  $\sum_{n \neq l}$  in folgender Weise vereinfachen:

$$\epsilon(\vec{k}) \simeq \epsilon^0 + \sum_{l \neq 0} [(\varphi_l, V_0 \varphi_l) + (\varphi_l, V_l \varphi_0) e^{-i\vec{k}\vec{R}_l}] \quad . \quad (62)$$

### 3.4 Beispiel einer Bandstruktur-Rechnung (einfach kubisches Gitter)

#### 3.4.1 Energiedispersion

Am Beispiel des einfach kubischen (simple cubic - sc) Gitters soll eine Bandstrukturrechnung gezeigt werden. Gegeben sei eine sc-Elementarzelle mit Gitterkonstante  $a$ :

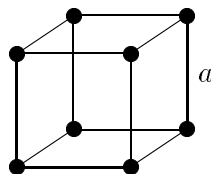


Abbildung 7: Elementarzelle des einfach kubischen Gitters mit der Gitterkonstanten  $a$

Das Kristallpotential

$$V(\vec{r}) = \sum_{\vec{R}_l} V_{\vec{r}-\vec{R}_l} = \sum_l V_l \quad (63)$$

wird als Superposition atomarer Potentiale angenommen. Als einfache Näherung werden bei der Auswertung von Gleichung (62) nur die nächsten Nachbarn berücksichtigt.

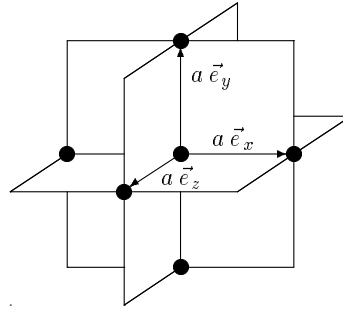


Abbildung 8: Darstellung der sechs nächsten Nachbarn eines Atoms im sc-Gitter

Die Gittervektoren der sechs nächsten Nachbarn im sc Gitter lauten wie folgt:

$$\begin{aligned}
 \vec{R}_1 &= a(1, 0, 0) \\
 \vec{R}_2 &= a(-1, 0, 0) \\
 \vec{R}_3 &= a(0, 1, 0) \\
 \vec{R}_4 &= a(0, -1, 0) \\
 \vec{R}_5 &= a(0, 0, 1) \\
 \vec{R}_6 &= a(0, 0, -1)
 \end{aligned} \tag{64}$$

Für die Überlappungsintegrale (2. Term von Gleichung (62)) gilt:

$$\begin{aligned}
 (\varphi_1, V_1 \varphi_0) &= \int d^3r \varphi^*(\vec{r} - \vec{R}_1) V(\vec{r} - \vec{R}_1) \varphi(\vec{r}) \\
 &= \int d^3r \varphi^*(\vec{r} - a\vec{e}_x) V(\vec{r} - a\vec{e}_x) \varphi(\vec{r}) \\
 &= V_{100}
 \end{aligned} \tag{65}$$

Dieses Integral ist aus Symmetriegründen für alle sechs nächsten Nachbarn gleich:

$$V_{100} = V_{-100} = V_{010} = V_{0-10} = V_{001} = V_{00-1} \tag{66}$$

Bei Berücksichtigung der Phasenfaktoren in (62) ergeben sich damit die folgenden sechs Summanden:

$$\begin{aligned}
(\varphi_1, V_1\varphi_0) &= V_{100}e^{-ik_x a} \\
(\varphi_2, V_2\varphi_0) &= V_{-100}e^{ik_x a} = V_{100}e^{ik_x a} \\
(\varphi_3, V_3\varphi_0) &= V_{010}e^{-ik_y a} = V_{100}e^{-ik_y a} \\
(\varphi_4, V_4\varphi_0) &= V_{0-10}e^{ik_y a} = V_{100}e^{ik_y a} \\
(\varphi_5, V_5\varphi_0) &= V_{001}e^{-ik_z a} = V_{100}e^{-ik_z a} \\
(\varphi_6, V_6\varphi_0) &= V_{00-1}e^{ik_z a} = V_{100}e^{ik_z a}
\end{aligned} \tag{67}$$

Die Überlappungsintegrale der Wellenfunktion am zentralen Platz zu den Nachbarpotentialen lauten:

$$(\varphi_0, V_l\varphi_0) = \int d^3r \varphi^*(\vec{r}) V_l \varphi(\vec{r}) \tag{68}$$

mit

$$V_l = V(\vec{r} - \vec{R}_l) \tag{69}$$

(siehe 1. Term in Gleichung (62)). Die Summation über alle nächsten Nachbarn führt zu:

$$V_0 = \sum_l (\varphi_0, V_l\varphi_0) = \int d^3r \varphi^*(\vec{r}) \sum_{l=1}^6 V(\vec{r} - \vec{R}_l) \varphi(\vec{r}) \tag{70}$$

$V_0$  hängt nicht von  $\vec{k}$  ab. Damit folgt für die Energiedispersion [2],[4]:

$$\epsilon(\vec{k}) = \epsilon_0 + V_0 + V_{100}(e^{ik_x a} + e^{-ik_x a} + e^{ik_y a} + e^{-ik_y a} + e^{ik_z a} + e^{-ik_z a}) \tag{71}$$

bzw.

$$\epsilon(\vec{k}) = \epsilon_0 + V_0 + 2V_{100}(\cos k_x a + \cos k_y a + \cos k_z a) \tag{72}$$

Aus dieser Gleichung erkennt man, daß  $\epsilon(\vec{k})$  ein Band mit Breite und Struktur darstellt, wobei  $\epsilon_0 + V_0$  auf die Breite des Bandes keinen Einfluß hat, sondern die Lage des Bandbodens festlegt. Für die Größe der Aufspaltung der Bänder ist  $V_{100}$  verantwortlich, das heißt,  $V_{100}$  ist ein Maß für die Bandbreite. Daraus folgt, daß ein Band um so schmaler ist, desto besser die Wellenfunktionen lokalisiert sind, das heißt, je kleiner der Überlapp der Wellenfunktionen ist. Es folgt außerdem, daß  $V_{100}$  negativ sein muß, da es sich um ein anziehendes Potential handelt. Folgendes Bild zeigt die Energiedispersion für das sc-Gitter in ausgewählten Symmetrierichtungen.

