Zeitschrift: Helvetica Physica Acta
Band: 7 (1934)
Heft: [2]: Supplementum 2. La théorie des électrons dans les métaux

Artikel: Quantitative Berechnung der Eigenfunktion von Metallelektronen
Autor: Bethe, H.
DOI: https://doi.org/10.5169/seals-110408

Nutzungsbedingungen
Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation
L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use
The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 09.08.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

Quantitative Berechnung der Eigenfunktion von Metallelektronen

von **H. Bethe** (Bristol).

Bis vor anderthalb Jahren waren für die Behandlung der Eigenfunktionen von Metallelektronen nur zwei Störungsverfahren bekannt, nämlich erstens die Näherung von freien Elektronen her und zweitens die Approximation durch atomare Eigenfunktionen. Beide Verfahren konvergierten ausserordentlich schlecht, das erste konnte allenfalls für so leichte Atome wie Lithium oder Beryllium gerechtfertigt werden, während es z. B. für ein Metall wie Kupfer nicht nur bei Leitungselektronen völlig versagen muss, sondern sogar noch bei Energien von 10,000 Volt nur grade eben anwendbar ist. Der Grund für die schlechte Konvergenz ist die sehr beträchtliche Grösse der Potentialfelder im Metall. Die zweite Methode gibt zwar für die inneren Elektronen eines Metalls vorzügliche Näherungen, für die Leitungselektronen jedoch muss sie notwendig versagen. Der Grund dafür, dass beide Approximationen nicht funktionieren, liegt darin, dass sie nicht zueinander komplementär sind, wie man zunächst erwarten müsste. Bei der Methode freier Elektronen muss das Potential klein sein gegenüber der Energiedifferenz zweier Zustände mit Wellenzahlen, die sich um ein Vielfaches von 2π/Gitterkonstante unterscheiden: dies ist eine strengere Bedingung als dass das Potential einfach klein sein soll gegenüber der Energie. Bei der Annäherung von gebundenen Elektronen her muss die Wechselwirkung zwischen zwei Atomen im Metall klein sein gegenüber der Energiedifferenz benachbarter Zustände des Elektrons im freien Metallatom; auch dies wieder ist eine sehr scharfe Bedingung. Bei dieser Sachlage konnte man von der Theorie nur eine *qualitative* Erklärung des Eigenwertspektrums der Metallelektronen und ihrer sonstigen physikalischen Eigenschaften erwarten.

II. Die Wigner'sche Methode.

1933 publizierten Wigner und Seitz[1]) ein neues, direktes Verfahren zur Berechnung von Metalleigenfunktionen. Es basiert darauf, dass in regulären Kristallen zu jedem einzelnen Atom sich ein Elementargebiet abgrenzen lässt, welches nahezu Kugelsym-

[1]) E. Wigner u. F. Seitz, Phys. Rev. **43**, 804, 1933 und **46**, 509, 1934.

metrie besitzt. Innerhalb eines solchen Elementargebietes wird man infolgedessen das Potential als praktisch kugelsymmetrisch um den Kern herum annehmen dürfen. Der Potentialverlauf wird im Atominnern derselbe sein wie im freien Atom. Ausserhalb des Atomrumpfes wird er davon abweichen; jedoch ist die Methode so gewählt, dass kleine Abweichungen im Potentialverlauf keinen merklichen Einfluss auf Eigenfunktion und Eigenwert haben, im Gegensatz z. B. zu dem Näherungsverfahren von gebundenen Elektronen her, bei dem der genaue Verlauf des Potentials eines Atoms in dem Gebiet seines Nachbaratoms in die Rechnung eingeht (Austauschintegral). Das Verfahren von WIGNER besteht nun darin, in dem vorgegebenen Potentialfeld einfach die Schrödingergleichung numerisch zu integrieren. Wegen der Kugelsymmetrie des Potentials macht das keine Schwierigkeiten.

