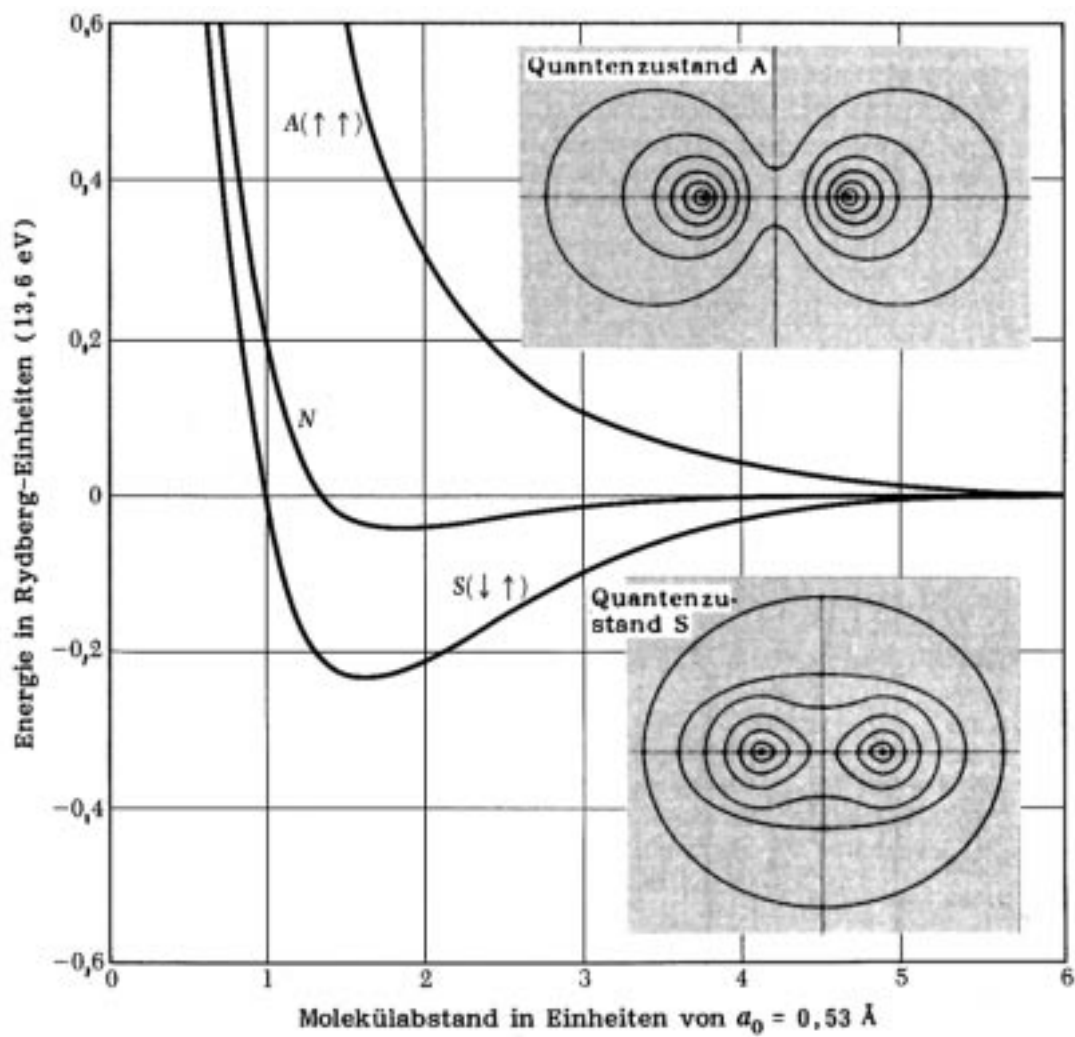


5. Energien und Bindungen der Festkörper



5 Energien und chemische Bindungen des Festkörpers

Die chemische Bindung beruht auf der elektromagnetischen Wechselwirkung der Valenzelektronen. Ist die Zahl der nächsten Nachbaratome gleich der Anzahl der Valenzelektronen, so lässt sich die Bindung durch ein Paar von Elektronen beschreiben, deren Aufenthaltswahrscheinlichkeit zwischen benachbarten Atomen gross ist. Dies ist die sog. *kovalente Bindung*. Kristalle bestehend aus Atomen mit stark unterschiedlicher Elektronennegativität können eine *Ionenbindung* eingehen. Die Elektronen sind dann lokalisiert am Ort der jeweiligen Atome. Im Falle der *metallischen Bindung* gibt es delokalisierte Elektronen, die mit mehreren Atomen wechselwirken (respektive mit dem ganzen Kristall). Weitere sehr viel schwächere Bindungsformen sind die *van der Waals-Bindung* und die *Wasserstoffbrückenbindung*.

Unter der *Bindungsenergie* versteht man die Arbeit, die aufgewendet werden muss, um den Kristall in seine Bestandteile zu zerlegen. Die Bestandteile sind wie folgt definiert: Einen Molekülkristall zerlegt man in Moleküle, einen Ionenkristall in seine Ionen und einen 'Atomkristall' in seine Atome.

Die Definition für den Ionenkristall ist etwas willkürlich, da viele Festkörper partiell ionische Bindungen besitzen. Universeller wäre es, den Körper in neutrale Atombestandteile zu zerlegen.

Man beachte, dass die quantenmechanische Nullpunktsenergie die Bindungsenergie reduziert.

Um die Bindungsenergie zu berechnen, muss im allgemeinen der Grundzustand eines quantenmechanischen Vielkörperproblems gelöst werden. Dies ist schwierig und auch mit schnellen Computern zeitaufwendig. Vollständige Ionenkristalle bilden eine Ausnahme. Es genügt in guter Näherung, nur das ionisierte Atom quantenmechanisch zu behandeln und die elektrostatische Wechselwirkung klassisch zu ermitteln.

Bei einem Edelgaskristall, der nur durch van der Waals Kräfte zusammengehalten wird, genügt es diese Kräfte paarweis aufzusummieren.

5.1 Repetitorium Quantenmechanik

In der Quantenmechanik wird der Phasenraums der klassischen Mechanik durch einen Hilbertraum \mathcal{H} ersetzt. Ein physikalischer Zustand zur Zeit t wird durch ein Element $\Psi(t) \in \mathcal{H}$ beschrieben, das auf eins normiert ist.

Die zeitliche Entwicklung des Zustandes gewinnt man aus der *Schrödingergleichung*:

$$i\hbar\partial_t\Psi = H\Psi, \text{ wobei } H = H^\dagger \text{ (selbstadjungiert)}$$

H ist der Hamiltonoperator: $H : \mathcal{H} \rightarrow \mathcal{H}$.

Da $H = H^\dagger$ bleibt die Norm von $\Psi(t)$ erhalten:

$$\|\Psi(t)\|^2 = (\Psi(t), \Psi(t)) = \|\Psi(0)\|^2 =: 1$$

(Betrachte dazu $\partial_t(\Psi(t), \Psi(t))!$)

Zu jeder Messgröße (Observablen) gibt es einen Operator $\mathcal{O} : \mathcal{H} \rightarrow \mathcal{H}$, der selbstadjungiert (hermitesch) ist. Der Messwert zu \mathcal{O} im Zustand Ψ ist gegeben durch:

$$\langle \mathcal{O} \rangle = (\Psi, \mathcal{O}\Psi) \in \mathbf{R}$$

Der Hamiltonoperator ist die Observable der Energie.

Falls $H(t) = H(0), \forall t$, folgt durch einen Separationsansatz $\Psi(t) = \psi \exp(iEt/\hbar) \Leftrightarrow$

$$H\psi = E\psi ; \quad E \in \mathbf{R} \quad (\text{Eigenwertproblem})$$

Da die Operatoren hermitesch sind, ist es zweckmässig die Bra-Ket-Notation für das Skalarprodukt zu verwenden, d.h.

$$\langle \phi | \mathcal{O} | \psi \rangle := (\phi, \mathcal{O}\psi)$$

Um eine konkrete Darstellung zu erhalten, benötigen wir einen vollständigen Satz von orthonormierten Basisfunktionen von \mathcal{H} . Sei $\{\phi_k\}$ ein solches Basissystem. Wir betrachten die Projektionen (Koordinatenabschnitte) bezüglich dieser Basis:

$$\sum_j \langle \phi_k | H | \phi_j \rangle \langle \phi_j | \psi \rangle = E \langle \phi_k | \psi \rangle$$

Für ein ‘Teilchen’, das sich im euklidischen Raum \mathbf{R}^3 bewegt, benutzt man üblicherweise die Ortsdarstellung. Die Basisfunktionen sind Dirac’sche Deltafunktionen: $|\vec{x}\rangle := \delta(\cdot \Leftrightarrow \vec{x})$. Da der Energieoperator (Hamiltonoperator) für ein Teilchen keine nichtlokalen Terme enthalten kann, ist $\langle \vec{y} | H | \vec{x} \rangle = H(\vec{y})\delta(\vec{y} \Leftrightarrow \vec{x})$. Mit der Definition $\psi(\vec{x}) := \langle \vec{x} | \psi \rangle$ erhalten wir die Schrödingergleichung (stationär) für die *Wellenfunktion* $\psi(\vec{x})$:

$$H(\vec{x})\psi(\vec{x}) = E\psi(\vec{x}), \quad E \in \mathbf{R}$$

Für ein Teilchen im Potential $V(\vec{x})$ lautet der Hamiltonoperator in der Ortsdarstellung:

$$H(\vec{x}) = \left(\frac{\vec{p}^2}{2m} + V(\vec{x}) \right), \quad \text{wobei } \vec{p} = \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla}$$

Seien A, B zwei Operatoren auf \mathcal{H} . Der Kommutator von A und B ist definiert gemäss:

$$[A, B] := AB - BA, \quad \text{z.B.: } [p_k, x_j] = \frac{\hbar}{i} \delta_{kj}$$

Der Operator \mathcal{O} ist eine Erhaltungsgrösse genau dann, wenn \mathcal{O} mit H kommutiert:

$$\frac{d}{dt} \langle \mathcal{O} \rangle_{\Psi(t)} \equiv 0 \quad \Leftrightarrow \quad [H, \mathcal{O}] = 0$$

Beispiel: $H = \vec{p}^2/2m$ und $\mathcal{O} := \vec{p}$. Es gilt natürlich $[\vec{p}, H] = 0$, d.h. der Erwartungswert des Impulses ist eine Erhaltungsgrösse. In diesem Fall lassen sich die Eigenvektoren des Hamiltonoperators durch Eigenwerte des Impulsoperators klassifizieren. Dies haben wir getan im letzten Kapitel!

5.2 Quantenmechanik des Festkörpers

Wir betrachten einen allgemeinen Fall und nehmen deshalb an, dass eine bestimmte Anzahl Elektronen pro Atom (Valenzelektronen) im Festkörper mit denselben Elektronen der Nachbaratome überlappen. Da der Kristall als unendlich ausgedehnt angenommen wird, sind diese Elektronen delokalisiert. Im Falle eines Idealkristalls (vorausgesetzt die Struktur ist bekannt) werden die Rumpfelektronen periodisch über den Kristall fortgesetzt. Jeder Atomkern zusammen mit seinen Rumpfelektronen (Ion) wird als starres Gebilde angenommen.

Der Hamiltonoperator besteht aus drei Anteilen: der Energie der Valenzelektronen H_{el} , der Ionen H_{ion} und der Elektron-Ionen-Wechselwirkung H_{el-ion} :

$$H = H_{el} + H_{ion} + H_{el-ion}$$

Die Terme lauten explizit:

$$H_{el} = \sum_k \frac{\vec{p}_k^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{k \neq k'} \frac{e^2}{|\vec{r}_k \leftrightarrow \vec{r}_{k'}|} \quad (5.1)$$

$$H_{ion} = \sum_i \frac{\vec{P}_i^2}{2M} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq i'} V_{ion}(\vec{R}_i \leftrightarrow \vec{R}_{i'}) \quad (5.2)$$

$$H_{el-ion} = \sum_{k,i} V_{el-ion}(\vec{r}_k \leftrightarrow \vec{R}_i) \quad (5.3)$$

$\{\vec{R}_i\}$ sind die Positionen der Atome (Ionen) und $\{\vec{r}_k\}$ die der Valenzelektronen. Die Gleichgewichtslagen der Atome seien $\{\vec{R}_i^{(0)}\}$. Wir separieren aus H_{ion} und H_{el-ion} die Anteile bezüglich der Gleichgewichtslagen:

$$H_{ion} =: H_{ion}^{(0)} + H_{ph}; \quad H_{ph} = \text{Gitterschwingungsanteil}$$

$$H_{el-ion} =: H_{el-ion}^{(0)} + H_{el-ph}$$

Also:

$$H = H_{el} + H_{el-ion}^{(0)} + H_{ion}^{(0)} + H_{ph} + H_{el-ph}$$

In der *adiabatischen Näherung* wird die Elektron-Phonon-Wechselwirkung vernachlässigt. Das Elektron- und Ionenproblem kann dann separiert werden:

$$H_1 = H_{el} + H_{el-ion}^{(0)} \quad (5.4)$$

$$H_2 = H_{ion}^{(0)} + H_{ph} \quad (5.5)$$

H_1 beschreibt Elektronen für ein fest vorgegebenes Gitterpotential. Die Positionen der Ionen sind in diesem Problem fixiert (keine dynamische Variablen) und können als Parameter betrachtet werden. H_2 beschreibt das Gitterproblem. Die Positionen der Ionen sind hier die dynamischen Variablen.

