4. Elektronenzustände

Wir betrachten nun den <u>Elektronenanteil</u> der Schrödingergleichung des gesamten Festkörpers.

$$H_E(x, X^0)\,\phi_\nu(x, X^0) = E_\nu^E(X^0)\,\phi_\nu(x, X^0)$$ [siehe VL vom 15.4.19]

mit $H_E = H_e(x) + H_{e-Ion}(x, X^0) + \underbrace{V_{Ion}(X^0)}_{V_0 \text{ (additive Konstante)}}$

wir unterdrücken die Abhängigkeit von den Gitter-Gleichgewichtslagen X^0

$$\boxed{H_E\,\phi(r_1, \dots, r_N) = E\,\phi(r_1, \dots, r_N)}$$ N Elektronen

mit $$H_E = \underbrace{\sum_{k=1}^{N} \frac{p_k^2}{2m}}_{T_e} + \underbrace{\sum_{k=1}^{N} \sum_{i=1}^{M} V_{e-Ion}(r_k - R_i^0)}_{\substack{V(r_k) \\ \text{El.-Ion-WW}}} + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{k,k'}{}' \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 |r_k - r_{k'}|}}_{\text{El-El-WW}} + V_0$$

<u>Weitere Näherungen</u>

N Elektronen mit WW im periodischen Potenzial

↙ ↘

N Elektronen mit WW im <u>konst</u> Potenzial „Jellium“

↓ Hartree-Fock Näherung

$\boxed{\text{1 Elektron im selbstkonst. Potenzial} \quad \underline{\text{Quasi-Elektron}}}$

Vielteilcheneffekte:
Austausch-, Korrelationsenergie
Abschirmung, Plasmonen

N Elektronen <u>ohne</u> WW im period. Pot.

↓ Separationsansatz $\phi(r_1 \dots r_N) = \prod_{i=1}^{N} \varphi_i(r_i)$

$\boxed{\text{1 Elektron im period. Potenzial} \quad \underline{\text{Kristall-Elektron}}}$

Bändermodell
Bloch-Theorem ← heute

4.1. Das Bloch'sche Theorem

• Bei Vernachlässigung der El.-El.-WW lässt sich die Schrödingergl. des WW-freien Elektronengases schreiben als:

$$H_E\,\phi(r_1 \dots r_N) = E\,\phi(r_1 \dots r_N) \quad \text{mit} \quad H_E = \sum_{i=1}^{N} H_i \quad \text{und} \quad H_i = \frac{p_i^2}{2m} + \boxed{V(r_i)}$$

$\rightarrow \quad \phi(\underline{r}_1 \dots \underline{r}_N) = \varphi_1(\underline{r}_1)\,\varphi_2(\underline{r}_2) \dots \varphi_N(\underline{r}_N)$

$\Rightarrow \quad \boxed{H_i\, \varphi_i(\underline{r}_i) = E_i\, \varphi_i(\underline{r}_i)}$ wobei $E = \sum_{i=1}^{N} E_i$

1 El. im period. Potenzial

Bem: $V(\underline{r})$ ist effektives Ein-Elektronen Potenzial (teilweise selbstkonsistent bestimmte El-El-WW enthalten)
s. später Hartree-Fock Näherung

Für gitterperiodisches $V(\underline{r})$ gilt:

Bloch'sche Theorem: Die Eigenfunktionen des Ham. Operators $H = \frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(\underline{r})$ mit $V(\underline{r}+\underline{R}) = V(\underline{r})$ für alle Bravais-Gittervektoren $\underline{R}$ können als

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

(Bloch-Funktionen)

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

$$\Leftrightarrow \quad \left[\varphi_{n\underline{k}}(\underline{r}+\underline{R}) = e^{i\underline{k}\underline{R}}\, e^{i\underline{k}\underline{r}}\, u_{n\underline{k}}(\underline{r}+\underline{R}) = e^{i\underline{k}\underline{R}}\, \varphi_{n\underline{k}}(\underline{r})\right]$$

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

- Es gilt $[T_{\underline{R}}, H] = 0$, da $T_{\underline{R}}\big(H\,\varphi(\underline{r})\big) = \big(H(\underline{r}+\underline{R})\,\varphi(\underline{r}+\underline{R})\big)$
  (wegen Trans. Inv. von H) $\rightarrow = H(\underline{r})\,\varphi(\underline{r}+\underline{R}) = H\,T_{\underline{R}}\,\varphi(\underline{r})$.

- Die Translations-Operatoren bilden eine abelsche Gruppe

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

$\Rightarrow$ also gibt es ein gemeinsames System von Eigenzuständen

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

für alle $\underline{R}$

es gilt
$$\begin{aligned} T_{\underline{R}'} T_{\underline{R}}\, \varphi &= c(\underline{R})\, T_{\underline{R}'}\, \varphi = c(\underline{R})\, c(\underline{R}')\, \varphi \\ &= T_{\underline{R}+\underline{R}'}\, \varphi = c(\underline{R}+\underline{R}')\, \varphi \end{aligned}$$
$\Rightarrow \quad c(\underline{R}+\underline{R}') = c(\underline{R})\cdot c(\underline{R}')$ ✱

Wegen Normierung muss gelten:

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

Ansatz für EW von T, also $c(R)$: $c(\underline{R}) = e^{i\alpha(\underline{R})}$ mit $\alpha \in \mathbb{R}$

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

$\Rightarrow \alpha(\underline{R}) = \underline{k} \cdot \underline{R}$ (lin. Funktion mit noch unbestimmten $\underline{k} \in$ Raum des reziproken Gitters)