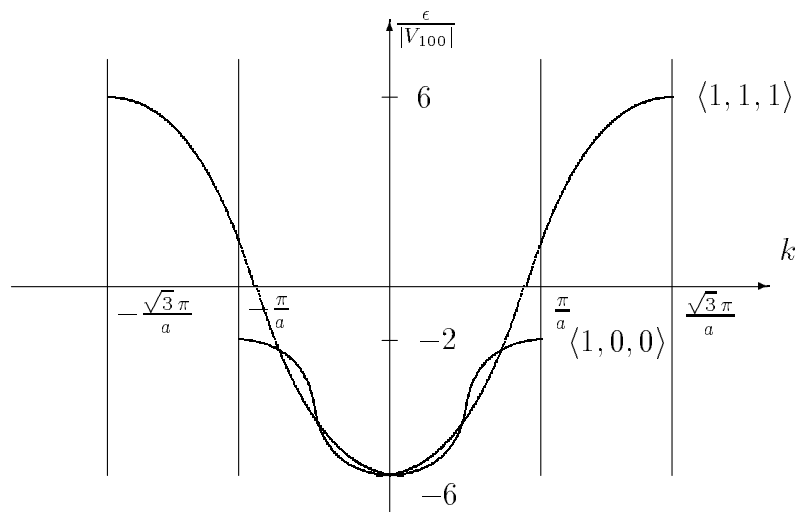


Abbildung 9: *Energiedispersion für sc-Gitter in  $\langle 1, 0, 0 \rangle$ - und  $\langle 1, 1, 1 \rangle$ - Richtung*

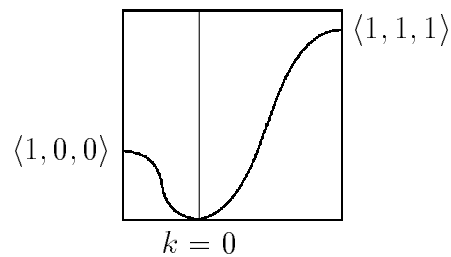


Abbildung 10: *Zur besseren Übersichtlichkeit werden verschiedene Raumrichtungen aneinandergesetzt und fortlaufend abgebildet.*

### 3.4.2 Verlauf der Wellenfunktion

Allgemein gilt:

$$\Psi_{\vec{k}} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n e^{i\vec{k}\vec{R}_n} \varphi(\vec{r} - \vec{R}_n) \quad (73)$$

Für den Gitterpunkt  $\vec{k} = 0$  im reziproken Gitter gilt:

$$e^{i\vec{k}\vec{R}_n} = 1 \quad (74)$$

und damit folgt:

$$\Psi_0 = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n \varphi(\vec{r} - \vec{R}_n) \quad (75)$$

Für die sechs nächsten Gitterpunkte:

$$\begin{aligned} \vec{k}_1 &= \left( \frac{\pi}{a}, 0, 0 \right) \\ \vec{k}_2 &= \left( -\frac{\pi}{a}, 0, 0 \right) \\ \vec{k}_3 &= \left( 0, \frac{\pi}{a}, 0 \right) \\ \vec{k}_4 &= \left( 0, -\frac{\pi}{a}, 0 \right) \\ \vec{k}_5 &= \left( 0, 0, \frac{\pi}{a} \right) \\ \vec{k}_6 &= \left( 0, 0, -\frac{\pi}{a} \right) \end{aligned} \quad (76)$$

folgt aus analogen Überlegungen:

$$\Psi_{\vec{k}_{1\dots 6}} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n (\pm 1) \varphi(\vec{r} - \vec{R}_n) \quad (77)$$

### 3.4.3 Darstellung für den zweidimensionalen Fall

Eine atomare s-Wellenfunktion hat schematisch folgende Wahrscheinlichkeitsverteilung:

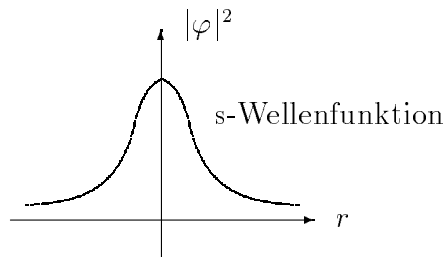


Abbildung 11: *Wahrscheinlichkeitsverteilung einer atomaren s-Wellenfunktion*

Ist die Gesamtwellenfunktion aus atomaren s-Wellenfunktionen zusammengesetzt, dann ergibt sich folgendes Bild:

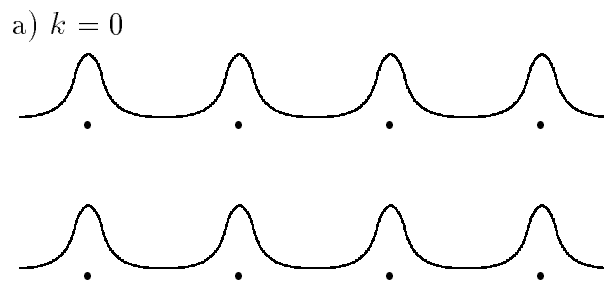


Abbildung 12: *Zusammengesetzte s-Wellenfunktion für  $k = 0$*

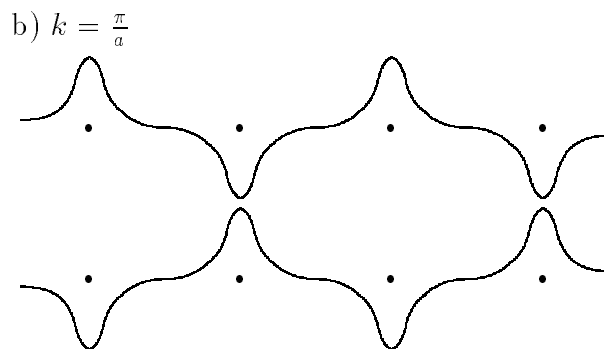


Abbildung 13: *Zusammengesetzte s-Wellenfunktion für  $k = \frac{\pi}{a}$*

Eine atomare p-Wellenfunktion hat eine antisymmetrische Wahrscheinlichkeitsverteilung:

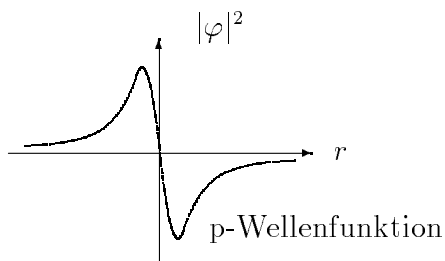


Abbildung 14: *Wahrscheinlichkeitsverteilung einer atomaren p-Wellenfunktion*

In diesem Fall ergibt sich für die Gesamtwellenfunktion:

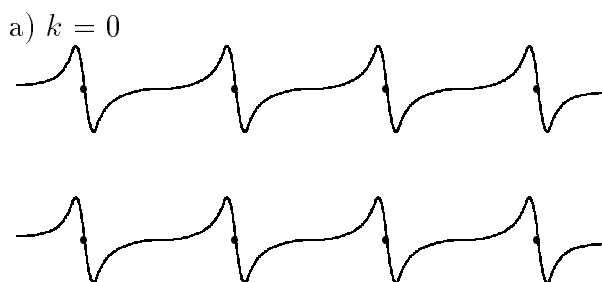


Abbildung 15: *Zusammengesetzte p-Wellenfunktion für  $k = 0$*

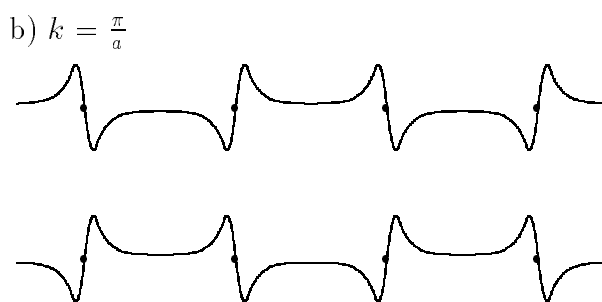


Abbildung 16: *Zusammengesetzte p-Wellenfunktion für  $k = \frac{\pi}{a}$*



Analoge Betrachtungen lassen sich für die d-Wellenfunktion anstellen. Hier ist die Wahrscheinlichkeitsverteilung wieder symmetrisch und hat folgendes Aussehen:

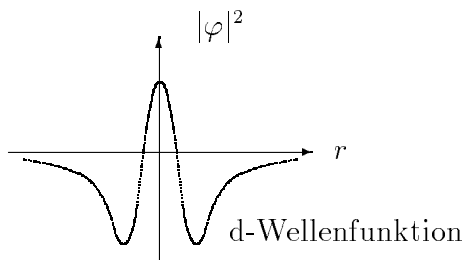


Abbildung 17: *Wahrscheinlichkeitsverteilung einer atomaren d-Wellenfunktion*

Auch hier kann die Gesamtwellenfunktion dargestellt werden:

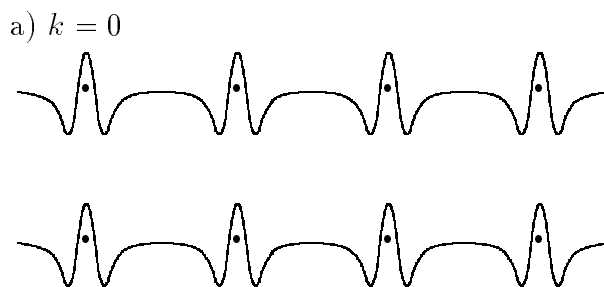


Abbildung 18: *Zusammengesetzte d-Wellenfunktion für  $k = 0$*

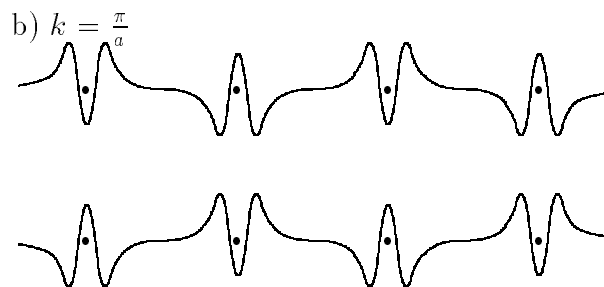


Abbildung 19: *Zusammengesetzte d-Wellenfunktion für  $k = \frac{\pi}{a}$*

## 3.5 FERMI-Fläche

### 3.5.1 Allgemeines

Die FERMI-Fläche eines Metalls ist eine Fläche im Impulsraum, die bei  $T = 0$  das Gebiet der besetzten von den unbesetzten Zuständen trennt. Sie ist eine Isoenergiefläche mit der Energie  $\epsilon_f$ . Die FERMI-Fläche zeichnet sich durch eine charakteristische Topologie aus, die von der Dispersionsrelation des betrachteten Systems bestimmt wird. Im Fall freier Elektronen, also isotroper Dispersionsrelation, ist die FERMI-Fläche eine Kugeloberfläche. Die FERMI-Fläche erweist sich als Visitenkarte der Metalle und metallischen Systeme, da viele makroskopischen Eigenschaften dieser Systeme von den Elektronen in den Zuständen bei  $\epsilon_f$  bestimmt werden.

### 3.5.2 Beispiel einer Berechnung von Isoenergieflächen

Für gebundene Elektronen ist die Dispersionsrelation  $\epsilon(\vec{k})$  im allgemeinen nur numerisch lösbar. Eine analytische Kurvendiskussion kann aber im oben gezeigten Beispiel des simple-cubic-Gitters für den zweidimensionalen Fall ermittelt werden.