Sei $\Psi(\{\vec{r}_k\})$ eine Eigenfunktion von H_1 zum Eigenwert $E(\{\vec{R}_i^{(0)}\})$, dann muss man den Eigenwert als Potential in $H_2 =: H_{ion}$ dazuschlagen.

Wegen ungenügender Rechnerleistung der Computer war es bis vor kurzem nicht möglich, das durch die Gleichungen 5.4 und 5.5 beschriebene Problem selbstkonsistent zu lösen, und dadurch die Kristallstruktur sowie die Bindungsenergie vorherzusagen. Als Anfangsbedingung gibt man vernünftige Atompositionen an und beschränkt sich dann auf die Berechnung des elektronischen Problems. Da die Rechnerleistungen kontinuierlich zunehmen, werden die sogenannten '*ab-initio*'-Methoden, bei denen das gesamte Problem selbstkonsistent gerechnet wird, immer mehr an Bedeutung gewinnen.

Wir nehmen im folgenden an, dass die Atompositionen bekannt sind und wenden uns dem Elektronenproblem zu:

$$H_1 = \sum_k \left(\frac{\vec{p}_k^2}{2m} + V(\vec{r}_k) \right) + \frac{1}{2} \sum_{k \neq k'} \frac{e^2}{|\vec{r}_k - \vec{r}_{k'}|} \quad (5.6)$$

Hierbei haben wir folgende Abkürzung eingeführt:

$$V(\vec{r}_k) := \sum_i V_{el-ion}(\vec{r}_k \Leftrightarrow \vec{R}_i^{(0)})$$

Hartree Näherung

$$\text{Ansatz: } \Psi := \psi_1(\vec{r}_1)\psi_2(\vec{r}_2) \cdots \psi_N(\vec{r}_N) \text{ mit } \langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{ij} \quad (5.7)$$

Um die Wellenfunktionen näherungsweise zu ermitteln, benutzen wir die Variationsmethode. Dazu muss man zuerst den Erwartungswert \bar{E} der Energie berechnen:

$$\begin{aligned} \bar{E} = \langle \Psi | H | \Psi \rangle &= \sum_{i=1}^N \int d^3x \psi_i^*(\vec{x}) \left[\Leftrightarrow \frac{\hbar^2}{2m} \Delta_{\vec{x}} + V(\vec{x}) \right] \psi_i(\vec{x}) \quad (5.8) \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \int d^3x \int d^3y \frac{e^2 |\psi_i(\vec{x})|^2 |\psi_j(\vec{y})|^2}{|\vec{x} \Leftrightarrow \vec{y}|} \end{aligned}$$

Für die Funktionen ψ_j erhält man eine Differentialgleichung, wenn das Energiefunktional \bar{E} nach diesen Funktionen minimiert wird. Wegen der Nebenbedingungen $\langle \psi_j | \psi_j \rangle = 1$, ergibt das Variationsprinzip:

$$\delta \left(\bar{E} \Leftrightarrow \sum_k \epsilon_k \langle \psi_k | \psi_k \rangle \right) = 0, \quad \epsilon_k = \text{Lagrange-Parameter}$$

Aus dieser Gleichung folgt die Hartree Gleichung:

$$\left(\Leftrightarrow \frac{\hbar^2}{2m} \Delta_{\vec{x}} + V(\vec{x}) + e^2 \sum_{k(\neq j)} \int d^3y \frac{|\psi_k(\vec{y})|^2}{|\vec{x} \Leftrightarrow \vec{y}|} \right) \psi_j(\vec{x}) = \epsilon_j \psi_j(\vec{x}) \quad (5.9)$$

$$\text{und zudem: } \bar{E} = \sum_{i=1}^N \epsilon_j$$

Die Hartree-Gleichung kann leicht interpretiert werden. Sie hat die selbe Form wie die Schrödingergleichung. Man beachte aber, dass die $\psi_j()$ nun *Quasiteilchen* beschreiben, d.h. Elektronen mit Wechselwirkung. Der Produktansatz 5.7 ist der einfachst mögliche Ansatz. Bei diesem Ansatz gehört zu jedem Teilchen eine Funktion ψ , und die totale Energie ist die Summe der Einteilchenenergien. Es ist erstaunlich, dass der grösste Teil der Festkörperphysik in einem solchen *Einteilchenbild* (Quasiteilchen) verstanden werden kann.

Die Gleichung 5.9 ist eine nichtlineare Integrodifferentialgleichung, die im allgemeinen nur numerisch gelöst werden kann.

Bis anhin haben wir das *Pauli Prinzip* nicht berücksichtigt. Wir nehmen nun den Spinanteil als Koordinate $s_j \in \{\pm 1\}$ in den Wellenfunktionen mit. Da Elektronen Fermionen sind, muss die Wellenfunktion Ψ antisymmetrisch sein, wenn zwei Elektronen vertauscht werden. Dies ist erfüllt, wenn Ψ als Produktansatz in der Form einer Slater-Determinante geschrieben wird:

$$\Psi := (N!)^{-1/2} \sum_{\sigma \in \gamma_N} \text{sign}(\sigma) \psi_{\sigma(1)}(\vec{r}_1, s_1) \cdots \psi_{\sigma(N)}(\vec{r}_N, s_N)$$

Der Erwartungswert \bar{E} der Energie in diesem Zustand ist:

$$\begin{aligned} \langle \Psi | H_1 | \Psi \rangle &= \sum_{i=1}^N \int d^3x \psi_i^*(\vec{x}) [\Leftrightarrow \hbar^2 \Delta / 2m + V(\vec{x})] \psi_i(\vec{x}) + \quad (5.10) \\ &\quad \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N \int d^3x \int d^3y \frac{e^2 |\psi_i(\vec{x})|^2 |\psi_j(\vec{y})|^2}{|\vec{x} \Leftrightarrow \vec{y}|} + \\ &\quad \Leftrightarrow \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N \delta_{s_i, s_j} \int d^3x \int d^3y \frac{e^2 \psi_i^*(\vec{x}) \psi_j^*(\vec{y}) \psi_i(\vec{y}) \psi_j(\vec{x})}{|\vec{x} \Leftrightarrow \vec{y}|} \end{aligned}$$

Die erste Zeile ist eine Summe von *Einteilchenenergien* im äusseren Potential $V()$, wie man es für N *unabhängige* Elektronen erwarten würde.

Der zweite Term beschreibt die klassische *Coulombwechselwirkung* der Elektronenverteilung:

$$= \frac{1}{2} \int d^3x \int d^3y \frac{\rho(\vec{x})\rho(\vec{y})}{|\vec{x} \leftrightarrow \vec{y}|}, \quad \text{wobei:}$$

$$\rho(\vec{x}) := \epsilon n(\vec{x}) \quad \text{und} \quad n(\vec{x}) := \sum_{i=1}^N |\psi_i(\vec{x})|^2$$

Der dritte Term ist die *Austauschenergie*, eine Folge der Antisymmetrie der Wellenfunktion. Dieser Term erniedrigt die Coulombenergie für zwei Teilchen mit parallelen Spin. In diesem Fall sind die beiden Teilchen ununterscheidbar, d.h. die zugehörige Wellenfunktion im Ortsraum muss beim Vertauschen dieser beiden Elektronen antisymmetrisch sein. Dies führt dazu, dass die beiden Elektronen im Mittel etwas weiter voneinander entfernt sind, was die Coulombabstoßung verringert.

Anwenden des Variationsprinzips auf das obige Energiefunktional ergibt eine Differentialgleichung für die Funktionen $\psi_j()$, die *Hartree-Fock-Gleichung*:

$$\left\{ \frac{\hbar^2}{2m} \Delta_{\vec{x}} + V(\vec{x}) + e^2 \sum_{k=1}^N \int d^3y \frac{|\psi_k(\vec{y})|^2}{|\vec{x} \leftrightarrow \vec{y}|} \right\} \psi_j(\vec{x}) \quad (5.11)$$

$$\Leftrightarrow \sum_{k=1}^N \delta_{s_k s_j} e^2 \int d^3y \frac{\psi_k^*(\vec{y}) \psi_j(\vec{y})}{|\vec{x} \leftrightarrow \vec{y}|} \psi_k(\vec{x}) = \epsilon_j \psi_j(\vec{x})$$

Der spinunabhängige Anteil des Potentials wird als *Hartree-Potential* V_H bezeichnet:

$$V_H(\vec{x}) := e^2 \int d^3y \frac{n(\vec{y})}{|\vec{x} \leftrightarrow \vec{y}|}$$

Der spinabhängige Anteil ist das sogenannte *Austauschpotential*, resp. das

Hartree-Fock-Potential:

$$(U_X \psi_j)(\vec{x}) = \int u_{X,j}(\vec{x}, \vec{y}) \psi_j(\vec{y}) d^3 y \quad \text{mit} \quad u_{X,j} := \Leftrightarrow \sum_{k=1}^N \delta_{s_k, s_j} e^2 \frac{\psi_k^*(\vec{y}) \psi_k(\vec{x})}{|\vec{x} \Leftrightarrow \vec{y}|}$$

Mit diesen Abkürzungen gilt somit:

$$\left(\Leftrightarrow \frac{\hbar^2}{2m} + V(\vec{x}) + V_H(\vec{x}) \psi_j(\vec{x}) \right) + (U_X \psi_j)(\vec{x}) = \epsilon_j \psi_j(\vec{x}) \quad (5.12)$$

Diese Gleichungen müssen in einer ‘Selbstkonsistenzschleife’ numerisch gerechnet werden. Der *nichtlokale* Austauschterm birgt dabei grosse Probleme. Es wird deshalb im allgemeinen versucht, ein geeignetes *lokales* Potential für den Austausch zu finden, das dieselbe Physik enthält (aber numerisch natürlich viel einfacher zu handhaben ist).

Das Jellium Modell

(Jellium=geleeartig) Die Ladung der Ionen werden durch eine *konstante* Raumladung $\rho_+ := en_0$ ersetzt. Hierbei ist n_0 die Anzahl der Elektronen N im Grundgebiet Ω dividiert durch das Volumen Ω : $n_0 := N/\Omega$.

Das durch diese Ladungsverteilung erzeugte Potential $V(\vec{x})$ schreibt sich:

$$V(\vec{x}) = \Leftrightarrow e^2 \int_{\Omega} d^3y \frac{n_0}{|\vec{x} \Leftrightarrow \vec{y}|}$$

Wir vernachlässigen zunächst den Austauschterm U_X und erhalten aus der Gleichung 5.9 oder 5.11:

$$\left\{ \Leftrightarrow \frac{\hbar^2}{2m} \Delta + e^2 \int_{\Omega} \frac{n(\vec{y}) \Leftrightarrow n_0}{|\vec{x} \Leftrightarrow \vec{y}|} d^3y \right\} \psi_j(\vec{x}) = \epsilon_j \psi_j(\vec{x}) \quad (5.13)$$

Die ebenen Wellen

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{x}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{x}}$$

sind selbstkonsistente Lösungen dieser Differentialgleichung, da

$$n(\vec{x}) = \sum_{\vec{k}} |\psi_{\vec{k}}(\vec{x})|^2 = \frac{1}{\Omega} \sum_{\vec{k}} 1 = \frac{N}{\Omega} = n_0$$

Ausserdem gilt für die Energien:

$$\epsilon(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m}, \quad \text{und} \quad E = \sum_{\vec{k}} \epsilon(\vec{k})$$

Das letzte Kapitel über freie Elektronen ist exakt im Jellium-Modell.

Das Jellium-Modell führt zum Problem freier Elektronen, die durch ebene Wellen beschrieben werden können. Dieses Modell liefert erstaunlich gute Näherungen für eine ganze Anzahl von Metallen wie z.B. für Alkalimetalle und Al.

Beispiel: Der aus Photoemissionsspektren gewonnene Wert für die Fermienergie von Natrium ist 3.2 eV. Dies entspricht innerhalb von einem Prozent dem freien Elektronenwert $\hbar^2 k_F^2 / 2m$. Diese genaue Übereinstimmung ist eigentlich erstaunlich, da das periodische Potential in der Nähe der Atomkerne sehr stark ist.

