

4. Elektronenzustände

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

$$H_E(x, X^0) \phi_v(x, X^0) = E_v^E(X^0) \phi_v(x, X^0)$$

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.

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

$$\text{mit } H_E = \sum_{k=1}^N \frac{p_k^2}{2m} + \underbrace{\sum_{k=1}^N \sum_{i=1}^M V_{e-ion}(\underline{r}_k - R_i^0)}_{V(\underline{r}_k) \text{ El.-Ion-WW}} + \frac{1}{2} \sum_{kk'}' \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\underline{r}_k - \underline{r}_{k'}|} + V_0$$

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

N El. ohne WW im period. Pot.

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

1 El. im selbstkonsist. Pot.: Quasi-El.

1 El. im period. Pot.: Kristall-El.

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

(Bändermodell :
Bloch-Theorem)

↓ ↓
1 El. ohne Pot. : freie El.

4.1 Das Bloch'sche Theorem

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

$$H_E \phi(r_1, \dots, r_N) = E \phi(r_1, \dots, r_N)$$

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

separieren : $\phi(r_1, \dots, r_N) = \varphi_1(r_1) \varphi_2(r_2) \dots \varphi_N(r_N)$

⇒
$$\boxed{H_i \varphi_i(r_i) = E_i \varphi_i(r_i)} \quad \text{1 El. in period. Pot. } V$$

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

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

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

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

können als

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

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

$$\Leftrightarrow \varphi_{nk}(z+\underline{R}) = e^{i\underline{k}\cdot\underline{R}} \underbrace{e^{i\underline{k}\cdot z} \varphi_{nk}(z)}_{\varphi_{nk}(z)}$$

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

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

$$\begin{aligned} \text{Es gilt } [T_{\underline{R}}, H] &= 0, \text{ da } T_{\underline{R}}H\varphi(z) = H(z+\underline{R})\varphi(z+\underline{R}) \\ &= H(z)\varphi(z+\underline{R}) \\ &= HT_{\underline{R}}\varphi(z) \end{aligned}$$

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 zu

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

$$\begin{aligned} \text{Es gilt } T_{\underline{R}'}T_{\underline{R}}\varphi &= c(\underline{R}')T_{\underline{R}}\varphi = c(\underline{R}')c(\underline{R})\varphi \\ &= T_{\underline{R}+\underline{R}'}\varphi = c(\underline{R}+\underline{R}')\varphi \end{aligned}$$

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

Wegen Normierung:

$$\underbrace{\int d^3r |\varphi(z+\underline{R})|^2}_1 = |c(\underline{R})|^2 \underbrace{\int d^3r |\varphi(z)|^2}_1 \Rightarrow |c(\underline{R})|^2 = 1$$

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

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

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

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

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

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

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

Born-v. Karman-Randbed.

(zykl. Fortsetzung des Grundgebietes)

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

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

Bloch'sches Theorem:

$$\varphi_{\underline{n}\underline{k}}(\underline{r} + N_i \underline{g}_i) = e^{i N_i \underline{k} \cdot \underline{a}_i} \varphi_{\underline{n}\underline{k}}(\underline{r}) = \varphi_{\underline{n}\underline{k}}(\underline{r}) \quad \text{Randbed.}$$

$$\Rightarrow e^{i N_i \underline{k} \cdot \underline{a}_i} = 1$$

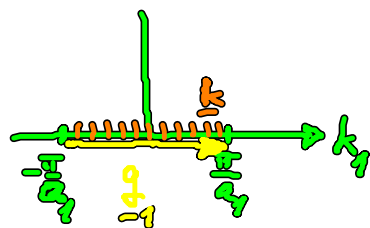
Mit $\underline{k} = \sum_{j=1}^3 m_j \underline{g}_j$ (Basis: \underline{g}_j rezipole Gittervektoren, $\underline{g}_j \cdot \underline{a}_j = 2\pi \delta_{jj}$)
 \underline{g}_j m_j noch frei

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

$$\sum_i N_i m_i \underbrace{\underline{g}_i \cdot \underline{a}_i}_{2\pi \delta_{ij}} = 2\pi h_i, \quad h_i \in \mathbb{Z}$$

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

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



2. Beweis des Bloch'schen Theorems

(durch Fourierentw.)

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

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

(da period. mit dem Grundgebiet)

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

(da gitterperiodisch)

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

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

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

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

Inversionsymm.: $V(\underline{r}) = V(-\underline{r}) \Rightarrow V(-\underline{\xi}) = V(\underline{\xi}) = V(\underline{\xi})^*$ reell

Schrödingergl.: $H\varphi = E\varphi$

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

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

$$\Rightarrow \sum_{\underline{k}} e^{i\underline{k}\underline{r}} \left\{ \left(\frac{\hbar^2}{2m} k^2 - E \right) F(\underline{k}) + \sum_{\underline{\xi}'} V(\underline{\xi}') F(\underline{k}-\underline{\xi}') \right\} = 0$$

0 da $e^{i\underline{k}\underline{r}}$ ONS

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

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

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

für jeden \underline{k} (fest)

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

$u_{\underline{k}}(\underline{r})$

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

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

qed.