4. Elektronenzustände

Wir betrachten nun den Elektronenanteil der Schrödingergl. des gesamten Festkörpers (§2)

$$H_E(x, X^0)\,\phi_\nu(x, X^0) = E_\nu^E(X^0)\,\phi_\nu(x, X^0)$$

mit

$$H_E = H_e(x) + H_{e-ion}(x, X^0) + \underbrace{H_{ion-ion}(X^0)}_{V_0 \text{ (add. Konstante)}}$$

Wir unterdrücken die Abhäng. v. den Gitter-Gleichgewichtslagen X^0 in der Notation.

$$\boxed{H_E\,\phi(\underline{r}_1, \dots, \underline{r}_N) = E\,\phi(\underline{r}_1, \dots, \underline{r}_N)}$$ N Elektronen

mit

$$H_E = \sum_{k=1}^{N} \frac{p_k^2}{2m} + \sum_{k=1}^{N} \underbrace{\sum_{i=1}^{M} V_{e-ion}(\underline{r}_k - \underline{R}_i^0)}_{\substack{V(\underline{r}_k) \\ \text{El.-Jon-WW}}} + \frac{1}{2}\sum_{kk'}{}' \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 |\underline{r}_k - \underline{r}_{k'}|} + V_0$$

El.-El.-WW

Weitere Näherungen:

N El. mit WW im period. Pot. $V(\underline{r})$

↙ ↘

N El. mit WW im konst. Pot. (Jellium)

↓ Hartree-Fock-Näherung

$$\boxed{\text{1 El. im selbstkonsist. Pot.: } \underline{\text{Quasi-El.}}}$$

N El. ohne WW im period. Pot.

↓ Separ. ansatz $\phi(\underline{r}_1 .. \underline{r}_N) = \prod_{i=1}^{N} \varphi_i(\underline{r}_i)$

$$\boxed{\text{1 El. im period. Pot.: } \underline{\text{Kristall-El.}}}$$

(Vielteilcheneffekte:
Austausch-, Korrel.energie,
Abschirmung, Plasmonen

(Bändermodell:
Bloch-Theorem)

$\searrow \qquad \swarrow$

1 El. ohne Pot.: <u>freie El.</u>

4.1 Das Bloch'sche Theorem

Vernachlässige die El.-El.-WW: Schrödingergl. des WW-freien El.gases

$$H_E \, \phi(\underline{r}_1, \ldots \underline{r}_N) = E \phi(\underline{r}_1, \ldots \underline{r}_N)$$

mit $H_E = \sum_{i=1}^{N} H_i$, $H_i := \frac{p_i^2}{2m} + V(\underline{r}_i)$

separieren: $\phi(\underline{r}_1, \ldots, \underline{r}_N) = \varphi_1(\underline{r}_1)\, \varphi_2(\underline{r}_2) \cdots \varphi_N(\underline{r}_N)$

$$\Longrightarrow \quad \boxed{H_i \varphi_i(\underline{r}_i) = E_i \varphi_i(\underline{r}_i)} \quad \text{1 El. im period. Pot. } V$$

$$E = \sum_{i=1}^{N} E_i$$

$V(\underline{r})$ ist ein eff. Ein-Elektronen-Pot., das teilweise auch selbstkonsistent bestimmte El.-El-WW-Anteile enthalten kann (s. später: Hartree-Fock-Näherung, Dichtefunktionaltheorie)

<u>Bloch'sches Theorem</u>: Die Eigenfunktionen des Ham.op. $H = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(\underline{r})$ mit gitterperiod. Pot.

$V(\underline{r} + \underline{R}) = V(\underline{r})$ für alle Bravais-Gittervektoren $\underline{R}$

können als

$$\boxed{\varphi_{n\underline{k}}(\underline{r}) = e^{i\underline{k}\cdot\underline{r}}\, u_{n\underline{k}}(\underline{r})} \quad (\underline{\text{Bloch-Funktionen}})$$

mit $u_{n\underline{k}}(\underline{r} + \underline{R}) = u_{n\underline{k}}(\underline{r}) \quad \forall \underline{R}$ gewählt werden.

$$\Leftrightarrow \quad \varphi_{n\underline{k}}(\underline{r}+\underline{R}) = e^{i\underline{k}\cdot\underline{R}} \underbrace{e^{i\underline{k}\cdot\underline{r}} u_{n\underline{k}}(\underline{r}+\underline{R})}_{\varphi_{n\underline{k}}(\underline{r})}$$

$$\boxed{\varphi_{n\underline{k}}(\underline{r}+\underline{R}) = e^{i\underline{k}\cdot\underline{R}} \varphi_{n\underline{k}}(\underline{r})}$$