Da wir den Austauschterm bis jetzt vernachlässigt haben, besteht natürlich die (naive) Hoffnung, dass die freie Elektronenrechnung durch Mitnahme dieses Termes verbessert wird. Die ebenen Wellen sind auch Eigenfunktionen zum Austauschpotential:

$$(U_X \psi_{\vec{k}})(\vec{x}) = \frac{e^2}{\Omega} \int_{\Omega} \sum_{\vec{q}}^{(N/2)} \frac{\exp(i\vec{q} \cdot (\vec{x} \leftrightarrow \vec{y}))}{|\vec{x} \leftrightarrow \vec{y}|} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{y}} d^3 y$$

Die Variablensubstitution $\vec{y} = \vec{x} \leftrightarrow \vec{R}$ ergibt:

$$\begin{aligned} (U_X \psi_{\vec{k}})(\vec{x}) &= \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{x}} \left\{ \frac{e^2}{\Omega} \sum_{\vec{q}}^{(N/2)} \int_{\Omega} d^3 R \frac{\exp(i\vec{R} \cdot (\vec{q} \leftrightarrow \vec{k}))}{|\vec{R}|} \right\} \\ &= \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{x}} \Sigma_X(\vec{k}) \end{aligned}$$

Also

$$\epsilon_{\vec{k}}^{HF} = \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m} + \Sigma_X(\vec{k}) \quad (5.14)$$

Σ_X beschreibt den Effekt der Austauschwechselwirkung zwischen den Elektronen auf die Dispersionsrelation der Quasiteilchen. Die Funktion Σ_X kann leicht ermittelt werden (siehe z.B. Ashcroft Mermin, Chapter 17):

$$\Sigma_X(\vec{k}) = \frac{e^2}{\pi} F(k/k_F) \quad \text{wobei:} \quad F(x) = 1 + \frac{1 \leftrightarrow x^2}{2x} \ln \left| \frac{1+x}{1 \leftrightarrow x} \right|$$

Aus der Figur 5.1 ist ersichtlich, dass die durch den Austausch verursachte Korrektur in der Dispersionsrelation enorm ist. Ausserdem besteht eine

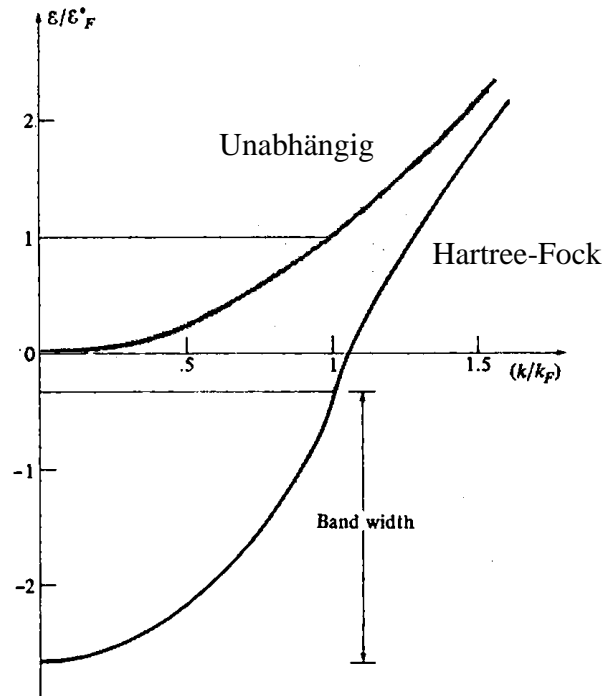


Fig 5.1 Dispersionsrelation für freie, unabhängige Elektronen verglichen mit derjenigen in der Hartree-Fock Näherung.

Singularität bei k_F , was zu völlig falschen Werten z.B. der spezifischen Wärme führt.

Warum ist das Resultat so schlecht? Eine der Ursachen ist das Verhalten des Coulombpotentials, das eine unendlich lange Reichweite besitzt. Dies ist jedoch für ein Festkörper im allgemeinen unphysikalisch, da der 'See' der Elektronen eine Ladung schon über kurze Abstände vollständig abschirmt. Es wäre daher sinnvoller, effektive 'abgeschirmte' Potentiale in der Rechnung anstelle des klassischen Coulombpotentials zu verwenden.

Der zweite Grund für das unphysikalische Resultat liegt daran, dass die Hartree-Fock Gleichung nur *statistische* Korrelationen berücksichtigt, die auf den Austausch identischer Teilchen (Elektronen mit gleichem Spin) zurückzuführen sind. Elektronen mit antiparallelem Spin sollten jedoch auch eine Korrelation aufweisen, da auch hier eine Coulombabstoßung

besteht. Diese Korrekturterme zum Austauschterm werden in der Literatur allgemein als *Elektron-Korrelations-Terme* bezeichnet.

Um die unphysikalische Dispersionsrelation zu vermeiden, hat Slater vorgeschlagen, anstelle des Fock'schen Austauschtermes ein gemitteltes *lokales* Austauschpotential in der 'Hamiltongleichung' zu verwenden. Dieses Potential ist der Mittelwert von $\Sigma_X(\vec{k})$:

$$V_X^{\text{Slater}} := \left(\frac{4\pi}{3} k_F^3 \right)^{-1} \int_{|\vec{k}| < k_F} \Sigma_X(\vec{k}) d^3 k$$

$$V_X^{\text{Slater}} = \Leftrightarrow \frac{3e^2}{2} \left(\frac{3}{\pi} n \right)^{1/3}, \text{ wobei } n = \text{lokale Elektronendichte}$$

Dies führt zur Differentialgleichung:

$$\left(\Leftrightarrow \frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\vec{x}) + e^2 \int d^3 y \frac{n(\vec{y})}{|\vec{x} \Leftrightarrow \vec{y}|} \Leftrightarrow \alpha V_X^{\text{Slater}} \right) \psi_j(\vec{x}) = \epsilon_j \psi_j(\vec{x}) \quad (5.15)$$

Der Parameter $\alpha \approx 1$ erlaubt Korrelationen global mitzuberechnen. Die Gleichung 5.15 ist der Ausgangspunkt fast aller *Bandstrukturrechnungen*. Man spricht von der **LDA** Methode (local density approximation).

Einfache Übungsaufgabe zu den Friedel-Oszillationen:

Betrachte ein eindimensionales Jellium Modell für ein Metall und nehme an, dass an der Stelle $x = 0$ ein Defekt besteht, so dass $\Psi(x = 0) \equiv 0$. Durch Kombination von je zwei ebenen Wellen kann ein vollständiger Satz von Wellenfunktionen konstruiert werden, die der Randbedingung genügen. Die Dispersionsrelation ist identisch zu derjenigen des freien Elektronengases, d.h. $E(\vec{k}) = (\hbar k)^2/2m$. Berechne nun die modifizierte Elektronendichte $n(x)$. Sie sollten folgendes erhalten:

$$n(x) = n_0 \left(1 - \frac{\sin(2k_F x)}{2k_F x} \right)$$

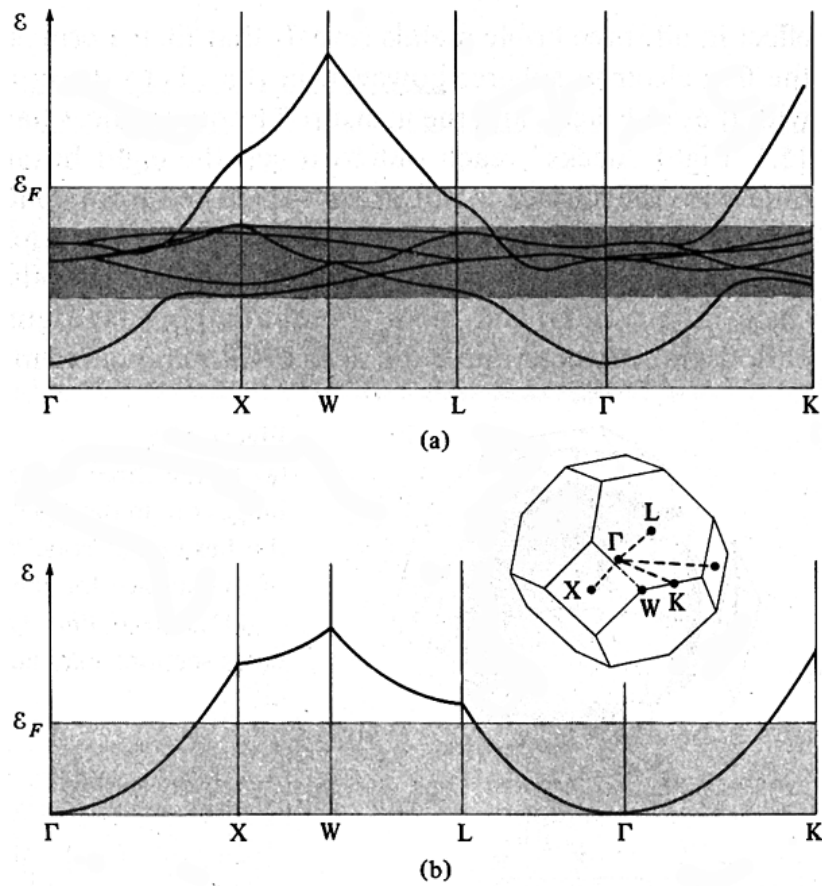


Fig 5.2 Berechnete Bandstruktur für Kupfer a) im Vergleich mit der Lösung für freie Elektronen b).

Diese Oszillationen heissen je nach Kontext *Friedel-Oszillationen* oder Rudermann-Kittel-Oszillationen.

5.3 Die verschiedenen Bindungstypen des Festkörpers

Quantenmechanischen Ursprungs sind die kovalente Bindung, die metallische Bindung und die van der Waals Bindung. Die Ionenbindung kann klassisch verstanden werden.

5.3.1 Die Kovalente Bindung

Diese Bindung ist typisch für die Bindung der Atome in Molekülen, weshalb sie häufig auch als chemische Bindung bezeichnet wird. Sie kann durch Betrachten einfacher Moleküle verstanden werden.

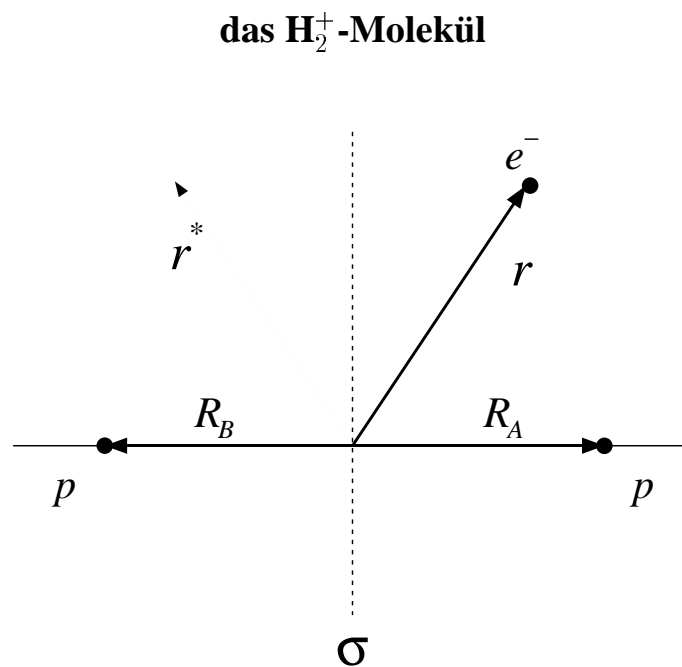


Fig 5.3 Koordinaten der beiden Protonen und des Elektrons im H_2^+ Molekül.

Der Hamiltonoperator für dieses Molekül lautet:

$$H = \frac{\hbar^2}{2m} \Delta + \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{R}_A|} + \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{R}_B|} - \frac{e^2}{|\vec{R}_A - \vec{R}_B|}$$

Zur näherungsweisen Lösung bieten sich Linearkombinationen von Wellenfunktionen ψ_i des Wasserstoffatoms an:

$$H\psi_i = \left(\Leftrightarrow \frac{\hbar^2}{2m} \Delta \Leftrightarrow \frac{e^2}{|\vec{r}|} \right) \psi_i = E_i \psi_i$$

Jede beliebige Funktion kann im Prinzip nach diesen $\{\psi_i\}$'s entwickelt werden. Um den Grundzustand anzunähern, ist es sinnvoll die Grundzustandsfunktionen des H-Atoms zu benutzen. Dies ist die $1s$ -Wellenfunktion:

$$\psi_{1s}(\vec{r}) = (\pi a_B^3)^{-1/2} e^{-r/a_B},$$

wobei $a_B = 4\pi\epsilon_0 \hbar^2 / m e^2$ (SI-Einheiten) = 0.53 Å der Bohr'sche Atomradius ist.

$$E_{1s} = \Leftrightarrow \left(\frac{1}{2} \right) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_B} \text{ (SI) } = \Leftrightarrow 1 \text{ Ry} = \Leftrightarrow 13.6 \text{ eV.}$$

Wir verwenden also den Ansatz

$$\Psi(\vec{r}) := \alpha \psi_A(\vec{r}) + \beta \psi_B(\vec{r}), \text{ wobei: } \psi_{A,B}(\vec{r}) = \psi_{1s}(\vec{r} \Leftrightarrow \vec{R}_{A,B}) \quad (5.16)$$

Diese Methode ist allgemein unter dem Kürzel **LCAO**= '*linear combination of atomic orbitals*' bekannt.

