English summary

3.4 Hartree-Fock in second quantization

eff. 1-particle operator:

$$\hat{H}_{eff} = \sum_{\lambda=1}^{\infty} \Big[\varepsilon_\lambda + \sum_{\mu=1}^{\infty} \Big(\underbrace{\langle \lambda\mu | \hat{V} | \lambda\mu \rangle}_{\text{Hartree}} - \underbrace{\langle \lambda\mu | \hat{V} | \mu\lambda \rangle}_{\text{Fock}} \Big) \cdot \langle a^\dagger_\mu a_\mu \rangle \, a^\dagger_\lambda a_\lambda \Big]$$

Iterative solution:

ansatz: $|\phi_\lambda\rangle^{(0)} \longrightarrow \hat{H}_{eff} \longrightarrow$ solve Schrödinger eq $\longrightarrow$ new $|\phi\rangle^{(1)} \longrightarrow \hat{H}_{eff}$

mean-field decoupling:

$$a^\dagger_{\lambda'} a^\dagger_{\mu'} a_\mu a_\lambda \approx + \langle a^\dagger_{\mu'} a_\mu \rangle a^\dagger_{\lambda'} a_\lambda \, \delta_{\mu'\mu} \delta_{\lambda'\lambda}$$
$$+ \langle a^\dagger_{\lambda'} a_\lambda \rangle a^\dagger_{\mu'} a_\mu \, \delta_{\lambda\lambda'} \delta_{\mu\mu'}$$
$$- \langle a^\dagger_{\lambda'} a_\mu \rangle a^\dagger_{\mu'} a_\lambda \, \delta_{\lambda'\mu} \delta_{\mu'\lambda}$$
$$- \langle a^\dagger_{\mu'} a_\lambda \rangle a^\dagger_{\lambda'} a_\mu \, \delta_{\mu'\lambda} \delta_{\lambda'\mu}$$

Blochsches Theorem

Die Eigenfunktionen des Hamiltonoperators

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(\underline{r}) \quad \text{mit} \quad V(\underline{r}+\underline{R}) = V(\underline{r})$$

für alle Bravais-Gittervektoren $\underline{R}$ (Ortsraum)

können gewählt werden als:

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

$$\text{mit } u_{n\underline{k}}(\underline{r}+\underline{R}) = u_{n\underline{k}}(\underline{r}) \qquad \text{(periodische Amplitude)}$$

→ Eigenfunktionen haben gleiche Periodizität wie das Raumgitter

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

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

Beweis:

1. Definiere Translationsoperator $T_{\underline{R}}\,\varphi(\underline{r}) = \varphi(\underline{r}+\underline{R})$

- Es gilt $[T_{\underline{R}}, H] = 0$,

weil
$$T_{\underline{R}} H \varphi(\underline{r}) = H(\underline{r}+\underline{R})\,\varphi(\underline{r}+\underline{R})$$
$$= H(\underline{r})\,\varphi(\underline{r}+\underline{R})$$
$$= H(\underline{r})\,T_{\underline{R}}\,\varphi(\underline{r}) \quad \square$$

Bem: Aufgrund von periodischer Translationsinvarianz des Kristallgitters.

→ Die Bravais-Translationsoperatoren bilden eine abelsche Gruppe mit

$$T_{\underline{R}}\,T_{\underline{R}'} = T_{\underline{R}+\underline{R}'} = T_{\underline{R}'}\,T_{\underline{R}}$$

2. Also gilt es ein gemeinsames System von Eigenzuständen zu finden, $\forall \underline{R}$ zu

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

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

$$= c(R)\, c(\underline{R}')\varphi$$

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

$\rightarrow$ also $c(\underline{R}+\underline{R}') = c(\underline{R})\, c(\underline{R}') \qquad (*)$

3. Normierung:

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

$\Longrightarrow |c(R)|^2 = 1$

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

- aus (*) folgt:

$$c(\underline{R}_1+\underline{R}_2) = e^{i\alpha(\underline{R}_1+\underline{R}_2)} \stackrel{!}{=} e^{i[\alpha(\underline{R}_1)+\alpha(\underline{R}_2)]}$$

$\Rightarrow \alpha(\underline{R}) = \underline{k}\cdot\underline{R}$

$\hat{=}$ lineare Funktion mit noch unbestimmtem $\underline{k}$, $\underline{k} \in$ Raumes des reziproken Gitters