Beweis: Def. Translationsop. $T_{\underline{R}}\varphi(\underline{r}) = \varphi(\underline{r}+\underline{R})$

Es gilt $[T_{\underline{R}}, H] = 0$, da
$$T_{\underline{R}} H\varphi(\underline{r}) = H(\underline{r}+\underline{R})\varphi(\underline{r}+\underline{R}) = H(\underline{r})\varphi(\underline{r}+\underline{R}) = H\,T_{\underline{R}}\varphi(\underline{r})$$

Die Bravais-Translations-Op. bilden eine abel'sche Gruppe mit $T_{\underline{R}}T_{\underline{R}'} = T_{\underline{R}+\underline{R}'} = T_{\underline{R}'}T_{\underline{R}}$.

Also gibt es ein gemeinsames System von Eigenzuständen

$$\boxed{\begin{aligned} H\varphi &= E\varphi \\ T_{\underline{R}}\varphi &= c(\underline{R})\varphi \end{aligned}} \quad \forall \underline{R}$$

Es gilt
$$T_{\underline{R}'}T_{\underline{R}}\varphi = c(\underline{R})T_{\underline{R}'}\varphi = c(\underline{R})c(\underline{R}')\varphi$$
$$= T_{\underline{R}+\underline{R}'}\varphi = c(\underline{R}+\underline{R}')\varphi$$

Also $c(\underline{R}+\underline{R}') = c(\underline{R})\,c(\underline{R}')$ $\quad (*)$

Wegen Normierung:

$$\underbrace{\int d^3r\,|\varphi(\underline{r}+\underline{R})|^2}_{1} = |c(\underline{R})|^2 \underbrace{\int d^3r\,|\varphi(\underline{r})|^2}_{1} \quad \Rightarrow \quad |c(\underline{R})|^2 = 1$$

d.h. $T_{\underline{R}}^{+} = T_{-\underline{R}}$ (unitär)

Ansatz: $c(\underline{R}) = e^{i\alpha(\underline{R})}$ mit $\alpha \in \mathbb{R}$

Wegen $(*)$: $c(\underline{R}_1+\underline{R}_2) = e^{i\alpha(\underline{R}_1+\underline{R}_2)} = e^{i(\alpha(\underline{R}_1)+\alpha(\underline{R}_2))}$

$\Rightarrow \quad \alpha(\underline{R}) = \underline{k}\cdot\underline{R}$ $\quad$ (lin. Fkt. mit noch unbestimmtem

$\underline{k} \in$ Raum des reziproken Gitter)

$$\Rightarrow \boxed{\varphi(\underline{r}+\underline{R}) = e^{i\underline{k}\cdot\underline{R}}\,\varphi(\underline{r})}$$

Ansatz $\varphi(\underline{r}) = e^{i\underline{k}\cdot\underline{r}}\,u(\underline{r}) \Rightarrow \varphi(\underline{r}+\underline{R}) = e^{i\underline{k}\cdot\underline{R}}\,e^{i\underline{k}\cdot\underline{r}}\,u(\underline{r}+\underline{R})$

$$\overset{!}{=} e^{i\underline{k}\cdot\underline{R}}\,e^{i\underline{k}\cdot\underline{r}}\,u(\underline{r})$$

qed

Born-v. Karman-Randbed.

(zykl. Fortsetzung des Grundgebietes)

$\varphi(\underline{r}+N_i\underline{a}_i) = \varphi(\underline{r}) \qquad i = 1,2,3$

$N = N_1 N_2 N_3$ Zahl der El.-zellen im Grundgebiet

Bloch'sches Theorem:

$$\varphi_{n\underline{k}}(\underline{r}+N_i\underline{a}_i) = e^{iN_i\underline{k}\underline{a}_i}\,\varphi_{n\underline{k}}(\underline{r}) \overset{\text{Randbed.}}{=} \varphi_{n\underline{k}}(\underline{r})$$

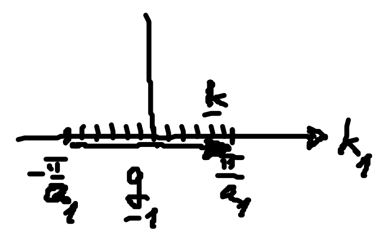
$$\Rightarrow e^{iN_i\underline{k}\underline{a}_i} = 1$$