Beachte: das H_2^+ -Molekül ist invariant unter der Spiegelung σ (siehe Figure 5.3). Mit dem Spiegelungsoperator P_σ

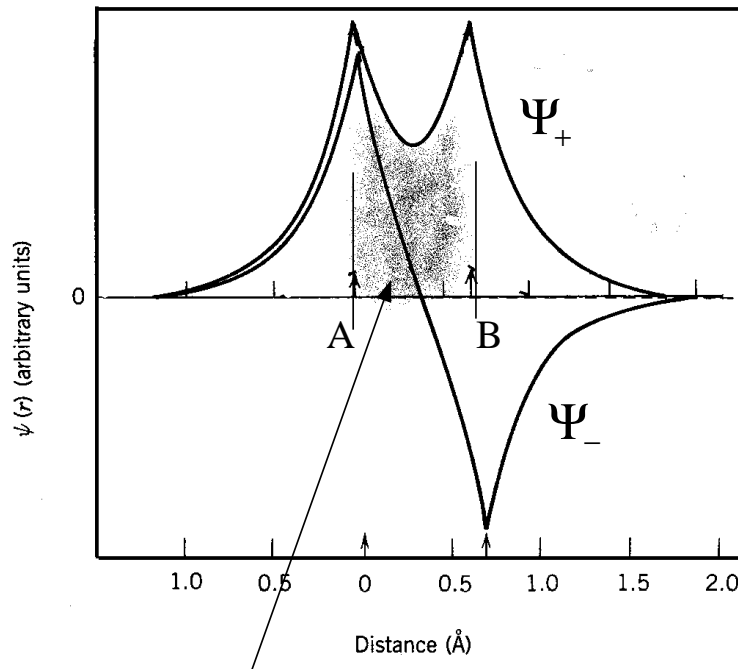
$$P_\sigma : \mathcal{H} \Rightarrow \mathcal{H}; \quad (P_\sigma \phi)(\vec{r}) = \phi(\sigma(\vec{r})) = \phi(\vec{r}^*)$$

folgt, dass H mit P_σ kommutiert: $[H, P_\sigma] = 0$. Die Eigenfunktionen von H können dann nach solchen von P_σ klassifiziert werden (Quantenzahl). Da die Eigenwerte von $P_\sigma = \pm 1$ sind, gibt es die zwei Möglichkeiten:

$$\Psi_\pm(\vec{r}) = N (\Psi_A(\vec{r}) \pm \Psi_B(\vec{r})) \quad (5.17)$$

Die Normierungskonstanten N_\pm werden so gewählt, dass

$$(\Psi_\pm, \Psi_\pm) = 1$$



konstruktive Interferenz

Fig 5.4 Die Amplitude der Wellenfunktionen Ψ_{\pm} längs der Verbindungslinie zwischen den beiden Protonen.

Man berechnet nun die Erwartungswerte der Energien ϵ_{\pm} :

$$\epsilon_{\pm}(R) := \langle \Psi_{\pm} | H | \Psi_{\pm} \rangle ; \quad R := |\vec{R}_A \leftrightarrow \vec{R}_B|$$

Diese funktionale Abhängigkeit ist eine obere Schranke für die exakt berechnete Energie.

$$\text{Es gilt natürlich: } \lim_{R \rightarrow \infty} \epsilon(R) = \Leftrightarrow 1 \text{ Ry}$$

Die symmetrische Kombination führt zu einem *bindenden Zustand* mit der Bindungsenergie $0.13 \text{ Ry} \approx 1.8 \text{ eV}$ (Exp.: 2.8 eV).

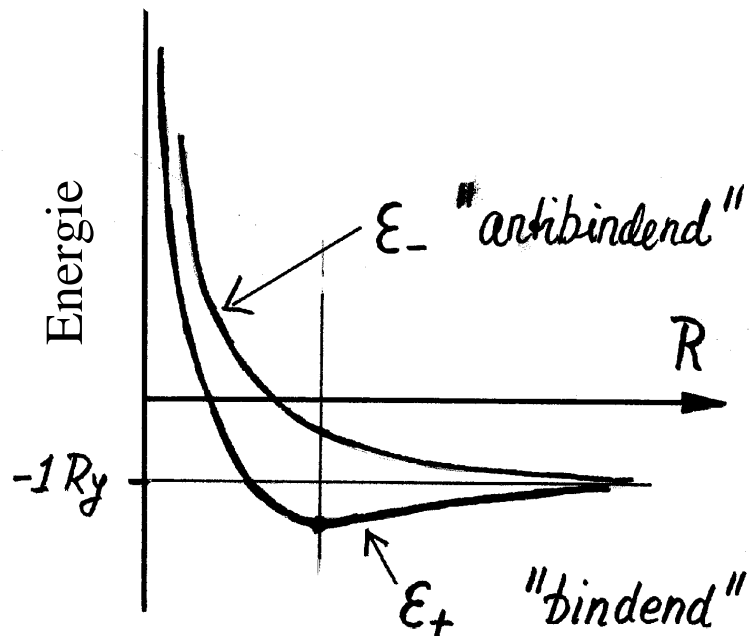


Fig 5.5 Verlauf der Energie als Funktion des Protonenabstandes R .

Es gibt zwei Ursachen für diese Bindung im symmetrischen Zustand Ψ_+ :

- A) Wegen der konstruktiven Interferenz ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons nicht nur gross bei den beiden Protonen, sondern auch dazwischen. Dies reduziert die kinetische Energie, da

$$E_{kin} = \frac{1}{2m} (p\Psi, p\Psi) = \frac{\hbar^2}{2m} \int |\vec{\nabla}\Psi|^2 d^3r$$

- B) Die erhöhte Aufenthaltswahrscheinlichkeit zwischen den Atomen 'schirmt' die Proton-Proton Coulombabstossung partiell ab.

Die kovalente Bindung kommt durch einen grossen positiven Überlapp von zu benachbarten Atomen gehörenden Atomorbitalen der Valenzelektronen zustande. Dies reduziert die quantenmechanische kinetische Energie der Valenzelektronen und verringert die Coulombabstossung zwischen den Atomkernen. Die Bindungsenergie ist proportional zum Überlapp der Atomwellenfunktionen.

Das Wasserstoff Molekül H_2

Der Hamiltonoperator lautet nun:

$$H = \frac{\hbar^2}{2m} (\Delta_1 + \Delta_2) \Leftrightarrow \left(\sum_{j=1,2} \sum_{i=A,B} \frac{e^2}{|\vec{r}_j \Leftrightarrow \vec{R}_i|} \right) + \frac{e^2}{|\vec{r}_1 \Leftrightarrow \vec{r}_2|} + \frac{e^2}{R}$$

Ansatz von *Heitler-London*:

$$\Psi_{\pm}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = N_{\pm} \{ \Psi_A(\vec{r}_1) \Psi_B(\vec{r}_2) \pm \Psi_A(\vec{r}_2) \Psi_B(\vec{r}_1) \}, \quad \text{wobei:}$$

$$\Psi_{A,B}(\vec{r}) := \psi_{1s}(\vec{r} \Leftrightarrow \vec{R}_{A,B})$$

Beachte: Die so definierte Funktion entspricht qualitativ dem Hartree-Fock Ansatz für die Wellenfunktion eines N -Teilchen Problems.

Für die zwei Funktionen Ψ_{\pm} bestehen die Symmetrien:

$$\Psi_+(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \Psi_+(\vec{r}_2, \vec{r}_1), \quad \text{'symmetrisch'}$$

$$\Psi_-(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = -\Psi_-(\vec{r}_2, \vec{r}_1), \quad \text{'antisymmetrisch'}$$

Gemäss dem Pauli Prinzip muss daher die Spinfunktion symmetrisch (antisymmetrisch) für Ψ_+ (Ψ_-) sein, um eine insgesamt antisymmetrische Wellenfunktion beim Vertauschen identischer Fermionen zu erzielen. Für Ψ_+ ist der Gesamtspin $S = 0$, während $S = 1$ für Ψ_- .

Nun berechnet man wie beim H_2^+ -Molekül die Erwartungswerte der Energien:

$$\epsilon_{\pm}(R) = \langle \Psi_{\pm} | H | \Psi_{\pm} \rangle$$

Es zeigt sich, dass auch hier die Wellenfunktionskombination, bei der ein grosser 'konstruktiver' Überlapp zwischen den Atomwellenfunktionen besteht, einen bindenden Zustand liefert. Die Bindungsenergie ist näherungsweise proportional zum Betragsquadrat des Überlappungsintegrals Δ :

$$\Delta := \int \Psi_A(\vec{r}) \Psi_B(\vec{r}) d^3r$$

Genau gleich wie beim H_2^+ Molekül liefert die in den Ortskoordinaten symmetrische Kombination der Atomorbitale ein *bindendes* Molekülorbital, das nun mit zwei Elektronen besetzt ist.

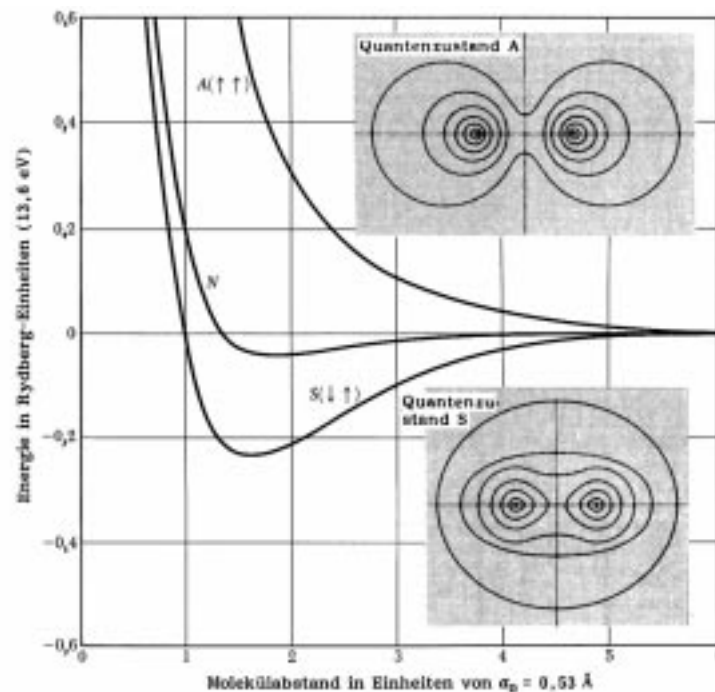


Fig 5.6 Verlauf der Energie als Funktion des Protonenabstandes für das H_2 -Molekül.

Allgemein halten wir folgendes fest:

Die symmetrische und antisymmetrische Kombination zweier Atomorbitale führt zu einem *bindenden* und *antibindenden* Molekülorbital. Diese sogenannte *kovalente* Bindung wird auch *Elektronenpaarbindung* genannt, wenn das Molekülorbital mit zwei Elektronen (Spin $S = 0$) besetzt ist. Die Bindungsenergie ist maximal, wenn der Überlapp der Atomorbitale möglichst gross ist.

Gibt es im Molekül pro bindendem Molekülorbital mehr als zwei Elektronen, besetzen die restlichen Valenzelektronen auch antibindende Orbitale (dies erniedrigt natürlich die Bindungsenergie), z.B. O_2 .

Bis jetzt haben wir nur den Überlapp von zwei identischen Atomwellenfunktionen betrachtet. Im allgemeinen kann der Überlapp erhöht werden, wenn man von Kombinationen von Atomorbitalen ausgeht. Man spricht von *Hybridisierung*

Wir betrachten als Beispiel die Si Struktur. Sie ist kubisch flächenzentriert und besitzt eine zweiatomige Basis mit den Koordinaten $(0, 0, 0)$ und $(1/4, 1/4, 1/4)$, siehe Figur 5.7.

Jedes Siliziumatom sitzt im Zentrum eines regulären Tetraeders, der durch die vier Nachbaratome gebildet wird. Die atomare Konfiguration von Si ist $[Ne] 3s^2 3p^2$, d.h. es existieren vier Valenzelektronen, genau gleich viele wie nächste Nachbarn. Paare nächster Nachbarn bilden nun durch Überlappung geeigneter Wellenfunktionen je eine kovalente Bindung, die zweifach besetzt ist, d.h. eine Elektronenpaarbindung. Die Bindungsachsen liegen in den vier äquivalenten $(1\ 1\ 1)$ Richtungen, siehe Figur 5.8. Da jedes der Si Atome äquivalent ist, müssen die Bindungen für alle vier Nachbaratome identisch sein. In der LCAO-Näherung besteht die Aufgabe nun darin, geeignete Wellenfunktionen aus den $3s$ und $3p$ Zustände zu konstruieren, die zu einem möglichst grossen Überlapp führen.