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

- Ansatz: $\varphi(\underline{r}) = e^{i\underline{k}\cdot\underline{r}}\,u(\underline{r})$

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

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

(alt. 2. Beweis: Mermin, Ashcroft: Festkörperphysik, Kap. 8)

- **Born-von Karman Randbedingung**

(zyklische Fortsetzung des Grundgebietes)

$$\boxed{\varphi(\underline{r}+N_i\underline{a}_i) = \varphi(\underline{r})}$$

mit $i = 1,2,3$

$N_i = N_1, N_2, N_3$ $\hat{=}$ Anzahl der Elementar-Zellen im Grund-gebiet

$\uparrow$

kein Phasenfaktor aufgrund RB!

Bloch'sches Theorem:

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

$$\Rightarrow e^{iN_i\underline{k}\cdot\underline{a}_i}_3 = 1$$

Mit $\underline{k} = \sum_{j=1}^{3} m_j \underline{g}_j$ ($\underline{g}_j \hat{=}$ Basis der reziproken Gittervektoren: $\underline{g}_j \underline{a}_i = 2\pi \delta_{ij}$)

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

$$\sum_j N_j m_j \underline{g}_j \underline{a}_i = 2\pi \underbrace{h_i}_{\in \mathbb{Z}}$$

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

mit $\underbrace{h, k, l}_{\in \mathbb{Z}} \hat{=}$ Miller'schen Indizes

Bemerkungen

(i) Kristallelektronen ("Blochelektronen") werden durch gitterperiodisch modulierte, ebene Wellen dargestellt:

- Für $V = 0$: $\varphi(\underline{r}) \sim e^{i\underline{k}\cdot\underline{R}}$

  mit $\hbar \underline{k}$ als Impulseigenwert

  $[p, H] = 0$

- Für $V \neq 0$:

  $\varphi_{n\underline{k}}(\underline{r}) = e^{i\underline{k}\cdot\underline{r}} u_{n\underline{k}}(\underline{r})$ sind keine Impulseigenzustände

  $[p, H] \neq 0$

- $\hbar \underline{k}$: Kristallimpuls

$\cdot\ \hbar \underline{k} \neq \langle \hat{p} \rangle$

(ii) $\varphi_{n\underline{k}}(x)$ ist periodisch bzgl. $\underline{k}$ auf dem reziproken Gitter

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

$$\underset{e^{i\underline{G}\cdot\underline{R}}=1}{=} e^{i\underline{k}\cdot\underline{R}}\, \varphi_{n\,\underline{k}+\underline{G}}(\underline{r})$$

d.h. $\varphi_{n\,\underline{k}+\underline{G}}$ ist Eigenfunktion von $T_{\underline{R}}$ zum gleichen Eigenwert $e^{i\underline{k}\cdot\underline{R}}$

$\Longrightarrow \varphi_{n\,\underline{k}+\underline{G}} = \varphi_{n\,\underline{k}}$

(alle $\underline{k}+\underline{G}$ sind äquivalent zu $\underline{k}$)

$\rightarrow$ Beschränke Betrachtung auf 1. Brillouin-Zone!

(iii) <u>Energie-Eigenwert</u>

$E_n(\underline{k})$ ist periodisch bzgl. $\underline{k}$

$\big(E_n(\underline{k}+\underline{G}) = E_n(\underline{k})\big)$

Für festes $\underline{k}$ hat $E_n(\underline{k})$ ein diskretes Spektrum ($n = 1, 2, \ldots$)

- n : Bandindex
- $\underline{k}$: Bloch-Vektor (Quantenzahl, die aus der diskreten Translations-invarianz von H folgt.)

Bandindex n:

$\varphi_{n\underline{k}}(\underline{r}) = e^{i\underline{k}\underline{r}} u_{n\underline{k}}(\underline{r})$ einsetzen in $H\varphi_{n\underline{k}} = E_n(\underline{k})\varphi_{n\underline{k}}$:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(\underline{r})\right) e^{i\underline{k}\underline{r}} u_{n\underline{k}}(\underline{r})$$

$$= e^{i\underline{k}\underline{r}} \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(\underline{r}) + \underbrace{\frac{\hbar^2}{im}\underline{k}\cdot\underline{\nabla}}_{2\frac{\hbar}{2m}\underline{k}\cdot\hat{\underline{p}}\;,\;\hat{\underline{p}} = \frac{\hbar}{i}\underline{\nabla}} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m}\right] u_{n\underline{k}}(\underline{r})$$

$$= e^{i\underline{k}\underline{r}} \underbrace{\left[\frac{1}{2m}\left(\hat{\underline{p}} + \hbar\underline{k}\right)^2 + V(\underline{r})\right]}_{H(\underline{k})} u_{n\underline{k}}(\underline{r})$$