Das Hauptproblem besteht dann in dem Anschluss der Eigenfunktionen in benachbarten Elementargebieten aneinander. Wenn z. B. die Eigenfunktion rein periodisch sein soll, d. h. Wellenlänge unendlich, so lässt sich diese Bedingung der Periodizität ersetzen durch eine Grenzbedingung für die Eigenfunktion an der Oberfläche eines Elementargebietes. Die Grenzbedingung hängt ab von der räumlichen Symmetrie der Eigenfunktion innerhalb der Zelle. Ist die Eigenfunktion kugelsymmetrisch (s-Term), so muss ihre Ableitung am Rande der Zelle senkrecht zur Oberfläche offenbar verschwinden, um einen stetigen Anschluss an die Eigenfunktion der Nachbarzelle zu gewährleisten, welche ja identisch sein soll mit derjenigen in der ersten Zelle. Bei komplizierterer Symmetrie der Eigenfunktion ergeben sich kompliziertere Grenzbedingungen; für manche Symmetrien sind z. B. die Grenzbedingungen auf den verschiedenen Oberflächen der Elementarzelle verschieden, etwa $\frac{\partial \psi}{\partial n} = 0$ auf einer Sorte von Flächen, $\psi = 0$ auf anderen. Ebenso macht die Wahl einer endlichen Wellenlänge die Grenzbedingungen komplizierter.

III. Die Eigenfunktionen in Metall und freiem Atom.

Die Eigenfunktionen eines Metallelektrons unterscheiden sich in der Wignerschen Approximation von denen eines Elektrons im freien Atom nur bezüglich der Grenzbedingungen. Für den s-Zustand ist z. B. im freien Atom die Bedingung, dass die Eigenfunktion im Unendlichen verschwinden soll; im Metall dagegen soll $d\psi/dr$ am Rande der Elementarzelle null sein. Der Rand liegt z. B. für Na in einer Entfernung $r = 4$ atomare Einheiten vom

Kern. Man sieht unmittelbar aus Figur 1, dass die Krümmung der Kurve, welche die Eigenfunktion als Funktion des Abstands vom Kern darstellt, für das Metallelektron nicht so gross wie für das Atomelektron zu sein braucht, und daraus folgt mit Hilfe der Schrödingergleichung sofort, dass die Energie des Metallelektrons tiefer ist als die des Atomelektrons; dass also die Bindung im Metall fester ist. Dies bezieht sich allerdings nur auf den *untersten* Zustand des Energiebandes der Leitungselektronen. Bei den höheren Zuständen kommt die kinetische Energie des Leitungselektrons hinzu, sodass die Energie des energiereichsten Leitungselektrons (Abfallstelle der Fermi-Verteilung) grösser sein kann als die des Leuchtelektrons im Atom.

Gehen wir beim Atom zu höheren Quantenzuständen über, so erhöht sich die Energie nur sehr wenig; die Eigenfunktion erhält neue Knoten nur in grossen Abständen vom Atomkern und bleibt in Abständen bis z. B. $r = 4$ praktisch ungeändert. Die Eigenfunktionen der höheren Bänder im Metall haben jeweils einen Knoten mehr im Inneren der Elementarzelle; die Energie steigt infolgedessen sehr erheblich von Band zu Band. Dies zeigt noch einmal besonders deutlich, wie wenig man sich von einer Annäherung der Eigenfunktion insbesondere höherer Zustände des Metallelektrons durch atomare Eigenfunktionen versprechen kann.

IV. Die Freiheit der Elektronen in Alkalien.

An Figur 1 fällt sofort die sehr genaue Konstanz der Eigenfunktion über einen weiten Bereich auf. Für ein vollkommen freies Elektron wäre die Eigenfunktion im ganzen Metall konstant; die Funktion des Na-Leitungselektrons nähert sich also derjenigen eines freien Elektrons sehr weitgehend an. Nur innerhalb des kleinen Atomrumpfes weicht sie von der Konstanz ab, schliesst sich dem Verlauf der atomaren 3 *s*-Eigenfunktion an und hat infolgedessen zwei Knoten. In der Nähe des Kerns erreicht die Eigenfunktion sehr viel höhere Werte als ausserhalb des Atomrumpfes; jedoch sorgen die Knotenstellen dafür, dass die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons innerhalb des Rumpfes fast genau so gross ist wie in einem ebenso grossen Volumen des Aussenraumes.

Der ausserordentlich gute Anschluss an das freie Elektron ist wohl nicht völlig zu verstehen. Ein gewisses Verständnis gewinnt man immerhin daraus, dass durch die Grenzbedingung ein horizontaler Verlauf der Eigenfunktion am Rande des Atoms vorgeschrieben ist. Dazu kommt noch, dass Energie und Potentielle

Energie ausserhalb des Rumpfes sich fast genau aufheben, damit zusammenhängt, dass die Kohäsion des Metalls auf die Leitungselektronen zurückzuführen ist.