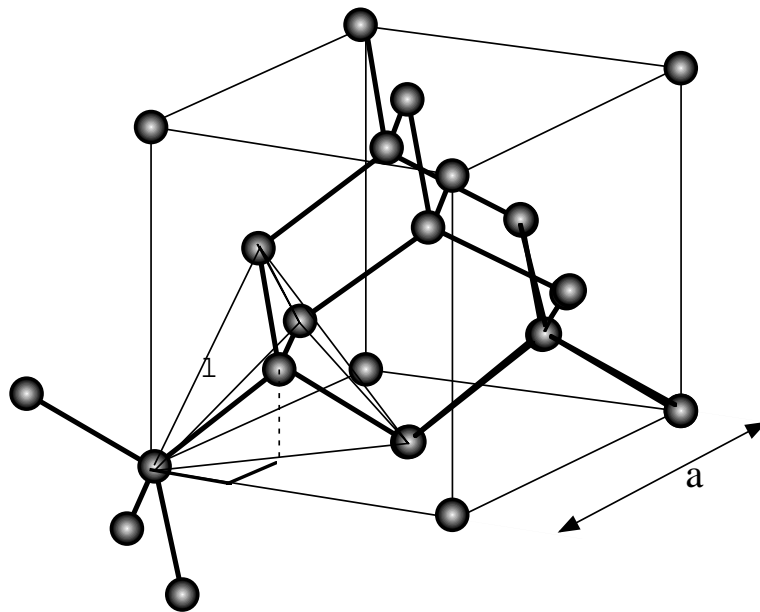


Fig 5.7 Si Kristallstruktur.

Die Atomorbitale sind von der Form:

$$\begin{aligned}
 |3s\rangle &= \text{Polynom}(r) \cdot \exp(\Leftrightarrow Zr/3a_B) \\
 |3p_0\rangle &= \text{Polynom}(r) \cdot \exp(\Leftrightarrow Zr/3a_B) (z) \quad \text{für } m = 0 \\
 |3p_{\pm 1}\rangle &= \text{Polynom}(r) \cdot \exp(\Leftrightarrow Zr/3a_B) (x \pm iy) \quad \text{für } m = \pm 1
 \end{aligned}$$

Wir benutzen nun gerichtete p -Wellenfunktionen:

$$|p_z\rangle := |3p_0\rangle \quad (5.18)$$

$$|p_x\rangle := \frac{1}{\sqrt{2}} (|3p_{+1}\rangle + |3p_{-1}\rangle) \quad (5.19)$$

$$|p_y\rangle := \frac{1}{i\sqrt{2}} (|3p_{+1}\rangle \Leftrightarrow |3p_{-1}\rangle) \quad (5.20)$$

Die drei Funktionen sind Eigenfunktionen von \vec{L}^2 aber nicht mehr von L_z mit Ausnahme der Funktion $|p_z\rangle$. Da Spin 1 Wellenfunktionen sich wie Vektoren transformieren, verhalten sich die drei in Gleichung 5.20 beschriebenen Funktionen wie die Komponenten eines Vektors.

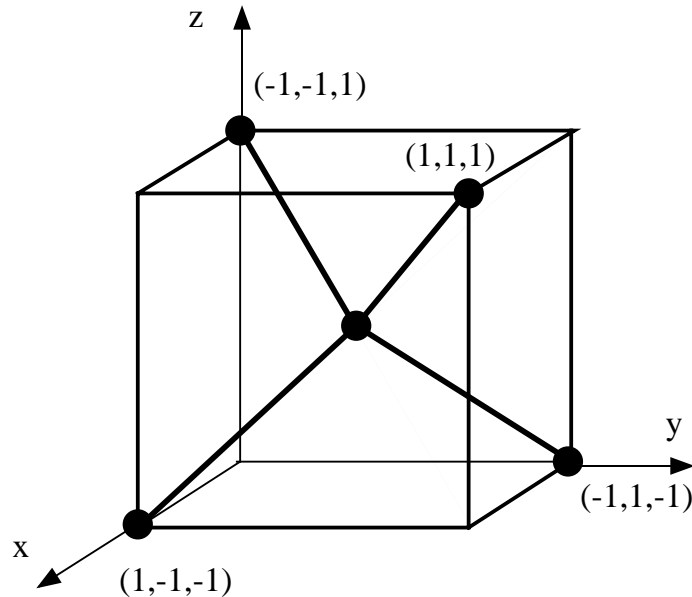


Fig 5.8 Si Kristallstruktur.

Wir benötigen nun Orbitale, die in die $(1, 1, 1)$ Richtung weisen:

$$|p_1\rangle := \frac{1}{\sqrt{3}} (|p_x\rangle + |p_y\rangle + |p_z\rangle) \text{ für } [111] \quad (5.21)$$

$$|p_2\rangle := \frac{1}{\sqrt{3}} (|p_x\rangle \Leftrightarrow |p_y\rangle \Leftrightarrow |p_z\rangle) \text{ für } [1\bar{1}\bar{1}] \quad (5.22)$$

$$|p_3\rangle := \frac{1}{\sqrt{3}} (\Leftrightarrow |p_x\rangle + |p_y\rangle \Leftrightarrow |p_z\rangle) \text{ für } [\bar{1}1\bar{1}] \quad (5.23)$$

$$|p_4\rangle := \frac{1}{\sqrt{3}} (\Leftrightarrow |p_x\rangle \Leftrightarrow |p_y\rangle + |p_z\rangle) \text{ für } [\bar{1}\bar{1}1] \quad (5.24)$$

Im Bild Fig. 5.9 ist die Funktion $|p_1\rangle$ dargestellt. Diese Wellenfunktion wird zu einem relativ starken Überlapp zwischen den Orbitalen der Atome A und B führen. Die 'negative' Keule des $|p_1\rangle$ Orbitals zeigt hingegen noch ins Leere. Dies lässt sich durch Hybridisierung mit dem $|3s\rangle$ -Orbital vermeiden.

Hybridzustand für ein Valenzelektron von Si in die (111) -Richtung:

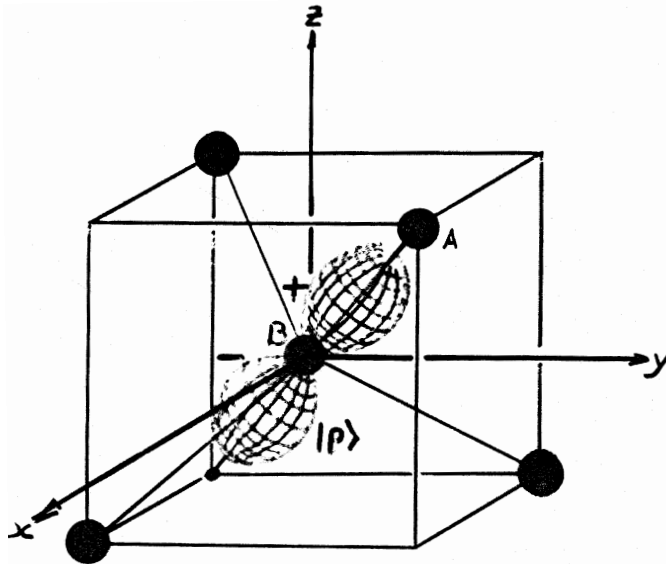


Fig 5.9 Die Wellenfunktion $|p_1\rangle$.

$$|\Psi_1\rangle := \frac{1}{2} (|3s\rangle + |p_x\rangle + |p_y\rangle + |p_z\rangle)$$

Beachte: Dieser Zustand ist nicht mehr Eigenzustand zum Hamiltonoperator des isolierten Si Atoms, denn die Energie E_s für den s -Zustand ist kleiner als die Energie E_p des p -Zustandes. Die Konstruktion der Wellenfunktion Ψ_1 (des Hybridzustandes) 'kostet' Energie. Der Erwartungswert der Energie für die $3s^2 3p^2$ -Konfiguration des Atoms ist:

$$\bar{E} = \frac{1}{2}E_s + \frac{1}{2}E_p$$

Für den Hybridzustand gilt jedoch:

$$\bar{E}_H = \frac{1}{4}E_s + \frac{3}{4}E_p > \bar{E}$$

Die Überlappung mit der Wellenfunktion des Nachbaratoms ergibt bei gleichem Vorzeichen ein Molekülorbital, das doppelt besetzt zu einer Energieerniedrigung führt. Diese Energieabnahme muss grösser als die zur Hybridisierung aufgewendete Arbeit sein, um einen bindenden Zustand zu erhalten.

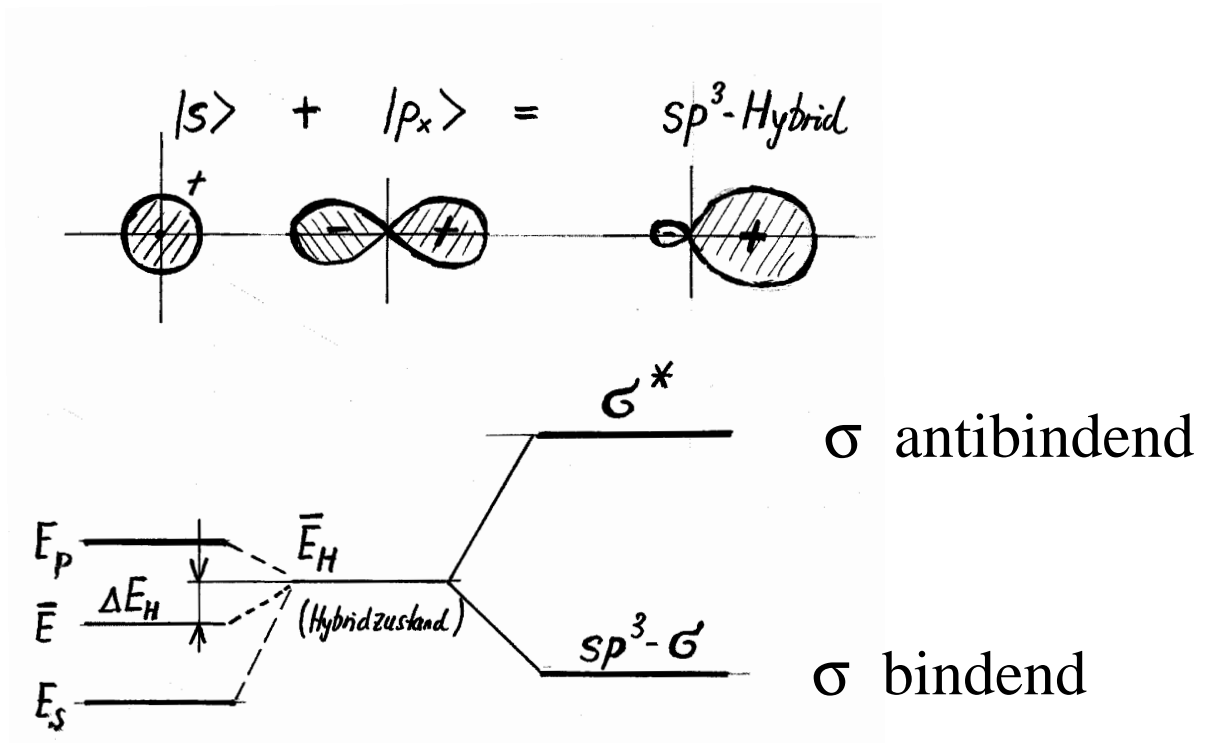


Fig 5.10 Hybridisierung und Energieschema.

Die Bindungsenergie für Si beläuft sich auf 4.64 eV und die für Diamant auf 7.36 eV pro Atom.

Die kovalente Bindung ist stark *gerichtet*, weshalb die Raumfüllung im allgemeinen gering ist (spez. Masse ist gering).

5.3.2 Die Metallische Bindung

Der Ausgangspunkt zur Berechnung metallischer Systeme bildet die Differentialgleichung von Slater, Gleichung 5.15. Da diese nur numerisch gelöst werden kann, müssen wir uns auf qualitative Argumente beschränken.

Die Valenzelektronen sind nun über den ganzen Festkörper delokalisiert. Diese starke Ausbreitung der Wellenfunktionen erniedrigt die totale kinetische Energie beträchtlich. Für das freie Fermi Gas gilt: $E_{kin} = 3E_F/5$. Wir vergleichen dies mit dem Wasserstoffatom. Das Elektron im H-Atom ist lokalisiert auf ein Gebiet der Dimension a_B (Bohr'scher Atomradius). Aus der Unschärferelation $\Delta p \Delta x \approx \hbar$ ergibt sich ein quantenmechanischer kinetischer Energiebeitrag von der Grössenordnung

$$\frac{1}{2m}(\Delta p)^2 = \hbar^2/(2ma_B^2) = 1 \text{ Ry} = 13.5 \text{ eV}.$$

Dieser Energiebeitrag, der mit zunehmender Lokalisierung schnell anwächst, sorgt dafür, dass das H-Atom stabil ist. Der Energiebeitrag von $\approx 13 \text{ eV}$ pro Atom ist deutlich grösser als typische Werte für $3E_F/5$ ($E_F \approx 5 \text{ eV}$).