Für ein anziehendes Potential gilt:

$$V_{100} \geq 0 \quad . \quad (78)$$

Weiterhin wird angenommen, daß

$$\epsilon_0 + V_0 = 0 \quad . \quad (79)$$

Die FERMI-Fläche in der x-y-Ebene der Brillouin-Zone des sc-Gitters (Abb.20) ergibt sich, indem man die Dispersionsrelation für  $k_z = 0$  betrachtet.

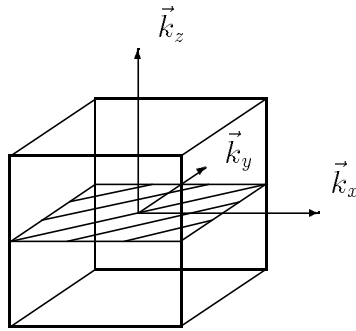


Abbildung 20: Betrachtet wird die  $x$ - $y$ -Ebene im  $sc$ -Gitter.

Damit folgt für die Energiedispersion:

$$\epsilon = \text{const} = 2V_{100}(1 + \cos k_x a + \cos k_y a) \quad (80)$$

Um die Topologie der Isoenergiefläche zu diskutieren, wird im folgenden die Energiedispersion an verschiedenen ausgezeichneten Punkten ausgewertet.

1.  $k_x \simeq k_y \simeq 0$  (81)

Zur Betrachtung der Energiewerte in der Nähe des Koordinatenursprungs wird der Kosinus um den Nullpunkt herum entwickelt. Es gilt allgemein:

$$f(x) = f(x_0) + f'(x_0)(x - x_0) + \frac{1}{2}f''(x_0)(x - x_0)^2 + \dots \quad (82)$$

Im Beispiel bedeutet das:

$$\begin{aligned} \cos x &= \cos(0) - \sin(0)(x - x_0) - \cos(0)\frac{(x - x_0)^2}{2} \\ &= 1 - \frac{x^2}{2} \end{aligned} \quad (83)$$

Damit folgt für die Energie:

$$\begin{aligned}
\epsilon &= 2V_{100} \left( 1 + 1 - \frac{k_x^2}{2}a^2 + 1 - \frac{k_y^2}{2}a^2 \right) \\
&= 6V_{100} - 2V_{100} \left( \frac{k_x^2 + k_y^2}{2}a^2 \right)
\end{aligned} \tag{84}$$

Zu erkennen ist die Struktur einer Kreisgleichung, das heißt die Isoenergieflächen sind in der Nähe des Nullpunktes Kreise (Abb. 21).

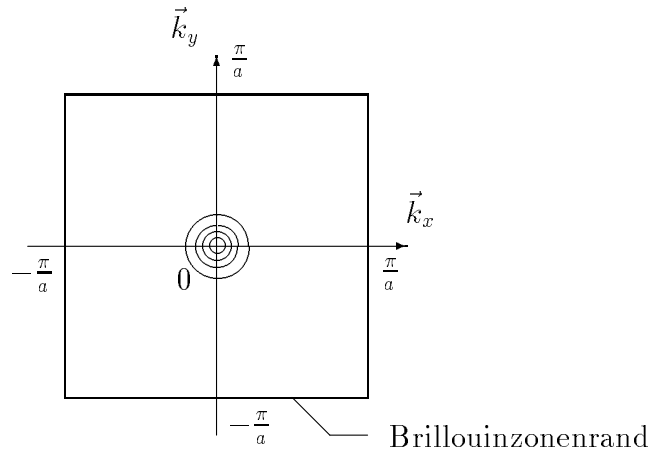


Abbildung 21: Isoenergieflächen in der Nähe  $k_x = k_y = k_z = 0$ .

$$2. \quad \pm k_x \simeq \pm k_y \simeq \frac{\pi}{a} \tag{85}$$

Damit werden die Eckpunkte der Brillouin-Zone betrachtet. Aus Symmetriegründen genügt es, die Berechnungen lediglich für  $+k_x \simeq +k_y \simeq \frac{\pi}{a}$  durchzuführen. Die Entwicklung des Kosinus ergibt hier:

$$\begin{aligned}
\cos x &= \cos(\pi) - \sin(\pi)(x - \pi) - \cos(\pi) \frac{(x - \pi)^2}{2} \\
&= -1 + \frac{(x - \pi)^2}{2}
\end{aligned} \tag{86}$$

Eingesetzt in die Energiedispersion folgt:

$$\begin{aligned}\epsilon &= 2V_{100} \left( 1 - 1 + \frac{(k_x - \pi)^2}{2} a^2 - 1 + \frac{(k_y - \pi)^2}{2} a^2 \right) \\ &= -2V_{100} + 2V_{100} \frac{(k_x - \frac{\pi}{a})^2 + (k_y - \frac{\pi}{a})^2}{2} a^2\end{aligned}\quad (87)$$

Wie im ersten Fall entsteht hier die Gleichung eines Kreises, wobei der Mittelpunkt bei  $(\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a})$  liegt (Abb. 22).