Die Analogie zum freien Elektron erstreckt sich dann weiter auf die Abhängigkeit der Energie von der Wellenzahl. Diese ist fast exakt (bis auf 1%) durch die Formel für freie Elektronen gegeben. Zur Berechnung der Energie als Funktion der Wellenzahl hat WIGNER Gebrauch gemacht von dem f-Summensatz der kontinuierlichen Spektren

$$\frac{m}{\hbar^2}\,\frac{\partial^2 E_{3s}}{\partial k_x^2} = 1 - \sum_n f_{3s,\,np}.$$

Die Oszillatorenstärke für die Übergänge nach $2p$ und $3p$ lassen

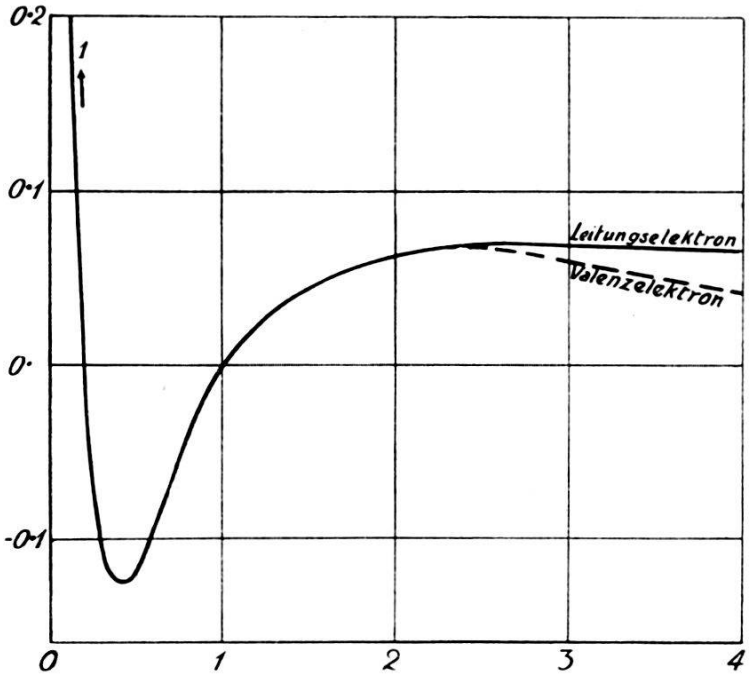

Fig. 1.
Eigenfunktion des Leitungselektrons des Na (nach WIGNER) und Eigenfunktion des Valenzelektrons im Na-Atom.

sich leicht abschätzen und ergeben sich als sehr klein. Für die restlichen Übergänge kann die Summe nach einem Vollständigkeitstheorem abgeschätzt werden; sie wird dabei im wesentlichen auf die Berechnung des Wertes der $3s$-Eigenfunktion an der Oberfläche der Elementarzelle zurückgeführt.

$$\frac{m}{\hbar^2}\,\frac{\partial^2 E}{\partial k_x^2} = \Omega_0\,\psi_0^2\,(R)\left(1 - 2\,\frac{E_0 - V(R)}{E_k - E_0}\right),$$

wo Ω_0 = Volum der Elementarzelle, R = Radius der Zelle,
E_0, ψ_0 = Eigenwert und Eigenfunktion des $3s$-Elektrons für Wellenlänge unendlich,
V = potentielle Energie,
E_k = mittlere Energie der p-Zustände, die mit $3s$ optisch kombinieren (bei Na ist $E_k - E_0 \sim 5$ RYDBERG).

Die Berechnung von $\partial^2 E/\partial k^2$ kann kontrolliert werden durch Auswertung der Energie eines speziellen höheren Zustandes in der Mitte des Energiebandes. Das Resultat ist das gleiche.

V. Kohäsion des Metalls.

Wigner und Seitz haben aus den Eigenwerten der einzelnen Metallelektronen die Energie des Gesamtmetalls und damit dessen Sublimationswärme bestimmt. Zu diesem Zweck muss die Wechselwirkung der Elektronen untereinander berücksichtigt werden. In nullter Nährung hat Wigner angenommen, dass jedes Leitungselektron bei einem bestimmten Metallion ist; die potentielle Energie auf ein Elektron wird dann gleich der des Metallions. In erster Näherung ergibt sich dann eine Energieerhöhung dadurch, dass sich zwei Elektronen häufig im Gebiete ein und desselben Atoms befinden und dann erheblich stärkere abstossungskräfte aufeinander ausüben. Bei zwei Elektronen mit gleichem Spin ist allerdings die Wahrscheinlichkeit, dass sie sich näher kommen als auf einen Atomabstand, wegen der Antisymmetrie der räumlichen Eigenfunktion (Pauliprinzip) sehr klein. Die Wahrscheinlichkeit, dass sich im Abstand r von einem gegebenen Elektron ein zweites mit gleichem Spin befindet, ist z. B.