Anstatt von der Slater Gleichung auszugehen, könnten wir versuchen, das viel einfachere Jellium Modell zur Berechnung der Bindungsenergie anzuwenden. In diesem Modell (ohne Austauschwechselwirkung) kompensiert die Elektron-Elektron-WW gerade die Elektron-Ion-WW. Die Energieeigenwerte sind $\epsilon(\vec{k}) = (\hbar\vec{k})^2/2m > 0!$ Die positive totale Energie $E = \sum \epsilon(\vec{k})$ besagt, dass es keine bindenden Zustände im Jellium Modell gibt! Dieses Modell kann deshalb die Bindungsenergie nicht vorhersagen. Der Austauschterm Σ_X ist zwar in der Lage, die totale Energie negativ werden zu lassen. Da er aber zu anderen physikalischen Problemen führt, wollen wir ihn besser weglassen.

Aus numerischen Rechnungen folgt, dass die Elektron-Elektron-WW im allgemeinen deutlich kleiner als die negative Elektron-Ion-WW ist. Die

Bindungsenergie metallischer System wird in erster Näherung durch die positive *kinetische Energie* und durch die *negative Elektron-Ion WW* bestimmt. Die Austauschenergie und die Elektron-Elektron-WW ergeben Korrekturen.

Abschätzung der Bindungsenergie

Wir betrachten ein Valenzelektron pro Atom und nehmen an, dass dieses homogen über eine Kugel mit Radius $r_0 := n^{-1/3}$ ausgeschmiert ist. Im Zentrum der Kugel befindet sich das Ion. Wir können uns diese Kugel periodisch fortgesetzt denken.

Die Coulombenergie zwischen Elektron und Ion ergibt sich zu:

$$\begin{aligned} W_{EI} &= \Leftrightarrow \int \frac{e\rho(\vec{r})}{4\pi\epsilon_0 r} d^3r = \Leftrightarrow \int_0^{r_0} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \cdot \frac{1}{4\pi r_0^3/3} \cdot 4\pi r^2 dr \\ W_{EI} &= \left(\frac{\Leftrightarrow e^2}{8\pi\epsilon_0 a_B} \right) 3 \frac{a_B}{r_0} \\ &= \Leftrightarrow 1 \text{ Ry} \left(3 \frac{a_B}{r_0} \right) \end{aligned}$$

Für die kinetische Energie folgt:

$$\begin{aligned} E_{kin} &= \frac{3}{5} E_F = \frac{3}{5} \frac{(\hbar k_F)^2}{2m}; \text{ mit } k_F = (3\pi^2 n)^{1/3} \text{ folgt:} \\ &= \frac{3}{5} \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2)^{2/3} \frac{1}{a_B^2} \left(\frac{a_B}{r_0} \right)^2 \\ &= 1 \text{ Ry} \left\{ \frac{3}{5} (3\pi^2)^{2/3} \right\} \left(\frac{a_B}{r_0} \right)^2 \quad \left(a_B = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{me^2} \right) \end{aligned}$$

Zusammengefasst folgt für die totale Energie

$$E = 1 \text{ Ry} \left(\frac{a_B}{r_0} \right) \left\{ \Leftrightarrow 3 + 5.74 \left(\frac{a_B}{r_0} \right) \right\} \quad (5.25)$$

Diese Energie ist negativ (entspricht der Bindungsenergie), falls r_0 nicht zu klein ist:

$$r_0 \gtrsim 2a_B \quad \text{oder:} \quad n_0 \lesssim \frac{1}{8a_B^3} \quad (5.26)$$

Zwei Beispiele:

Kalium ist bcc mit $a = 5.22 \text{ \AA} \rightarrow r_0 = 4.1 \text{ \AA}$. Daraus ergibt sich $\Leftrightarrow E(\text{K}) = 3.9 \text{ eV}$. Experimentell: $\Leftrightarrow E(\text{K}) = 0.93 \text{ eV}$.

Natrium ist auch bcc mit $a = 4.22 \text{ \AA} \rightarrow r_0 = 3.35 \text{ \AA}$. Daraus ergibt sich $\Leftrightarrow E(\text{Na}) = 4.47 \text{ eV}$. Experimentell: $\Leftrightarrow E(\text{Na}) = 1.11 \text{ eV}$.

Die Übereinstimmung ist nicht besonders gut. Der Grund liegt in der Vernachlässigung des Ionenproblems. Zur Erinnerung: die Jellium- oder Slater-Gleichung behandelt nur das Elektronenproblem. Zur totalen Energie muss die Ion-Ion-WW noch mitgenommen werden. Dies ergibt einen zusätzlichen positiven Beitrag.

Die experimentellen Werte für die *Ionisierungsenergie* I für die beiden Alkalimetalle sind: $I(\text{K}) = 4.34 \text{ eV}$ und $I(\text{Na}) = 5.14 \text{ eV}$. Dies stimmt viel besser mit der obigen Abschätzung überein.

Wir halten allgemein fest: Die totale Energie, die sich aus der Berechnung des Elektronenproblems ergibt, ist eine gute Näherung für die *Ionisierungsenergie*.

Mott'scher Metall-Isolator Übergang

Wir betrachten die Reaktion eines freien Fermigas der Dichte n_0 auf eine externe elektrostatische Störung, und zwar auf eine zusätzlich am Orte $\vec{r} = 0$ angebrachte positive Punktladung e . In die Umgebung dieser Punktladung wird ein Überschuss von Elektronen hingezogen, der die Punktladung und das elektrische Potential über eine bestimmte Länge vollständig abschirmt.

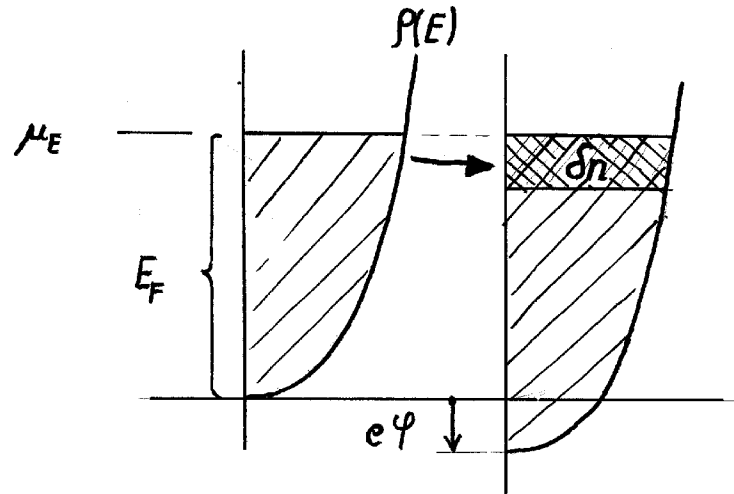


Fig 5.11 Einfluss eines lokalen Störpotentials ϕ auf das Fermigas.

Der Elektronenüberschuss sei $\delta n := n(\vec{r}) \Leftrightarrow n_0 > 0$. Das elektrische Potential ϕ ist nach unserer Konvention negativ. Gemäss Figure 5.11 gilt approximativ:

$$\delta n(\vec{r}) = \Leftrightarrow \rho(E_F) \cdot e\phi \quad \text{wobei } \rho(E_F) \text{ die Zustandsdichte ist}$$

Wir müssen die Poisson Gleichung selbstkonsistent lösen:

$$\epsilon_0 \Delta \phi = e (\delta(\vec{r}) + \rho(E_F) e\phi)$$

$$\text{Definition: } \lambda_{TF}^{-2} := (e^2 \rho(E_F) / \epsilon_0) \quad (5.27)$$

Die ist die sogenannte *Thomas-Fermi Abschirmlänge* des Elektronengases (für gute Metalle $\approx 1 \text{ \AA}$) Mit dieser Abkürzung erhalten wir:

$$\Delta \phi \Leftrightarrow \left(\frac{1}{\lambda}\right)^2 \phi = 0, \quad \vec{r} \neq 0$$

Dies ist die Helmholtz Gleichung für eine ‘imaginäre’ Wellenlänge, siehe Gleichung 2.8. Die Lösung unseres Problem lautet nun:

$$\phi(\vec{r}) = \Leftrightarrow \frac{e}{4\pi\epsilon_0 r} e^{-r/\lambda_{TF}} \quad (5.28)$$

Anstelle des gewöhnlichen Coulombpotentials $\frac{e}{4\pi\epsilon r}$ haben wir nun ein sogenanntes abgeschirmtes Potential ϕ , das eine *endliche* (sehr kurze) Reichweite besitzt.

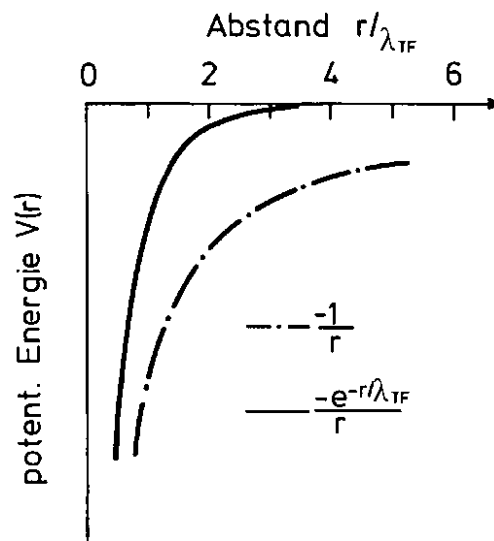


Fig 5.12 Das durch ein Fermi Gas abgeschirmtes Coulombpotential einer positiven Punktladung e am Orte 0.

Aus $\rho(E_F) = \frac{3}{2} \frac{n}{E_F}$ und $E_F = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n)^{2/3}$ folgt:

$$\begin{aligned} \lambda_{TF}^{-2} &= \frac{m e^2 (3\pi^2 n)^{1/3}}{\hbar^2 \pi^2 \epsilon_0} \\ &= \frac{4}{\pi} (3\pi^2)^{1/3} \left(\frac{n}{a_B^3} \right)^{1/3} \end{aligned}$$

$$\lambda_{TF} \approx \frac{1}{2} \left(\frac{a_B^3}{n} \right)^{1/6} \quad (5.29)$$

Bedingung nach Mott:

Ein Material ist metallisch, wenn sich ein gebundener Zustand im abgeschirmten Potential aufgrund der zu starken Lokalisation nicht bilden kann, d.h. $\lambda_{TF} \lesssim a_B$. Hieraus ergibt sich für die Konzentration n_0 der Valenzelektronen:

$$n_0 \gtrsim \frac{1}{(4a_B)^3} \quad (5.30)$$

Zusammen mit der Gleichung 5.26 ergibt sich für $r_0 := n_0^{-1/3}$:

$$2a_B \lesssim r_0 \lesssim 4a_B \quad (5.31)$$

5.3.3 Die Ionenbindung

Klassische Beispiele sind die Alkalihalogenide, z.B. NaCl (fcc) oder CsCl (kubisch). Bei der Bindung erfolgt ein vollständiger Elektronentransfer vom Alkaliatom zum Halogen, so dass als Einheit das Ionenpaar Na^+Cl^- vorliegt. Die Ionen sind in erster Ordnung kugelsymmetrisch, da die Elektronenkonfiguration einer Edelgaskonfiguration entspricht. Die äußerste Elektronenschale ist also vollständig besetzt. Zum Beispiel: $\text{Na}^+ \sim [\text{Ne}]$, $\text{F}^- \sim [\text{Ne}]$ und $\text{Cl}^- \sim [\text{Ar}]$. Aus diesem Grund ist es möglich ein Kugelmodell zu benutzen, um die mögliche Struktur ausgehend von einem effektiven Ionenradius r_{\pm} vorherzusagen. Beispiele: $r_+(\text{Na}^+) = 0.95 \text{ \AA}$, $r_+(\text{Rb}^+) = 1.48 \text{ \AA}$, $r_+(\text{Cs}^+) = 1.69 \text{ \AA}$ und $r_-(\text{Cl}^-) = 1.81 \text{ \AA}$. Da die Bindung durch die Anziehung zwischen Anion und Kation zustande kommt, legt man als Bedingung fest, dass sich die Ionen unterschiedlicher Polarität berühren sollen. Hierzu wollen wir die drei wichtigsten Strukturvertretern von Ionenkristallen betrachten:

Im *kubischen* Kristall (mit zweiatomiger Basis) betrachtet man einen (110)-Schnitt durch die Einheitszelle, siehe Figure 5.13.