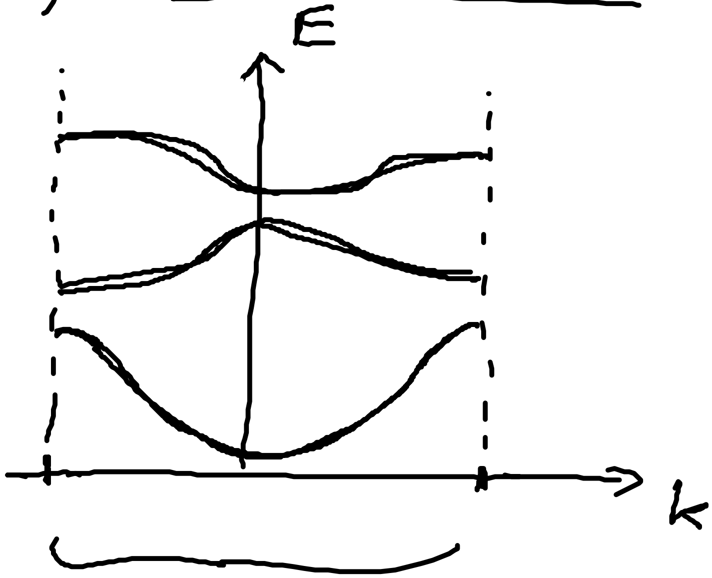
$$\stackrel{!}{=} E_n(\underline{k})\, e^{i\underline{k}\cdot\underline{r}} u_{n\underline{k}}(\underline{r})$$

d.h. $\boxed{H(\underline{k})\, u_{n\underline{k}} = E_n(\underline{k})\, u_{n\underline{k}}}$

ist Eigenwertgleichung für $u_{n\underline{k}}$ ($\underline{k}$ fest)

zur RB : $u_{n\underline{k}}(\underline{r} + \underline{R}) = u_{n\underline{k}}(\underline{r})$

(iv) Bandstruktur



$E_n(k)$ beschreibt kontinuierliche Energiebänder

(v) Es gilt $E(\underline{k}) = E(-\underline{k})$
($\hat{=}$ kramersche Theorem)

Beweis:

$$\left.\begin{aligned} T_{\underline{R}}\, \varphi_{nk}^*(\underline{r}) &= e^{-i\underline{k}\underline{R}}\, \varphi_{nk}^*(\underline{r}) \\ \text{und} \quad T_R\, \varphi_{n,-k}(\underline{r}) &= e^{-i\underline{k}\underline{R}}\, \varphi_{n,-\underline{k}}(\underline{r}) \end{aligned}\right\} \varphi_{n\underline{k}}^* = \varphi_{n,-\underline{k}}$$

- wegen Hermitizität von $\hat{A}$:

$\varphi_{n\underline{k}}^*$ und $\varphi_{n\underline{k}}$ sind entartet bzgl $\hat{A}$

$\longrightarrow E(-\underline{k}) = E(\underline{k})$

(vi) Kristallelektronen sind Quasiteilchen, die die WW mit dem statischen Gitter bereits enthalten

	freies Elektron	Kristallelektron
Wellenfunktion	$e^{i\underline{k}\cdot\underline{R}}$	$e^{i\underline{k}\underline{R}}\, u_{n\underline{k}}(\underline{r})$ (Blochfunktion)
Eigenwerte	$\frac{\hbar^2 k^2}{2m}$	$E_n(\underline{k}) \hat{=}$ Bandstruktur
Impuls $\langle p \rangle$	$\hbar \underline{k}$	$\frac{m}{\hbar} \underline{\nabla}_k E_n(k)$
$\frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E}{\partial k_i \partial k_j}$	$\frac{1}{m} \delta_{ij}$	Tensor der inversen effektiven Masse
Erzeuger-Operator	a_k^+	a_{nk}^+

(vii) WW dieser Quasiteilchen untereinander kann so behandelt werden, wie für freie Elektronen gezeigt wurde (Hartree-Fock)