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

Ansatz $\varphi(\underline{r}) = e^{i\underline{k}\underline{r}} u(\underline{r}) \longrightarrow \varphi(\underline{r} + \underline{R}) = e^{i\underline{k}\underline{R}} e^{i\underline{k}\underline{r}} u(\underline{r} + \underline{R}) = e^{i\underline{k}\underline{R}} e^{i\underline{k}\underline{r}} u(\underline{r})$
$= e^{i\underline{k}\underline{R}} \varphi(\underline{r})$ ■

Born - v. Karman - Randbedingungen

(zykl. Fortsetzung des Grundgebietes)

$\varphi(\underline{r} + N_i \underline{a}_i) = \varphi(\underline{r})$ $i = 1,2,3$ $N = N_1 \cdot N_2 \cdot N_3$, Zahl der EZ im Grundgebiet

Bloch'sches Theorem

$\varphi_{n\underline{k}}(\underline{r} + N_i \underline{a}_i) = e^{iN_i \underline{k} \underline{a}_i} \varphi_{n\underline{k}}(\underline{r}) \overset{RB}{=} \varphi_{n\underline{k}}(\underline{r})$ (Basis des realen Raumes)

$\rightarrow e^{iN_i \underline{k}\underline{a}_i} = 1$ mit $\underline{k} = \sum_{j=1}^{3} m_j \underline{b}_j$ (Basis des rez. Raumes)

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

ergibt als zulässige $\underline{k}$-Werte

$\sum_j N_i m_j \underline{b}_j \underline{a}_i = 2\pi \underset{(N_i m_i)}{h_i}$ $h_i \in \mathbb{Z}$

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

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

2. Beweis des Bloch'schen Theorems (durch Fourierentwicklung)

$\varphi(\underline{r}) = \sum_{k} F(\underline{k}) e^{i\underline{k}\underline{r}}$ $\leftarrow$ da periodisch auf Grundgebiet $\underline{k} = \frac{h}{N_1}\underline{b}_1 + \frac{k}{N_2}\underline{b}_2 + \frac{l}{N_3}\underline{k}_3$

$V(\underline{r}) = \sum_{\underline{G}} V(\underline{G}) e^{i\underline{G}\underline{r}}$ $\leftarrow$ da gitterperiodisch $\underline{G} = h\underline{b}_1 + k\underline{b}_2 + l\underline{b}_3$

mit $V(\underline{G}) = \frac{1}{V_{EZ}} \int_{V_{EZ}} V(\underline{r}) e^{-i\underline{G}\underline{r}} d^3r$ V_{EZ} : Volumen der Einheitszelle

o.B.d.A.: $V(0) = \frac{1}{V_{EZ}} \int_{V_{EZ}} V(\underline{r}) d^3r \overset{!}{=} 0$ Verschiebung der Energieskala

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

Inversionssymm.: $V(\underline{r}) = V(-\underline{r}) \rightarrow V(-\underline{G}) = V(\underline{G})^*$

Schrödingergleichung : $H\varphi = E\varphi$ ⊛²

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

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

Einsetzen in ⊛²

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

Beschränkung auf 1. Brillouin-Zone für $\underline{k}$:

$$\left.\begin{array}{l} \underline{k} \to \underline{k}-\underline{G} \\ \underline{G}' \to \underline{G}'-\underline{G} \end{array}\right\} \text{Translationsinvarianz}$$

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

Schrödingergleichung im Fourier-Raum
d.h. für jedes $\underline{k}$ eine Gleichung !

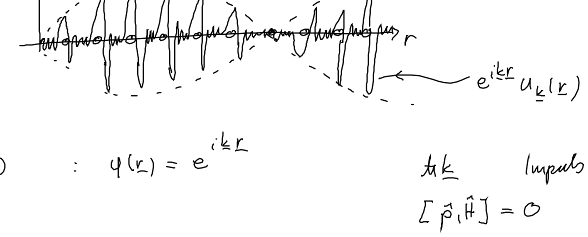
- gesucht sind die Fourier-Koeffizienten $F(\underline{k})$
- $F(\underline{k})$ koppelt nur an $F(\underline{k}-\underline{G})$ mit bel. rez. Gittervektor $\underline{G}$

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

[es gilt $u_{\underline{k}}(\underline{r}) = u_{\underline{k}}(\underline{r}+\underline{R})$]

Bemerkungen

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



für $V \equiv 0$: $\varphi(\underline{r}) = e^{i\underline{k}\underline{r}}$ $\qquad \hbar\underline{k}$ Impulseigenwert

$[\hat{p}, \hat{H}] = 0$

für $V \neq 0$ $\quad [\hat{p}, \hat{H}] \neq 0$ $\quad \rightarrow \varphi_{nk}(\underline{r}) = e^{i\underline{k}\underline{r}} u_{nk}(\underline{r})$ sind keine Impulseigenzustände

$\hbar \underline{k}$: Kristallimpuls

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

(ii) $\varphi_{n\underline{k}}(\underline{r})$ ist periodisch bzgl. $\underline{k}$ auf rez. Gitter

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

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

$\rightarrow$ Beschränkung auf 1. Brillouinzone

(iii) Energieeigenwert $E_n(\underline{k})$ ist periodisch bzgl. $\underline{k}$ $\quad E_n(\underline{k}+\underline{G}) = E_n(\underline{k})$

n : Bandindex (nummeriert das diskrete Energiespektrum)

$\underline{k}$: Blochvektor