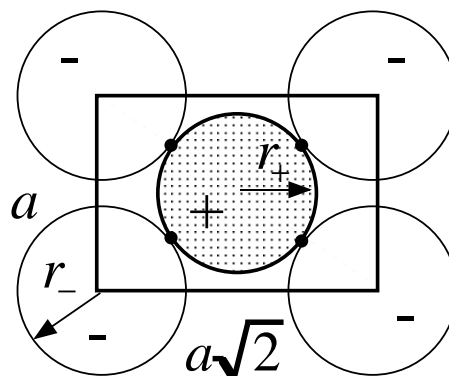


Fig 5.13 Zum Kugelmodell der Ionenbindung im kubischen Kristall. Schnitt parallel zur (110)-Fläche.

Aus den beiden Bedingungen: $2r_- + 2r_+ = \sqrt{3}a$ und $2r_- \leq a$ folgt:

$$r_+/r_- \geq \sqrt{3} \Leftrightarrow 1 = 0.732 \quad (\text{kubisch})$$

Für den fcc Kristall betrachten wir die Struktur parallel zur (100)-Ebene, Figure 5.14.

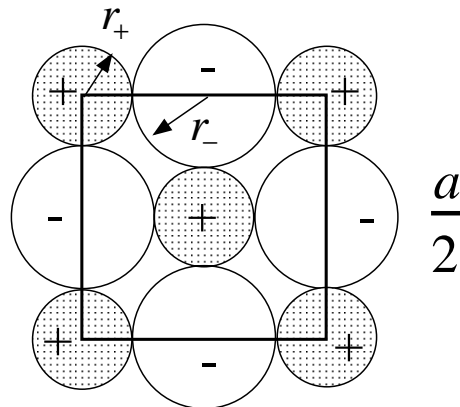


Fig 5.14 Zum Kugelmodell der Ionenbindung im fcc Kristall. Schnitt parallel zur (100) Fläche.

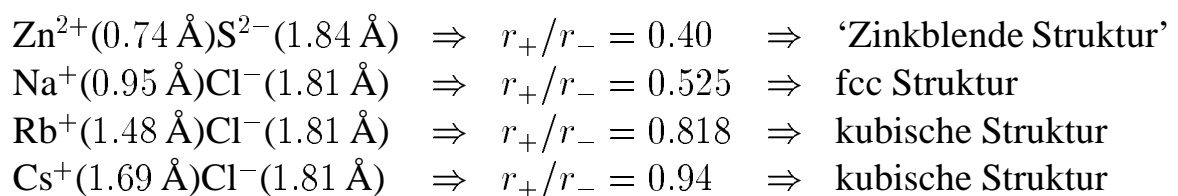
Aus den beiden Bedingungen: $2r_- + 2r_+ = a/2$ und $2r_- \leq a\sqrt{2}/4$ folgt:

$$r_+/r_- \geq \sqrt{2} \Leftrightarrow 1 = 0.414 \quad (\text{fcc})$$

Analog ergibt sich für die ZnS-Struktur die Bedingung (Übungen):

$$r_+/r_- \geq \sqrt{3/2} = 0.225 \quad (\text{fcc})$$

Beispiele:



Die Bindungsenergie ist rein elektromagnetischer Natur und kann durch Summation der Coulombenergien ermittelt werden. Kommen zwei Ionen einander jedoch zu nahe, so dass besetzte Wellenfunktionen überlappen,

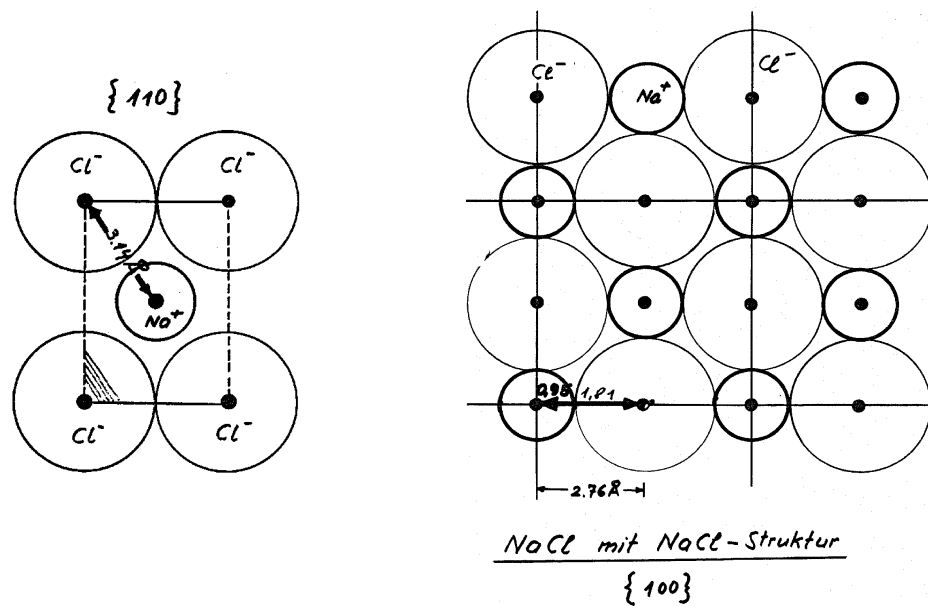


Fig 5.15 Kugelmodell für NaCl im Falle der kubischen und der fcc Struktur.

erfolgt eine Abstossung, die phänomenologisch zum Beispiel wie folgt modelliert werden kann:

$$U_r = Nzae^{-R/b}$$

Hierin ist z die Anzahl nächster Nachbarn, N die Anzahl der Ionenpaare im Kristall, R der Abstand zwischen nächsten Nachbarn und a, b Konstanten.

Die anziehende Wechselwirkung ergibt sich wie gesagt durch Summation. Wir nehmen an, dass die Ionen nur einfach geladen sind:

$$\begin{aligned} U_a &= \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \left(\frac{\pm e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i \leftrightarrow \vec{r}_j|} \right) = \frac{1}{2} \sum_i \left\{ e^2 \sum_{j(\neq i)} \frac{\pm 1}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i \leftrightarrow \vec{r}_j|} \right\} \\ &= \frac{1}{2} \sum_i U_i = NU_i, \end{aligned}$$

da U_i unabhängig vom Index ist. Das positive Vorzeichen gilt für gleichartige Ladungen. Für die Abstände zwischen Ionen definieren wir: $p_{ij}R :=$

$|\vec{r}_i \Leftrightarrow \vec{r}_j|$. Also:

$$U_i = \sum_{j(\neq i)} \frac{\pm e^2}{4\pi\epsilon_0 R p_{ij}} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \sum_{j(\neq i)} \frac{\pm 1}{p_{ij}}$$

Die letzte Summe wird *Madelung'sche Zahl* α genannt:

$$\alpha := \Leftrightarrow \sum_{j(\neq i)} \left(\frac{\pm 1}{p_{ij}} \right) \quad \text{Madelung'sche Zahl} \quad (5.32)$$

Mit dieser Abkürzung ergibt sich für die totale Energie $U_{tot} = U_r + U_a$:

$$U_{tot} = N \left(z a e^{-R/b} \Leftrightarrow \alpha \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \right) \quad (5.33)$$

Die Reihe in der Gleichung 5.32 konvergiert nur bedingt. Um eine schnelle Konvergenz zu erreichen, kommt es darauf an, wie die einzelnen Summanden addiert werden. Bis jetzt haben wir Oberflächeneffekte nicht mitberücksichtigt. Diese spielen beim Aufsummieren eine wichtige Rolle. Man kann den Körper so unterteilen, dass er ein resultierendes Dipolmoment besitzt oder nicht. Der Unterschied in der Energie entspricht der Coulombenergie des elektrischen Feldes im Aussenraum, das durch die Polarisation \vec{P} erzeugt wird.

Evjen hat eine einfache Methode angegeben, um die Madelung'sche Zahl leicht auszurechnen. Die Vorschrift besteht darin, bei jedem Summationsschritt dafür zu sorgen, dass das Gebiet ungeladen ist und kein resultierendes Dipolmoment aufweist. Man beginnt bei einem beliebigen Zentralion.

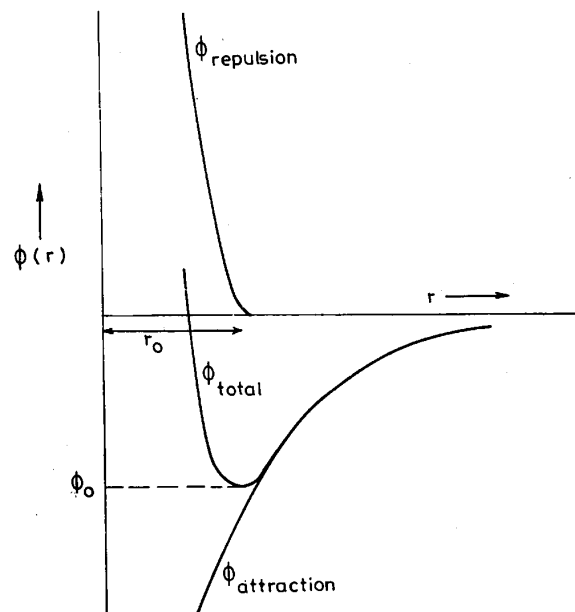


Fig 5.16 Das Verhalten der totalen potentiellen Energie.

Um dieses legt man Bereiche $B_1 \subset B_2 \subset B_3 \dots$. Die Ionen am Rand dieser Bereiche werden nur anteilmässig mitgerechnet.

Beispiel für die lineare Kette

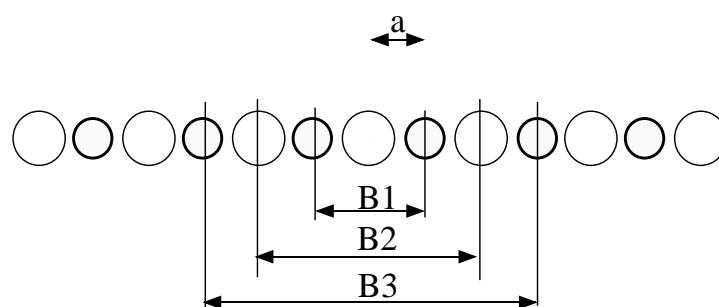


Fig 5.17 Lineare Kette eines eindimensionalen Ionenkristalls. Die Bereiche B_1 , B_2 , $B_3 \dots$ sind angegeben.

Für dieses Beispiel ergibt sich:

$$\alpha_1 = 1/2 + 1/2 = 1$$

$$\alpha_2 = \alpha_1 + 1/2 + 1/2 \Leftrightarrow 1/4 \Leftrightarrow 1/4 = 3/2 = 1.5$$

$$\alpha_3 = \alpha_2 \Leftrightarrow 1/4 \Leftrightarrow 1/4 + 1/6 + 1/6 = 4/3 = 1.33$$

Allgemein ergibt sich:

$$\alpha = 2 \sum_k^{\infty} (\Leftrightarrow 1)^{k+1} \frac{1}{k} = 2 \log 2 = 1.39$$

Die Summation nach Evjen liefert bereits nach dem dritten Summationsschritt eine sehr gute Näherung (gute Konvergenz).

Übung: Berechne für eine zweidimensionale NaCl Struktur $\alpha_i, i = 1 \dots 3$. Der Sollwert $\alpha_{\infty} = 1.6155$

Für die drei häufigsten Vertreter ionischer Kristalle lautet die Madelung'sche Zahl:

	CsCl-Struktur	NaCl-Struktur	ZnS-Struktur
α	1.762	1.747	1.638

Mit Hilfe von α und der Ionenradien lässt sich der attraktive Anteil der Bindungsenergie (die Coulombenergie) leicht berechnen.

Übung: NaCl ist fcc mit $r_+ = 0.95 \text{ \AA}$ und $r_- = 1.81 \text{ \AA}$. Daraus folgt: $R = 2.76 \text{ \AA}$ und für die Energie

$$\Leftrightarrow \alpha \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} = \Leftrightarrow \alpha \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 a_B} \cdot \frac{2a_B}{R} = (\Leftrightarrow 1 \text{ Ry}) \times 0.671 = 9 \text{ eV}$$

Bindungsenergien der Ionenkristalle sind typisch im Bereich $5 \Leftrightarrow 10 \text{ eV}$.

5.3.4 Die van der Waals Bindung

Dies ist die schwächste Form der Bindung in Festkörpern. Sie liefert den Hauptbeitrag bei Edalgaskristallen und Molekulkristallen, z.B. bei Argon oder bei einem Kristall, der durch Alkane (C_nH_{2n+2}) gebildet wird. Die atomare- oder molekulare Einheit besitzt keine freien Bindungen. Bei Edalgaskristallen ist die 'Schale' der n -ten Generation vollständig besetzt. Bei einem Molekulkristall sind alle Orbitale der Moleküle doppelt besetzt. Es wäre nun noch möglich, dass jedes dieser Moleküle ein permanentes elektrisches Dipolmoment aufweist. In diesem Fall ergibt sich eine attraktive Dipol-Dipol-Wechselwirkung, die proportional zu r^{-3} ist (r ist der Abstand von benachbarten Molekülen). Falls aber kein permanentes Dipolmoment auftritt, besteht dennoch die Möglichkeit einer attraktiven Dipol-Dipol-WW mit einer r^{-6} Abstandsabhängigkeit. Diese sogenannte *van der Waals Wechselwirkung* entsteht durch spontane Fluktuationen des Dipolmomentes. Sie liefert einen Beitrag zur Bindungsenergie für alle Bindungstypen. Da aber die Bindungsenergien für die kovalente, metallische und ionische Bindung viel grösser sind, kann der van der Waals Beitrag in diesen Fällen vernachlässigt werden.