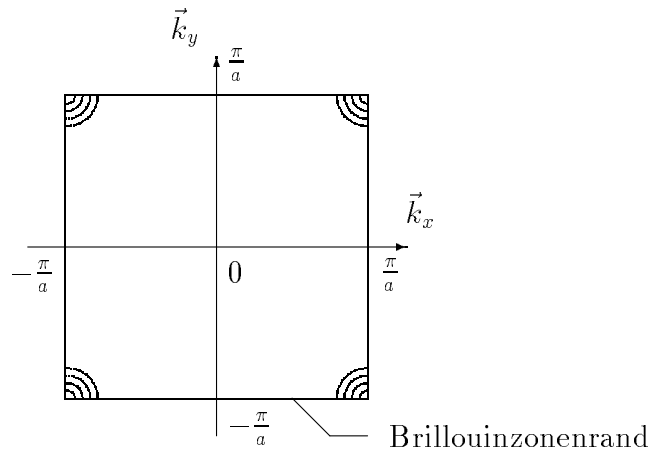


Abbildung 22: Isoenergieflächen nahe den Eckpunkten der Brillouin-Zone

$$3. \quad \pm k_y = \frac{\pi}{a} \pm k_x \quad (88)$$

Hier wird die Energiefunktion auf den Verbindungsgeraden der Seitenhalbierenden der Brillouin-Zone betrachtet. Aus der Bedingung (88) folgt:

$$\begin{aligned}\cos k_y a &= \cos \left( \frac{\pi}{a} - k_x \right) a \\ &= \cos(\pi - k_x a) \\ &= -\cos k_x a\end{aligned}\quad (89)$$

In der Energiegleichung bleibt dann übrig:

$$\epsilon = 2V_{100} \quad . \quad (90)$$

Das heißt, daß die Isoenergiefläche aus den Geraden  $\pm k_y = \frac{\pi}{a} \pm k_x$  gebildet wird. Isoenergieflächen in Zwischenbereichen werden durch die angedeuteten Kurven gebildet (Abb. 23).

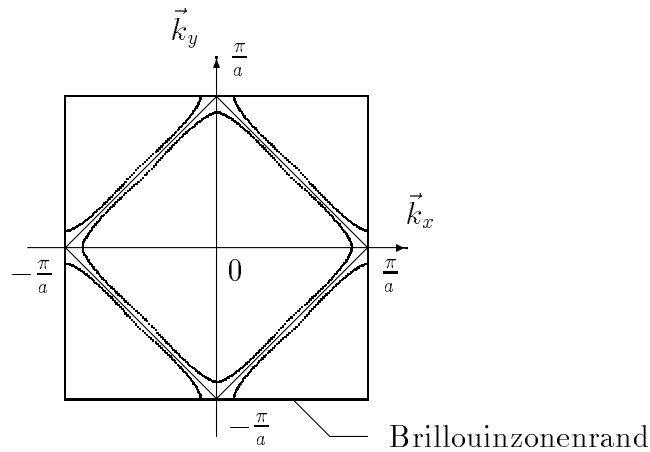


Abbildung 23: Die Isoenergieflächen für  $\pm k_y = \frac{\pi}{a} \pm k_x$  und Zwischenbereiche

### 3.5.3 Entstehung von Energielücken

Die Entstehung von Bandlücken, sogenannten gaps, kann anschaulich anhand quasifreier Elektronen erklärt werden. Für die quasifreien Elektronen stellt die FERMI-Fläche annähernd eine Kugel, im Zweidimensionalen einen Kreis, dar.

Solange die FERMI-Kugel innerhalb der ersten Brillouin-Zone liegt, spürt man den Einfluß des Kristallpotentials auf die Elektronen noch nicht. Erst wenn die BRAGG-Bedingung erfüllt ist, das heißt, wenn die FERMI-Fläche die erste Brillouin-Zone überragt, kommt es an den Schnittpunkten zwischen FERMI-Fläche und Brillouin-Zonen-Grenze zur gap-Aufspaltung. Aus Symmetriegründen muß die Isoenergiefläche an Brillouin-Zonen-Grenzen immer senkrecht einmünden. Um das zu verdeutlichen, betrachtet man den Gradienten  $\frac{\partial}{\partial \vec{k}}$  der Dispersionsrelation  $\epsilon(\vec{k})$  in einem beliebigen Punkt  $\vec{k}_B$  einer Brillouinzone.

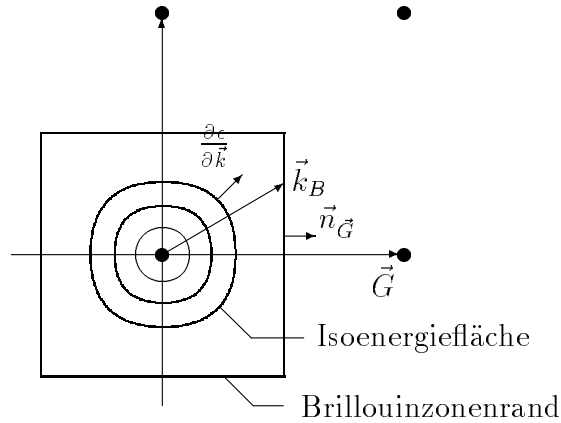


Abbildung 24: Isoenergiefläche innerhalb der ersten Brillouinzone, sowie Gittervektor  $\vec{G}$ , Gradient  $\frac{\partial \epsilon}{\partial \vec{k}}$ ,  $\vec{k}$ -Vektor zum Brillouinzone Rand ( $\vec{k}_B$ ) und Normale  $\vec{n}_{\vec{G}}$

Existiert keine Komponente des Gradienten senkrecht zur Normalenrichtung  $\vec{n}_{\vec{G}} = \frac{\vec{G}}{|\vec{G}|}$ , dann mündet die Isoenergiefläche senkrecht in die Brillouinzone ein. Dazu definiert man die Normalenableitung von  $\epsilon(\vec{k})$

$$\frac{\partial \epsilon}{\partial k_{\vec{G}}} := \vec{n}_{\vec{G}} \cdot \frac{\partial \epsilon}{\partial \vec{k}} \quad (91)$$

und zeigt, daß diese auf einem Brillouinzone Rand verschwindet. Der Beweis erfolgt in drei Schritten:

1. Im reziproken Gitter herrscht Symmetrie gegenüber der Translation um einen Gittervektor  $\vec{G}$ :

$$\left. \frac{\partial \epsilon}{\partial \vec{k}} \right|_{\vec{k}} = \left. \frac{\partial \epsilon}{\partial \vec{k}} \right|_{\vec{k} - \vec{G}} \quad (92)$$

