

(weiter) Hartree Fock Entkopplung

effektiver 1-Teilchen Hamilton-Operator

$$H_{\text{eff}} = \sum_{\lambda=1}^{\infty} \left(\epsilon_{\lambda} + \sum_{\mu=1}^{\infty} \left(\langle \lambda \mu | \hat{V} | \lambda \mu \rangle - \langle \lambda \mu | \hat{V} | \mu \lambda \rangle \right) \right) a_{\lambda}^{\dagger} a_{\lambda}$$

$\epsilon_{\lambda}^{\text{eff}}$

Erinnerung:

$$\langle \lambda \mu | V | \lambda \mu \rangle = \int \psi_{\lambda}^*(r_1) \psi_{\mu}^*(r_2) \hat{V}(r_1, r_2) \psi_{\lambda}(r_1) \psi_{\mu}(r_2) d^3r_1 d^3r_2$$

Bemerkung: Erwartungswert \hat{H}_{Full} ist die Gesamtenergie E_{ges}

aber $\sum_{\lambda=1}^{\infty} \epsilon_{\lambda}^{\text{eff}} \neq E_{\text{ges}}$

$$\begin{aligned} \text{da } \langle \Phi | \hat{H}_{\text{Full}} | \Phi \rangle &= \sum_{\lambda=1}^{\infty} \frac{1}{2} \langle \phi_{\lambda} | h | \phi_{\lambda} \rangle + \frac{1}{2} \langle \phi_{\lambda} | h | \phi_{\lambda} \rangle \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{\mu=1}^{\infty} \langle \phi_{\lambda} \phi_{\mu} | V | \phi_{\lambda} \phi_{\mu} \rangle \\ &= \frac{1}{2} \sum \left(\epsilon_{\lambda}^{\text{eff}} + \langle \phi_{\lambda} | h | \phi_{\lambda} \rangle \right) \end{aligned}$$

(bei $\sum_{\lambda=1}^{\infty} \epsilon_{\lambda}^{\text{eff}}$ wird WW Energie 2-mal gezählt)

Lösung: O.Näherung $\rightarrow |\phi_{\lambda}\rangle \rightarrow \hat{H}_{\text{eff}}$ aufstellen \rightarrow Schrödinger Gl. lösen

\uparrow Ergebnis $|\phi_{\lambda}\rangle^{\text{neu}}$

Bemerkung: Austausch WW korrigiert selbst WW, da Teilchen mit gleichem Spin seltener nebeneinander zu finden sind

dichte Gase: kin E überwiegt in 2.iff

verdünnte Gase: Coulomb Anteil überwiegt \checkmark Unterschied zum klass. Gas

Nachdem Variationsprinzip einmal ausgeführt wurde

kann in Zukunft abgekürzt werden:

Bei Vernachlässigung von Korrelationen der El. untereinander gilt folgende Entkopplungsvorschrift:

$$a_{\lambda'}^{\dagger} a_{\mu'}^{\dagger} a_{\mu} a_{\lambda} \rightarrow + \langle a_{\mu'}^{\dagger} a_{\mu} \rangle a_{\lambda'}^{\dagger} a_{\lambda} \delta_{\mu'\mu} \delta_{\lambda'\lambda} + \langle a_{\lambda'}^{\dagger} a_{\lambda} \rangle a_{\mu'}^{\dagger} a_{\mu} \delta_{\lambda'\lambda} \delta_{\mu'\mu} \\ - \langle a_{\lambda'}^{\dagger} a_{\mu} \rangle a_{\mu'}^{\dagger} a_{\lambda} \delta_{\lambda'\mu} \delta_{\mu\lambda} - \langle a_{\mu'}^{\dagger} a_{\lambda} \rangle a_{\lambda'}^{\dagger} a_{\mu} \delta_{\mu'\lambda} \delta_{\lambda'\mu}$$

(alle 2er Paare
Vorzeichen aus Permutationen)

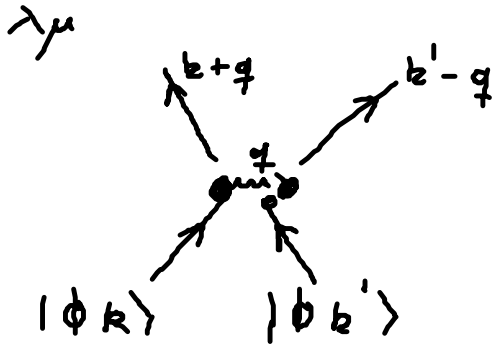
2. Teil des Op

$$\sum_{\substack{\mu' \lambda' \\ \mu \lambda}} \langle \lambda' \mu' | V | \lambda \mu \rangle a_{\lambda'}^{\dagger} a_{\mu'}^{\dagger} a_{\mu} a_{\lambda} \approx$$