Annahme: Die Fluktuationen der Elektronenverteilung eines Atoms am Ort $\vec{r} = 0$ und zur Zeit $t = 0$ führen zum elektrischen Dipolmoment \vec{p}_1 . Dieser Dipol erzeugt ein elektrisches Potential ϕ_1 :

$$\phi_1(\vec{r}) = \Leftrightarrow \frac{\vec{p}_1 \cdot \vec{r}}{r^3}$$

Ein benachbartes Atom spürt das von \vec{p}_1 ausgehende Feld, weshalb in diesem ein Dipolmoment \vec{p}_2 induziert wird:

$$\vec{p}_2(\vec{r}) = \alpha \vec{E}_1 = \Leftrightarrow \alpha \vec{\nabla} \phi_1, \quad \text{wobei } \alpha = \text{elekt. Polarisierbarkeit}$$

Die potentielle Energie für \vec{p}_2 im Potential ϕ_1 lautet:

$$U = \Leftrightarrow \vec{p}_2 \cdot \vec{E}_1 = \Leftrightarrow \alpha \left(\vec{E}_1 \right)^2 = \Leftrightarrow \alpha \left(\vec{\nabla} \phi_1 \right)^2$$

Die durch spontane Fluktuationen induzierte Dipol-Dipol-WW ist also attraktiv (negativer Beitrag zu U).

$$\vec{E}_1 = \leftrightarrow \nabla \phi_1 = \frac{\vec{p}_1 r^3 \leftrightarrow 3r\vec{r}(\vec{p}_1 \cdot \vec{r})}{r^6} \Rightarrow$$

$$U = \leftrightarrow \alpha \frac{1}{r^{12}} \{r^6 (\vec{p}_1)^2 + 3r^4 (\vec{p}_1 \cdot \vec{r})^2\}$$

Das Dipolmoment \vec{p}_1 fluktuiert zufällig so, dass $\langle \vec{p}_1(t) \rangle = 0$, aber $\langle (\vec{p}_1(t))^2 \rangle = \langle p^2 \rangle \neq 0$. Daraus ergibt sich: $\langle \vec{p}_1(t) \cdot \vec{r} \rangle = 0$ und $\langle (\vec{p}_1(t) \cdot \vec{r})^2 \rangle = \frac{1}{2} r^2 \langle p^2 \rangle$,
 \Rightarrow

$$U = \alpha \frac{5}{2} \frac{\langle p^2 \rangle}{R^6}, \quad R := r : \text{Abstand zweier Atome}$$

Einfaches QM Modell zur Erklärung der van der Waals Kraft.

Wir betrachten das in Figure 5.18 skizzierte eindimensionale Modell. Die

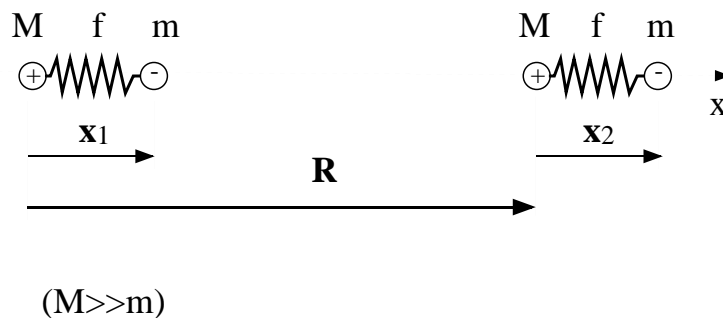


Fig 5.18 Quantenmechanisches Modell zur Erklärung der van der Waals Kraft.

zwei Atome werden als einfache harmonische Oszillatoren beschrieben. Das positive Ion steht fest im Raum, da seine Masse viel grösser als die der negativen kompensierenden Ladungen ist. Die Dipolmomente der beiden

Atome lauten $p_1 = \leftrightarrow e x_1$ und $p_2 = \leftrightarrow e x_2$, wobei wir angenommen haben, dass die Ladung gleich e ist. Für die beiden Atome gilt jeweils $\langle p_{1,2}(t) \rangle = 0$.

Wir benötigen nun das Wechselwirkungspotential U_{12} für zwei Dipole:

$$\begin{aligned} U_{12} &= \vec{p}_1 \cdot \nabla \phi_2 = \frac{1}{R^3} \{ \vec{p}_1 \cdot \vec{p}_2 \leftrightarrow 2(\vec{p}_1 \cdot \vec{e}_R)(\vec{p}_2 \cdot \vec{e}_R) \} \\ &= \leftrightarrow \frac{2e^2}{R^3} x_1 x_2 \quad (\vec{e}_R = \vec{R}/R) \end{aligned} \quad (5.34)$$

Der Hamiltonoperator für die beiden harmonischen Oszillatoren lautet:

$$H = \frac{1}{2m}(p_1^2 + p_2^2) + \frac{f}{2}(x_1^2 + x_2^2) \leftrightarrow \frac{2e^2}{R^3} x_1 x_2$$

Durch Übergang zu Normalkoordinaten kann die Gleichung in zwei unabhängige Anteile separiert werden. Die Normalkoordinaten sind:

$$x_s := \frac{1}{\sqrt{2}}(x_1 + x_2) \quad x_a := \frac{1}{\sqrt{2}}(x_1 \leftrightarrow x_2)$$

Es zeigt sich, dass der Hamiltonoperator in zwei harmonische Oszillatoren separiert werden kann, die nun zwei verschiedene Eigenfrequenzen ω_s und ω_a haben. Die Energieeigenwerte der Schrödingergleichung lauten nun:

$$E = \hbar\omega_s \left(\frac{1}{2} + n_s \right) + \hbar\omega_a \left(\frac{1}{2} + n_a \right) \quad (5.35)$$

Für die Frequenzen ergibt sich:

$$\omega_{s,a}^2 = \omega_0^2 \left(1 \mp \frac{2e^2}{fR^3} \right) \Rightarrow \omega_s < \omega_0 < \omega_a$$

Die Entwicklung der Gleichung 5.35 nach dem 'kleinen' Parameter $\beta := e^2/(fR^3)$ ergibt:

$$E(n_s, n_a) \simeq \hbar\omega_0 \left\{ (1 + n_s + n_a) + \beta(n_a \leftrightarrow n_s) \leftrightarrow \frac{1}{2}\beta^2(1 + n_s + n_a) \right\}$$

Dies ist zu vergleichen mit den Energieeigenwerten für zwei ungekoppelte Oszillatoren:

$$E_0(n_1, n_2) = \hbar\omega_0 (1 + n_1 + n_2)$$

Die Entartung der Zustände wird durch die Coulombwechselwirkung aufgehoben (siehe Figur 5.19). Insbesondere gilt für den Grundzustand

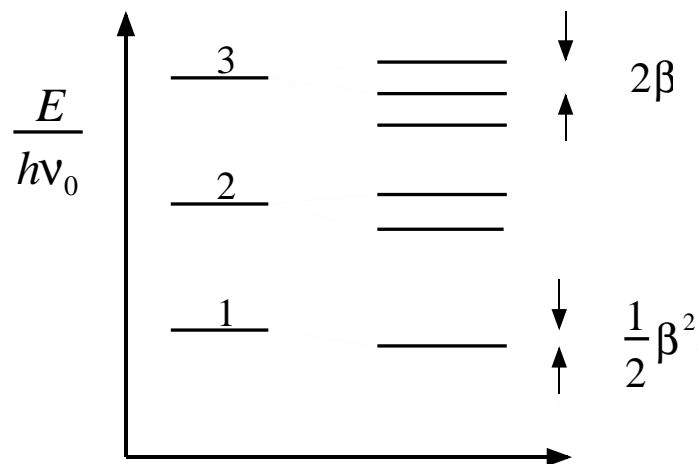


Fig 5.19 Aufspaltung der Energieeigenwerte für zwei gekoppelte harmonische Oszillatoren.

$E_0(0, 0) = \hbar\omega_0$ und $E(0, 0) = \hbar\omega_0(1 \mp \beta^2/2)$, d.h. die Wechselwirkung erniedrigt die Energie und ist somit attraktiv.

Die mittlere Energiereduktion ist:

$$\mp \frac{1}{2} \hbar\omega_0 \left(\frac{e^4}{f^2 R^6} \right) \propto R^{-6}$$

Das Potential nach Lennard Jones

Die anziehende Wechselwirkung für zwei Atome im Abstand r ist proportional zu r^{-6} . Die Abstossung, die sich bei zu starker Annäherung einstellt wird hier nicht durch ein exponentielles, sondern durch ein Potential $\propto r^{-12}$ beschrieben:

$$U := 4\epsilon \left(\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} \Leftrightarrow \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right) \quad (5.36)$$

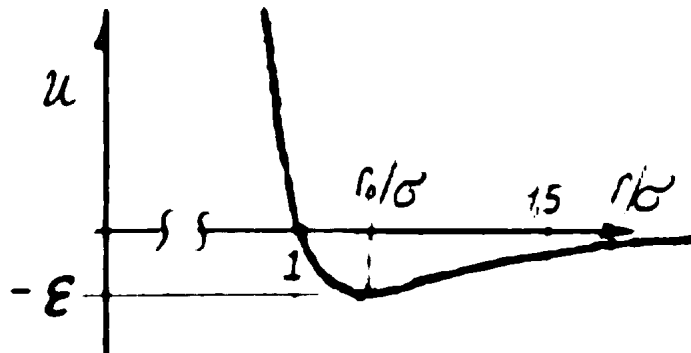


Fig 5.20 Das Lennard Jones Potential.

Für einen Kristall müssen wir nun die Paarpotentiale für alle Paare aufsummieren:

$$\begin{aligned} U_{pot} &= \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} U_{ij} = \frac{1}{2} \sum_i \left(\sum_{j(\neq i)} U_{ij} \right) = \frac{1}{2} N \sum_{j \geq 1} U_{0j} \\ &= 2\epsilon N \sum_{j \geq 1} \left\{ \left(\frac{\sigma}{r_j}\right)^{12} \Leftrightarrow \left(\frac{\sigma}{r_j}\right)^6 \right\} \end{aligned}$$

Setze $r_j = |\vec{r}_j| =: p_j R$, wobei R der Abstand der nächsten Nachbarn ist. Für das totale Potential ergibt sich nun:

$$U_{pot} = 2\epsilon N \left\{ A_{12} \left(\frac{\sigma}{R}\right)^{12} \Leftrightarrow A_6 \left(\frac{\sigma}{R}\right)^6 \right\} \quad (5.37)$$

Die Konstanten A_{12} und A_6 sind von der Struktur abhängig:

$$A_{12} := \sum_{j \geq 1} \left(\frac{1}{p_j} \right)^{12} = 12, 13 \text{ für fcc}$$

$$A_6 := \sum_{j \geq 1} \left(\frac{1}{p_j} \right)^6 = 14, 45 \text{ für fcc}$$

Der mittlere Abstand der Atome bei $T = 0$, der Gleichgewichtsabstand, erhält man aus der Bedingung:

$$\left. \frac{\partial U_{pot}}{\partial R} \right|_{R=R_0} = 0 \Rightarrow R_0/\sigma = 1.09 \text{ (für fcc), und}$$

$$U_{pot}(R_0) = 8.6\epsilon N$$

Diese Gleichung liefert eine Bedingung an die beiden unbekannt Parameter σ und ϵ . Eine zweite Gleichung ergibt sich aus der experimentell zugänglichen isothermen Kompressibilität.

Da auch bei Temperatur $T = 0$ das Gitter Schwingungen ausführt (*Nullpunktsenergie* der Phononen) muss dieser Energiebeitrag von dem negativen Potential subtrahiert werden, um die korrekte Bindungsenergie zu erhalten. Dieser oszillatorische Anteil kann am einfachsten im Debye Modell abgeschätzt werden und ergibt sich zu:

$$U_{osz} = \frac{9}{8} N \hbar \omega_D$$

Die Bindungsenergie pro Atom (in diesem Fall die Sublimationswärme) lautet nun:

$$U_B = 8.6 \epsilon \Leftrightarrow \frac{9}{8} k \Theta_D \quad (5.38)$$

5 *ENERGIEN UND CHEMISCHE BINDUNGEN DES FESTKÖRPERS* **5.45**

Der attraktive Anteil ist typischerweise von der Grössenordnung 0.1 eV, der Phononenanteil 0.01 eV.