Auf dem Brillouinzone Rand muß auch für die Komponente in Normalenrichtung von  $\vec{G}$  gelten:

$$\left. \frac{\partial \epsilon}{\partial k_{\vec{G}}} \right|_{\vec{k}_B} = \left. \frac{\partial \epsilon}{\partial k_{\vec{G}}} \right|_{\vec{k}_B - \vec{G}} \quad (93)$$

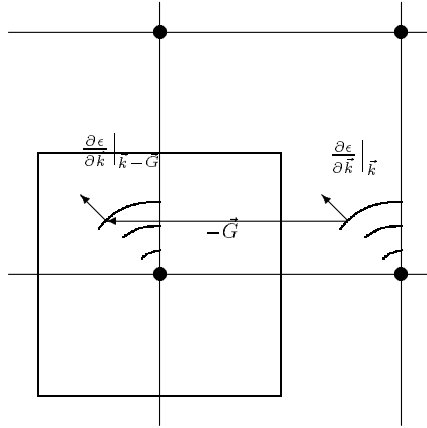


Abbildung 25: Das reziproke Gitter ist translationssymmetrisch.

2. Im reziproken Gitter herrscht Inversionssymmetrie. Es gilt somit auch:

$$\epsilon(\vec{k}) = \epsilon(-\vec{k}) \quad (94)$$

Für den Gradienten heißt das:

$$\left. \frac{\partial \epsilon(\vec{k})}{\partial \vec{k}} \right|_{\vec{k}} = - \left. \frac{\partial \epsilon(\vec{k})}{\partial \vec{k}} \right|_{-\vec{k}} \quad (95)$$

Insbesondere gilt auf dem Brillouinonenrand für die Normalenableitung:

$$\left. \frac{\partial \epsilon}{\partial k_{\vec{G}}} \right|_{\vec{k}_B} = - \left. \frac{\partial \epsilon}{\partial k_{\vec{G}}} \right|_{-\vec{k}_B} \quad (96)$$



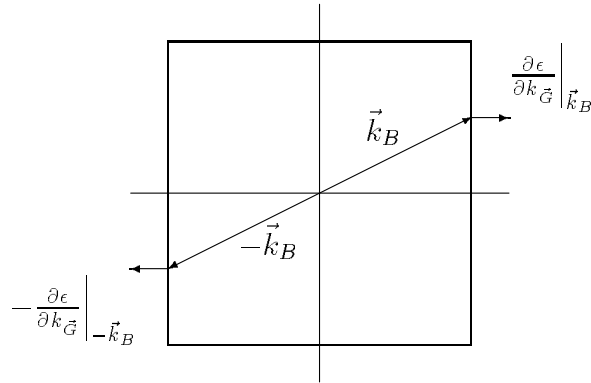


Abbildung 26: Das reziproke Gitter ist inversionssymmetrisch.

Um die Schlußfolgerungen aus Translations- und Inversionsymmetrie vergleichen zu können, betrachtet man den Vektor  $\vec{k}_{B,s}$ . Dieser setzt sich aus der gespiegelten Normalkomponente und ungespiegelten der Tangentialkomponente von  $\vec{k}_B$  zusammen. Das heißt:

$$\vec{k}_B = \vec{k}_{B,n} + \vec{k}_{B,t} \quad \vec{k}_{B,s} = -\vec{k}_{B,n} + \vec{k}_{B,t} \quad (97)$$

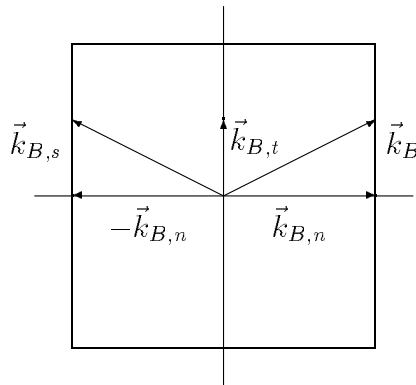


Abbildung 27: Im reziproken Gitter herrscht Spiegelsymmetrie bezüglich der Mittelsenkrechten der Brillouinzone.

Auf dem Brillouinonenrand gilt nun aufgrund der Spiegelsymmetrie:

$$\frac{\partial \epsilon}{\partial k_G} \Big|_{\vec{k}_B} = - \frac{\partial \epsilon}{\partial k_G} \Big|_{-\vec{k}_{B,s}} \quad (98)$$

3. Es folgt:

$$\left. \frac{\partial \epsilon}{\partial k_{\vec{G}}} \right|_{\vec{k}_B} = \left. \frac{\partial \epsilon}{\partial k_{\vec{G}}} \right|_{\vec{k}_B - \vec{G}} = - \left. \frac{\partial \epsilon}{\partial k_{\vec{G}}} \right|_{-\vec{k}_B} \quad (99)$$

und

$$\left. \frac{\partial \epsilon}{\partial k_{\vec{G}}} \right|_{\vec{k}_B} = - \left. \frac{\partial \epsilon}{\partial k_{\vec{G}}} \right|_{-\vec{k}_B} . \quad (100)$$

Das ist nur möglich für

$$\left. \frac{\partial \epsilon}{\partial k_{\vec{G}}} \right|_{\vec{k}_B} = 0 . \quad (101)$$

Damit ist bewiesen, daß Isoenergieflächen, falls sie die Brillouin-Zone schneiden, aus Symmetriegründen immer senkrecht in den Brillouin-Zonen-Rand einmünden.

Eine unmittelbare Folge dieser Forderung ist die Entstehung einer Energielücke  $\Delta E$  für ursprünglich entartete Zustände auf dem Rand der Brillouin-Zone. Die Energielücke  $\Delta E$  ist in erster Näherung proportional zur Stärke des Gitterpotentials. Infolge der Aufhebung der Entartung spaltet die FERMI-Fläche in mehrere Bänder auf.