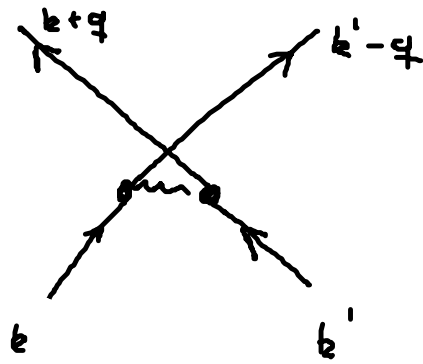
$$\sum_{\lambda' \mu'} \langle \lambda' \mu' | V | \lambda' \mu' \rangle \langle a_{\mu'}^{\dagger} a_{\mu'} \rangle a_{\lambda'}^{\dagger} a_{\lambda'} \\ + \sum_{\lambda' \mu'} \langle \lambda' \mu' | V | \lambda' \mu' \rangle \langle a_{\lambda'}^{\dagger} a_{\lambda'} \rangle a_{\mu'}^{\dagger} a_{\mu'}$$

$$- \sum_{\lambda' \lambda} \langle \lambda' \lambda | V | \lambda \lambda' \rangle \langle a_{\lambda'}^{\dagger} a_{\lambda'} \rangle a_{\lambda}^{\dagger} a_{\lambda} - \sum_{\mu' \mu} \langle \mu' \mu | V | \mu \mu' \rangle \langle a_{\mu'}^{\dagger} a_{\mu'} \rangle a_{\mu}^{\dagger} a_{\mu}$$

$$\approx 2 \sum (\langle \lambda \mu | \tilde{V} | \lambda \mu \rangle - \langle \lambda \mu | V | \mu \lambda \rangle) \langle a_{\mu}^{\dagger} a_{\mu} \rangle a_{\lambda}^{\dagger} a_{\lambda}$$



Direkte WW



Austausch WW

- gleiches Vorgehen zur Berechnung von Molekül Orbitalen (2 Teilchen)

- Ausgangspunkt für Dichtefunktionaltheorie

Grundlage: Grundzustandsenergie des inhomogenen El-gas
 ist Funktional der Elektronendichte und
 mit Variationsprinzip zu berechnen

Problem: Austauschpotenzial nicht bekannt als
 Funktion der Dichte

Ansatz: Lokal-Dichte-Näherung DFT-LDA
 nutze Ergebnis von homogenem Elektronengas
 (analytisch bekannt)

3.5 Elektronen im Kristallgitter

Ziel: Beschreibung von N Elektronen mit WW im periodischen Pot.
 $v(r)$ der Gitterionen

bisher
 ↙
 N EL. mit WW im konst. Pot.

jetzt
 ↘
 N EL. ohne WW im period. Pot.

Hartree Fock | Näherung

1. EL im selbstkonsistenten Pot. Quasi-EL.

(Vielleichteffekte)

1 EL. im period. Pot. Kristall-EL

(Bändermodell
Bloch Theorem)

N Kristallelektronen mit WW

3.5.1 Das Blochsche Theorem

• Schrödingergleichung separiert durch WW

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

$$\text{mit } H_E = \sum_{i=1}^N h_i$$

$$h_i := \frac{p_i^2}{2m} + V(r_i)$$

$$\rightarrow \phi(r_1, \dots, r_N) = \phi_1(r_1) \phi_2(r_2) \dots \phi_N(r_N)$$

$$\Rightarrow h_i \phi_i(r_i) = E_i \phi_i(r_i)$$

1 EL. im period. Potenzial V

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

$V(\underline{r})$ ist ein effektives Ein-Elektronen Pot.