Mit $\underline{k} = \sum_{j=1}^{3} m_j \underline{g}_j$ (Basis: $\underline{g}_j$ reziproke Gittervektoren, $\underline{g}_j\underline{a}_i = 2\pi\delta_{ij}$) m_j noch frei

ergeben sich als zulässige $\underline{k}$-Werte:

$$\sum_j N_i m_j \underbrace{\underline{g}_j\underline{a}_i}_{2\pi\delta_{ij}} \overset{!}{=} 2\pi h_i\ , \quad h_i \in \mathbb{Z} \quad \Rightarrow \boxed{\underline{k} = \frac{h}{N_1}\underline{g}_1 + \frac{k}{N_2}\underline{g}_2 + \frac{l}{N_3}\underline{g}_3}$$

$h, k, l \in \mathbb{Z}$



2. Beweis des Bloch'schen Theorems

(durch Fourierentw.)

Nach § 1.3 : $\varphi(\underline{r}) = \sum_{\underline{k}} F(\underline{k})\,e^{i\underline{k}\underline{r}}$

(da period. mit dem Grundgebiet)

$\underline{k} = \frac{h}{N_1}\underline{g}_1 + \frac{k}{N_2}\underline{g}_2 + \frac{l}{N_3}\underline{g}_3$

$V(\underline{r}) = \sum_{\underline{G}} V(\underline{G})\,e^{i\underline{G}\cdot\underline{r}}$

(da gitterperiodisch)

$\underline{G} = h\underline{g}_1 + k\underline{g}_2 + l\underline{g}_3$

mit $V(\underline{G}) = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} V(\underline{r}) e^{-i\underline{G}\underline{r}} d^3r$ (Ω El.zellen vol.)

oBdA $V(0) = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} V(\underline{r}) d^3r \overset{!}{=} 0$ (Energieskala verschieben)

V reell $\Rightarrow V(-\underline{G}) = V(\underline{G})^*$

Inversionssymm.: $V(\underline{r}) = V(-\underline{r}) \Rightarrow V(-\underline{G}) = \underset{\text{reell}}{V(\underline{G})} = V(\underline{G})^*$

Schrödingergl.: $H\varphi = E\varphi$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\varphi = \sum_{\underline{k}} \frac{\hbar^2}{2m} k^2 F(\underline{k}) e^{i\underline{k}\underline{r}}$$

$$V(\underline{r})\varphi = \sum_{\underline{G}\,\underline{k}} V(\underline{G}) F(\underline{k}) e^{i\underbrace{(\underline{k}+\underline{G})}_{\underline{k}'}\underline{r}} = \sum_{\underline{G}\,\underline{k}'} V(\underline{G}) F(\underline{k}'-\underline{G}) e^{i\underline{k}'\underline{r}}$$

$$\Rightarrow \sum_{\underline{k}} e^{i\underline{k}\underline{r}} \underbrace{\left\{ \left(\frac{\hbar^2}{2m}k^2 - E\right) F(\underline{k}) + \sum_{\underline{G}'} V(\underline{G}') F(\underline{k}-\underline{G}') \right\}}_{0 \quad \text{da } e^{i\underline{k}\underline{r}} \text{ ONS}} = 0$$

Beschränkung von $\underline{k}$ auf die 1. BZ: $\left.\begin{array}{l}\underline{k} \to \underline{k}-\underline{G} \\ \underline{G}' \to \underline{G}'-\underline{G}\end{array}\right\}$ Translat. um reziprok. Gittervektor $\underline{G}$

$$\boxed{\left(\frac{\hbar^2}{2m}(\underline{k}-\underline{G})^2 - E\right) F(\underline{k}-\underline{G}) + \sum_{\underline{G}'} V(\underline{G}'-\underline{G}) F(\underline{k}-\underline{G}') = 0}$$

$F(\underline{k})$ koppelt nur an $F(\underline{k}-\underline{G})$ mit bel. rezipr. Gittervektoren $\underline{G}$

für jedes $\underline{k}$ (fest)

$$\Rightarrow \varphi(\underline{r}) = \sum_{\underline{G}} F(\underline{k}-\underline{G}) e^{i(\underline{k}-\underline{G})\underline{r}} = e^{i\underline{k}\underline{r}} \underbrace{\sum_{\underline{G}} F(\underline{k}-\underline{G}) e^{-i\underline{G}\underline{r}}}_{u_{\underline{k}}(\underline{r})}$$

$$u_{\underline{k}}(\underline{r}) \overset{!}{=} u_{\underline{k}}(\underline{r}+\underline{R})$$

da $e^{-i\underline{G}\underline{R}} = 1$

qed.