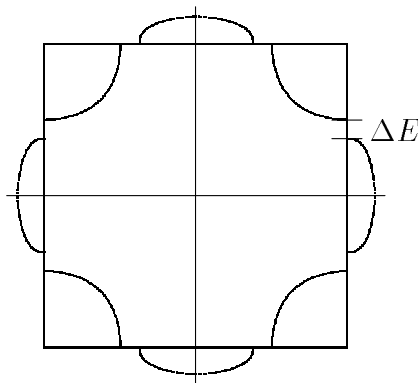


Abbildung 28: An den Brillouinzonrändern entstehen Energielücken.

### 3.6 FERMI-Geschwindigkeit

Die Geschwindigkeit eines Elektrons ist die Gruppengeschwindigkeit des Wellenpaketes des Elektrons. Es gilt

$$\vec{v}_{\text{Gruppe}} = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \epsilon}{\partial \vec{k}} \quad . \quad (102)$$

Im allgemeinen ist der Geschwindigkeitsvektor also nicht parallel zum Wellenvektor. Er steht senkrecht zur Isoenergiefläche  $\epsilon(\vec{k}) = E$ . Die FERMI-Fläche ist eine spezielle Isoenergiefläche, für die  $\epsilon(\vec{k}) = E_f$  gilt. Speziell bei einem Elektron auf der FERMI-Fläche steht der Geschwindigkeitsvektor senkrecht zur FERMI-Fläche.

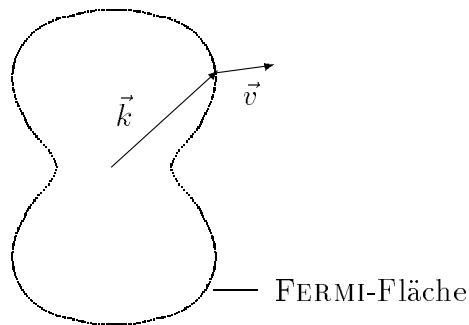


Abbildung 29: *Im allgemeinen sind Geschwindigkeitsvektor und Wellenvektor nicht parallel.*

### 3.7 Charakter der Wellenfunktion

#### 3.7.1 Einleitung

Die Eigenwerte und Eigenfunktionen eines quantenmechanischen Problems sind eindeutig durch einen Satz von Quantenzahlen charakterisiert. Die Quantenzahlen sind im allgemeinen durch die Symmetrie des betrachteten Potentials  $V$  bestimmt.

Bei der quantenmechanischen Behandlung des Wasserstoffatoms ergeben sich in Folge der sphärischen Symmetrie des Problems

$$(T + V(r)) \varphi_{nlm} = E_n \varphi_{nlm} \quad (103)$$

die Quantenzahlen:

$$\begin{array}{ll}
n & \dots \text{ Hauptquantenzahl} \\
l & \dots \text{ Drehimpulsquantenzahl} \\
m & \dots \text{ Magnetquantenzahl} \quad .
\end{array} \tag{104}$$

mit folgendem Wertebereich:

$$\begin{array}{ll}
n & = 1, 2, \dots \\
l & = 0, 1, 2 \dots, n-1 \\
m & = -l, -l+1, \dots, l-1, l \quad ,
\end{array} \tag{105}$$

das heißt

$$\begin{array}{ll}
l = 0 & m = 0 \\
l = 1 & m = -1 \\
& m = 0 \\
& m = 1 \\
l = 2 & m = -2 \\
& m = -1 \\
& m = 0 \\
& m = 1 \\
& m = 2 \\
& \vdots
\end{array} \tag{106}$$

Bei der Lösung des Wasserstoffproblems kann die Eigenfunktion wegen der Symmetrie des Potentials  $V(r)$  in einen radialen Anteil  $R_{nl}(r)$  und einen Anteil, der die Richtungsabhängigkeit enthält und durch Kugelflächenfunktionen  $Y_{lm}\left(\frac{\vec{r}}{r}\right)$  realisiert wird, zerlegt werden

$$\varphi_{nlm} \sim R_{nl}(r) Y_{lm}\left(\frac{\vec{r}}{r}\right) \quad . \tag{107}$$

Die Drehimpulsquantenzahl  $l$  hat dabei eine besonders anschauliche Bedeutung: Eigenfunktionen zu  $l = 0$  beschreiben sogenannte  $s$ -Elektronen, und weiter

$$\begin{aligned}
l &= 1: & p - \text{Elektronen} \\
l &= 2: & d - \text{Elektronen} \\
l &= 3: & f - \text{Elektronen} \quad .
\end{aligned}
\tag{108}$$

### 3.7.2 Betrachtungen für Metalle

Die Eigenfunktionen metallischer Festkörper sind wegen der Translationsinvarianz des Potentials BLOCH-Funktionen (Gl. 25). Die zugehörigen Quantenzahlen einer BLOCH-Funktion sind der BLOCH-Vektor  $\vec{k}$  und der Bandindex  $\nu$ .

Im Rahmen des tight-binding-Modells werden diese Blochfunktionen aus einer atomaren Wellenfunktion aufgebaut, wodurch die Klassifizierung durch den Bandindex  $\nu$  entfällt ( $\nu = 1$ ). Infolgedessen ist eine Zerlegung der BLOCH-Funktion nach den Eigenfunktionen des atomaren Problems durchaus möglich (Kap. 3.2). Die Gesamtwellenfunktion  $\Psi_{\vec{k}}(\vec{r})$  kann dann als eine Linearkombination dieser Eigenfunktionen dargestellt werden. Allerdings muß dabei noch die Entartung des jeweiligen Zustandes bezüglich  $l$  und  $m$  beachtet werden:

$$\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{l,m} c_{lm}(\vec{k}) R_{nl}(r) Y_{lm} \left( \frac{\vec{r}}{r} \right) \quad .
\tag{109}$$