$$w(r) = w(\infty)\left[1 - 3\left\{\frac{\sin(r/d) - (r/d)\cos(r/d)}{(r/d)^3}\right\}^2\right]$$

wenn die Elektronen als völlig frei betrachtet werden. Dabei ist $d = \sqrt[3]{\Omega_0/3\pi^2} = \sqrt[3]{4/9\pi}\cdot R = 0{,}52\,R$, ($\Omega_0$ = Volum, R = Radius der Elementarzelle). Die Elektronendichte $w(r)$ ist Null für $r = 0$ und erreicht die Hälfte von $w(\infty)$ erst im Abstand $r = 0{,}95\ R$ vom gegebenen Elektron. Es ist also um jedes Elektron herum ein Gebiet von etwa 1 Atomvolum fast frei von Elektronen gleichen Spins. Auch Elektronen mit entgegengesetzten Spin sind bestrebt, einen grösseren Abstand voneinander einzuhalten, vermöge ihrer elektrostatischen Wirkung. Die Berechnung dieser Korrelation der Elektronenorte ist ein sehr kompliziertes Problem und wohl auch Wigner noch nicht endgültig gelungen. Immerhin dürfte seine Abschätzung die richtige Grössenordnung geben; sie zeigt, dass durch die Korrelation die elektrostatische Wechselwirkungsenergie der Elektronen um immerhin 12 kcal. herabgedrückt wird, und dass in unmittelbarer Nähe eines Elektrons die Wahrscheinlichkeit, ein weiteres Elektron anzutreffen, kleiner als die Hälfte der Normalwahrscheinlichkeit ist.

Das Resultat für die Sublimationswärme des Na ist 23,2 kcal. gegenüber einem experimentellen Wert von 26,9 kcal. Die Unsicherheit des Wignerschen Wertes liegt hauptsächlich in der Abschätzung der Elektronenkorrelation und beträgt etwa 5 kcal.

VI. Berechnung angeregter Elektronenterme.

Für die ultraviolette Absorption der Metalle ist es von grosser Wichtigkeit, die höheren Zustände der Metallelektronen zu berechnen. Besonders einfach ist die Rechnung für den jeweils tiefsten und den höchsten Zustand eines Energiebandes. In diesen Fällen ist die Eigenfunktion entweder einfach periodisch mit der Periode des Gitters, oder sie wechselt gerade ihr Vorzeichen beim Fortschreiten von einem Atom zum Nachbaratom. Innerhalb einer Elementarzelle lässt sich die Eigenfunktion zweckmässig in eine Reihe nach Kugelfunktionen entwickeln, dabei treten dank der kubischen Symmetrie des Problems nur solche Kugelfunktionen gemeinsam auf, die sich bei kubischen Symmetrieoperationen in gleicher Weise transformieren[1]).

Aus den Grenzbedingungen ergeben sich, wie bei s-Termen, Randbedingungen für das Verhalten der radialen Eigenfunktionen bei $r = R$ (Rand der Elementarzelle), welche den Eigenwert zu bestimmen gestatten. Wigner hat speziell die Breite der verbotenen Energiebänder bei Na untersucht. Für Elektronen, die sich parallel zur Würfeldiagonale bewegen, sind z. B. die Energien von 5,7 bis 6,8 Volt verboten, also nur ein sehr kleines Energieintervall, verglichen mit der Breite der erlaubten Energiebänder (ca. 6 Volt). Ähnlich schmal sind die verbotenen Energieintervalle für die anderen Bewegungsrichtungen, nämlich 0,9 Volt für Bewegung in der Flächendiagonale, am breitesten (3,1 Volt) für Bewegung in der Würfelkante. Völlig verbotene Energiewerte, d. h. solche, zu denen überhaupt keine Eigenfunktion irgendeiner Bewegungsrichtung existiert, gibt es gar nicht. Auch dies zeigt wieder die grosse Ähnlichkeit des Verhaltens der Leitungselektronen von Na mit völlig freien Elektronen[2]).

---

[1]) Vgl. H. Bethe, Ann. d. Phys. **3**, 133, 1929. Bei nichtverschwindender Wellenzahl treten dagegen Kugelfunktionen verschiedener Symmetrieeigenschaften gemischt auf.

[2]) Wir möchten nochmals betonen, dass trotzdem die übliche Approximation von freien Elektronen her versagt; sie gibt z. B. als Breite des ersten verbotenen Energiebandes bei Na ca. 7 Volt.