4. Elektronenzustände

Wir betrachten nun den Elektronenanteil 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 $H_E = H_e(x) + H_{e\text{-ion}}(x, X^0) + \underbrace{V_{ion}(X^0)}_{V_0 \text{ (additive Konstante)}}$

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

$$\boxed{H_E\, \phi(r_1, \ldots, r_N) = E\, \phi(r_1, \ldots, r_N)}$$

N Elektronen

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

Weitere Näherungen

N Elektronen mit WW im periodischen Potenzial

↙ ↘

N Elektronen mit WW im konst. Potenzial „Jellium"

↓ Hartree-Fock Näherung

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

Vielteilcheneffekte:
Austausch-, Korrelationsenergie
Abschirmung, Plasmonen

N Elektronen ohne WW im period. Pot.

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

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

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:

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

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

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

1 El. im period. Potenzial

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

Für gitterperiodisches $V(r)$ gilt:

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

$$\boxed{\varphi_{nk}(r) = e^{ikr}\, u_{nk}(r)} \qquad \text{(Bloch-Funktionen)}$$

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

$$\Leftrightarrow \left[\varphi_{nk}(r+R) = e^{ikR}\, e^{ikr}\, u_{nk}(r+R) = e^{ikR}\, \varphi_{nk}(r)\right]$$

Beweis: Def. Translationsoperator $T_R\, \varphi(r) = \varphi(r+R)$

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

- Die Translations-Operatoren bilden eine abelsche Gruppe
  $T_R T_{R'} = T_{R+R'} = T_{R'} T_R$.

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

$$\boxed{\begin{aligned} H\varphi &= E\varphi \\ T_R\varphi &= c(R)\,\varphi \end{aligned}} \qquad \text{für alle } R$$

es gilt $T_{R'} T_R\, \varphi = c(R)\, T_{R'}\, \varphi = c(R)\, c(R')\, \varphi$
$= T_{R+R'}\, \varphi = c(R+R')\, \varphi$ $\Rightarrow c(R+R') = c(R)\cdot c(R')$ (*)

Wegen Normierung muss gelten:

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

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

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

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

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

($\underline{a}_i$: Basis des realen Raumes; $\underline{b}_j$: Basis des rez. Raumes)

$$\rightarrow e^{iN_i\underline{k}\underline{a}_i} = 1 \quad \text{mit} \quad \underline{k} = \sum_{j=1}^{3} m_j\,\underline{b}_j$$

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

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

$$\sum_j N_i\,m_j\,\underline{b}_j\cdot\underline{a}_i = 2\pi h_i \qquad h_i \in \mathbb{Z}$$
$$(\stackrel{\shortparallel}{N_i m_i})$$

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Einsetzen in ⊛²

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

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 !

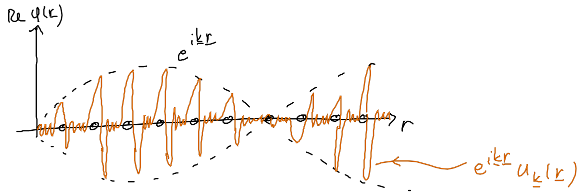
- gesucht sind die Fourier-Koeffizienten $F(\underline{k})$
- $F(\underline{k})$ koppelt nur an $F(\underline{k}-\underline{G})$ mit bel. rez. Gittervektor $\underline{G}$

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

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

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

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