Diese Zerlegung der Eigenfunktionen nach  $s$ ,  $p$  und  $d$  Charakter eines Zustandes  $\vec{k}$  ist sehr anschaulich und aufschlußreich bei der Diskussion physikalischer Eigenschaften des Festkörpers. Aufgrund der Normierung der Wellenfunktion gilt

$$\int d^3r |\Psi_{\vec{k}}(\vec{r})|^2 = 1 \quad .
\tag{110}$$

Beschränkt man sich bei der Drehimpulsentwicklung der Wellenfunktion auf  $l = 0$ ,  $l = 1$  und  $l = 2$ , so folgt für die Entwicklungskoeffizienten  $c_{lm}$ :

$$\sum_{lm} |c_{lm}(\vec{k})|^2 = |c_s(\vec{k})|^2 + \sum_{m=-1}^1 |c_{pm}(\vec{k})|^2 + \sum_{m=-2}^2 |c_{dm}(\vec{k})|^2 = 1 \quad .
\tag{111}$$

Die Entwicklungskoeffizienten  $c_{lm}(\vec{k})$  spiegeln die dem Zustand  $\vec{k}$  eigene Mischung von  $s$ -,  $p$ - und  $d$ -Charakter der Elektronen wider. Die verschiedenen Summanden sind somit ein

direktes Maß für das Auftreten eines bestimmten Wellenfunktionscharakters im Zustand  $\vec{k}$ . Definiert man die Wellenfunktionskoeffizienten  $k_s$ ,  $k_p$  und  $k_d$

$$\begin{aligned}k_s(\vec{k}) &= |c_s(\vec{k})|^2 \\k_p(\vec{k}) &= \sum_{m=-1}^1 |c_{pm}(\vec{k})|^2 \\k_d(\vec{k}) &= \sum_{m=-2}^2 |c_{dm}(\vec{k})|^2 \quad ,\end{aligned}\tag{112}$$

so geben diese also die Wahrscheinlichkeiten dafür an, in der Gesamtwellenfunktion  $\Psi_{\vec{k}}(\vec{r})$  die Valenzelektronen als  $s$ -Wellen,  $p$ -Wellen oder  $d$ -Wellen vorzufinden.

## 4 LCAO-Methode

Im tight-binding-Modell sind wir jeweils von einer atomaren Wellenfunktion pro Gitterplatz  $\varphi(\vec{r} - \vec{R}_n)$  ausgegangen, was zur Entstehung genau eines Bandes ( $\nu = 1$ ) geführt hat (Gl. (39)). Im allgemeinen besteht ein Festkörper jedoch aus Atomen, die mehr als eine atomare Wellenfunktion  $\varphi(\vec{r} - \vec{R}_n)$  pro Platz beitragen. Eine folgerichtige Erweiterung des Tight-Binding-Modells ist dann die Linearkombination atomarer Orbitale (linear combination of atomic orbitals - LCAO). Es werden mehrere atomare Lösungen  $\varphi_i(\vec{r} - \vec{R}_n)$  mit den jeweiligen Energien  $\epsilon^i$  zugelassen und linear kombiniert. Infolgedessen entsteht für den Festkörper ein Eigenwertspektrum, das aus verschiedenen Bändern  $\nu$  besteht. Die zugehörige Blochfunktion ist jetzt ebenfalls durch Blochvektor  $\vec{k}$  und Bandindex  $\nu$  charakterisiert

$$\Psi_{\vec{k}\nu} = \sum_n e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_n} \sum_i \tilde{c}_i \varphi_i(\vec{r} - \vec{R}_n) \quad (113)$$

und enthält eine Linearkombination der atomaren Orbitale  $\varphi_i(\vec{r} - \vec{R}_n)$ .  $\tilde{c}_i$  sind die entsprechenden Entwicklungskoeffizienten der Linearkombination. Die Berechnung des Eigenwertspektrums

$$\epsilon_\nu(\vec{k}) = \frac{\int d^3r \Psi_{\vec{k}\nu} \hat{H} \Psi_{\vec{k}\nu}^*}{\int d^3r \Psi_{\vec{k}\nu} \Psi_{\vec{k}\nu}^*} \quad (114)$$

erfolgt in analoger Weise wie im tight-binding-Modell, ist aber wegen der Komplexität des Verfahrens nur noch numerisch möglich.

Ähnlich wie im Tight-Binding-Modell können neben Energieeigenwertspektrum  $\epsilon_\nu(\vec{k})$  und Eigenvektoren  $\Psi_\nu(\vec{k})$  im Rahmen einer LCAO-Methode auch alle bereits diskutierten Eigenschaften wie FERMI-Fläche, FERMI-Geschwindigkeit und Charakter der Wellenfunktion numerisch bestimmt werden.

Derartige Untersuchungen wurden für die typischen Metalle durchgeführt und sollen im weiteren vorgestellt werden.

## 5 Literaturverzeichnis

### Literatur

- [1] Ashcroft, N.W.; Mermin, D.N.:  
„Solid state physics“  
W. B. Saunders Company 1976
- [2] Ziman, J.M.:  
„Prinzipien der Festkörpertheorie“  
Verlag Harri Deutsch Zürich und Frankfurt am Main 1992
- [3] Eschrig, H.: „Ergebnisse der Elektronentheorie der Metalle “
- [4] Eschrig, H.:  
„Optimized LCAO Method and the Electronic Structure of Extended Systems“  
Akademie-Verlag Berlin 1988
- [5] Weißmantel, Ch.; Hamann, Cl. u.a.:  
„Grundlagen der Festkörperphysik“  
VEB Deutscher Verlag der Wissenschaft Berlin 1997
- [6] Moruzzi, V.L.; Janak, J.F.; Williams, A.R.:  
„Calculated Electronic Properties of Metals“  
Pergamon Press New York 1978
- [7] Kittel, Ch.:  
„Einführung in die Festkörperphysik“  
9. Aufl., R. Oldenbourg Verlag GmbH München 1991
- [8] Landolt/Börnstein, Gruppe III, Band 13, Teilband b: „Metalle: Phononenzustände,  
Elektronenzustände und Fermiflächen “Springer-Verlag Berlin, Heildeberg, 1983
- [9] Cracknell, A.P., Wong, K.C.:  
„The fermi surface“  
Clarendon Press Oxford 1973