(siehe vorher, selbstkonsistent bestimmte EL.-EL.-WW leicht einzufügen)

Blochsches Theorem: Die Eigenfunktion des Hamiltonoperators

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

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

können als

$$\phi_{n\underline{k}}(\underline{r}) = e^{i\underline{k}\underline{r}} u_{n\underline{k}}(\underline{r}) \quad (\text{Bloch Funktion})$$

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

$$\Leftrightarrow \psi_{n\mathbf{k}}(\underline{r} + \underline{R}) = e^{i\mathbf{k}\underline{R}} e^{i\mathbf{k}\underline{r}} u_{n\mathbf{k}}(\underline{r} + \underline{R}) = e^{i\mathbf{k}\underline{R}} \psi_{n\mathbf{k}}(\underline{r})$$

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

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

Die Bravais-Translations-Op. bilden

eine abelsche 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

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

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

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

$$\begin{aligned} \text{Wegen Normierung muss gelten: } & \underbrace{\int d^3r |\psi(\underline{r} + \underline{R})|^2}_1 = |c(\underline{R})|^2 \underbrace{\int d^3r |\psi(\underline{r})|^2}_1 \\ & \Rightarrow |c(\underline{R})|^2 = 1 \end{aligned}$$

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

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

$$\Rightarrow \alpha(\underline{R}) = \underline{k} \cdot \underline{R} \quad (\text{lin. Fkt mit noch unbestimmten } \underline{k} \in \text{Raum des rez. Gitters})$$

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

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

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

Born v. Karman - Randbed.

(zahl. Fortsetzung des Grundgebietes)

$$\psi(\underline{r} + N_i \underline{a}_i) = \psi(\underline{r}) \quad i = 1, 2, 3 \quad N = N_1, N_2, N_3 \quad \text{Zahl der Elementarzellen im Grundgebiet}$$

Bloch'sches Theorem:

$$\psi_{\underline{n}\underline{k}}(\underline{r} + N_i \underline{a}_i) = e^{iN_i \underline{k} \cdot \underline{a}_i} \psi_{\underline{n}\underline{k}}(\underline{r}) \stackrel{\text{Randbed}}{=} \psi_{\underline{n}\underline{k}}(\underline{r})$$

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

$$\text{Mit } \underline{k} = \sum_{j=1}^3 m_j \underline{g}_j \quad (\text{Basis: } \underline{g}_j \text{ reziproke Gittervektoren})$$

$$\underline{g}_j \cdot \underline{a}_i = 2\pi \delta_{ij}$$

ergeben sich als zulässige \underline{k} Werte

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

$$\Rightarrow \underline{k} = \frac{h_1}{N_1} \underline{g}_1 + \frac{h_2}{N_2} \underline{g}_2 + \frac{h_3}{N_3} \underline{g}_3$$

$$h_1, h_2, h_3 \in \mathbb{Z}$$

Bemerkung:

(i) Kristallelektronen ("Bloch-Elektronen") werden durch gitterperiodisch modulierte Ebene Wellen dargestellt.

$$\text{Für } V=0 : \psi(\underline{r}) \sim e^{i\underline{k}\underline{r}} \quad \underline{k} \text{ Impulseigenwert}$$
$$[\hat{p}, H] = 0$$

$$\text{Für } V \neq 0 : [p, H] \neq 0 \Rightarrow \psi_{n\underline{k}}(\underline{r}) = e^{i\underline{k}\underline{r}} u_{n\underline{k}}(\underline{r})$$

sind keine Impulseigenzustände

\underline{k} : Kristallimpuls

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

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

$$T_{\underline{R}} \psi_{n, \underline{k} + \underline{G}}(\underline{r}) = e^{i(\underline{k} + \underline{G})\underline{R}} \psi_{n, \underline{k} + \underline{G}}(\underline{r}) = e^{i\underline{k}\underline{R}} \psi_{n, \underline{k} + \underline{G}}(\underline{r})$$
$$e^{i\underline{G}\underline{R}} = 1$$

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

$$\Rightarrow \text{d.h. } \psi_{n, \underline{k} + \underline{G}} = \psi_{n, \underline{k}} \quad (\text{alle } \underline{k} + \underline{G} \text{ sind äquivalent zu } \underline{k})$$

\Rightarrow Beschränkung auf 1. Brillouin-Zone

(iii) Energie - Eigenwert $E_n(\underline{k})$ ist periodisch bzgl. \underline{k} $E_n(\underline{k} + \underline{G}) = E_n(\underline{k})$

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

n : Bandindex

\underline{k} : Bloch-Vektor (Quantenzahl, die aus der diskreten Translationsinvarianz von H folgt)

Bandindex n :

$$\psi_{n\mathbf{k}}(\underline{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\underline{r}} u_{n\mathbf{k}}(\underline{r}) \quad \text{eingesetzt in } H\psi_{n\mathbf{k}} = E_n(\mathbf{k})\psi_{n\mathbf{k}}$$

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

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

$$\doteq E_n(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\cdot\underline{r}} u_{n\mathbf{k}}$$

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

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

zu Randbed $u_{n\mathbf{k}}(\underline{r} + \underline{R}) = u_{n\mathbf{k}}(\underline{r})$