4 Elektronen im periodischen Potential

Annahmen: • starres Gitter (BO 0. Ordnung in $\frac{m}{M}$)
• keine Elektron-Elektron-Wechselwirkung

$$H = \sum_{i=1}^{N_e} \frac{\vec{p}_i^{\,2}}{2m} + \sum_{i=1}^{N_e}\sum_{n=1}^{N} v(\vec{r}_i - \vec{R}_n)$$

Es ist keineswegs offensichtlich, dass die Vernachlässigung der Coulomb-Wechselwirkungen zwischen den Elektronen sinnvoll sein kann (Begründung später).
Beachte: wir lassen zu, dass $v(\vec{r})$ ein effektives Potential ist, was von der nackten Coulomb-WW abweicht.
In jedem Fall hat das Einteilchen-Potential (für Elektron i) $V(\vec{r}) = \sum_n v(\vec{r} - \vec{R}_n)$ die Periodizität des Gitters; dabei setzt sich der Beitrag $v(\vec{r} - \vec{R}_n)$ der n-ten Einheitszelle bei Gittern mit einer Basis aus r Summanden zusammen: $v(\vec{r} - \vec{R}_n) = \sum_{\mu=1}^{r} \tilde{v}(\vec{r} - \vec{R}_n - \vec{R}_\mu)$.

Ohne ee-WW zerfällt der Hamilton-Operator in eine Summe von Einteilchen-Operatoren:

$$H = \sum_i H_i \,; \quad H_i = \frac{\vec{p}_i^{\,2}}{2m} + V(\vec{r}_i)$$

Deswegen kann die Gesamt-Wellenfunktion als antisymmetrisiertes Produkt von Einteilchen-Wf. geschrieben werden (Slater-Determinante). Deswegen reicht es im Weiteren, ein Elektron zu betrachten.

4.1 Elektron im periodischen Potential, Bloch-Theorem

Wir betrachten die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung für ein Elektron:

$$H\,\psi(\vec{r}) = \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\vec{\nabla}^2 + V(\vec{r})\right)\psi(\vec{r}) = \varepsilon\,\psi(\vec{r})$$

wobei $V(\vec{r})$ translationsinvariant ist bezüglich Gittervektoren: $V(\vec{r}) = V(\vec{r}+\vec{R}) \quad \forall\, \vec{R} \in \Lambda$

Wir definieren nun einen Translationsoperator T_R durch $T_{\vec{R}}\, f(\vec{r}) := f(\vec{r}+\vec{R})$

 für jede Funktion $f(\vec{r})$. Jedes $T_{\vec{R}}$ vertauscht mit dem Hamilton-Operator: $[T_R, H] = 0$

Beweis: $T_{\vec{R}}\, H\, f(\vec{r}) = T_{\vec{R}} \left(\frac{\vec{p}^{\,2}}{2m} + V(\vec{r})\right) f(\vec{r})$

$$= \left(\frac{\vec{p}^{\,2}}{2m} + V(\vec{r}+\vec{R})\right) f(\vec{r}+\vec{R})$$

$$\overset{\text{n.V.}}{=} \left(\frac{\vec{p}^{\,2}}{2m} + V(\vec{r})\right) f(\vec{r}+\vec{R}) = H\, T_{\vec{R}}\, f(\vec{r})$$

Die Translationsoperatoren vertauschen auch untereinander: $[T_{\vec{R}}, T_{\vec{R}'}] = 0$, da $T_{\vec{R}} T_{\vec{R}'} = T_{\vec{R}+\vec{R}'} = T_{\vec{R}'} T_{\vec{R}}$

Also müssen* die gesuchten Eigenfunktionen von H als gemeinsame Eigenfunktionen von $\hat{H}$ und allen $T_{\vec{R}}$ gewählt werden können:

$$H\, \psi(\vec{r}) = \varepsilon\, \psi(\vec{r}); \quad T_{\vec{R}}\, \psi(\vec{r}) = c(\vec{R})\, \psi(\vec{r}) \ \forall \vec{R}$$

wobei $\psi(\vec{r})$ die gemeinsamen Eigenfunktionen bezeichnet und $c(\vec{R})$ die Eigenwerte von $T_{\vec{R}}$. Letztere erfüllen:

$$c(\vec{R})\, c(\vec{R}') = c(\vec{R}+\vec{R}'); \quad c(\vec{R})\, c(-\vec{R}) = 1; \quad c(2\vec{R}) = c^2(\vec{R})$$

Außerdem folgt aus der Normierung:

$$1 = \int d^3r\, |\psi(\vec{r})|^2 = \int d^3r\, |\psi(\vec{r}+\vec{R})|^2 = \int d^3r\, |c(R)|^2 |\psi(\vec{r})|^2$$
$$= |c(R)|^2$$

womit insgesamt folgt: $c(\vec{R}) \equiv c_{\vec{k}}(\vec{R}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}}$ für ein k.

$\uparrow$ Quantenzahl

Für die Wellenfunktion mit Quantenzahl k gilt somit:

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}+\vec{R}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}}\,\psi_{\vec{k}}(\vec{r})$$

Folglich ist $u_k(\vec{r}) := e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}}\,\psi_k(\vec{r})$ eine gitterperiodische Funktion (wie auch schon $|\psi_k(\vec{r})|^2$). Also lassen sich die (normierten) Eigenfunktionen eines Einteilchen-Hamilton-Operators mit gitterperiodischem Potential darstellen als $\boxed{\psi_k(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}}\,e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}\,u_{\vec{k}}(\vec{r}),}$

d.h. als Produkt aus einer ebenen Welle und einer gitterperiodischen Funktion, dem sogenannten Bloch-Faktor $u_{\vec{k}}(\vec{r})$. Diese Aussage ist als Bloch-Theorem bekannt.

Bei einem endlichen System setzt die angenommene Gitterperiodizität periodische Randbedingungen voraus:

$$\rightsquigarrow \quad \psi(\vec{r} + N_\alpha \vec{a}_\alpha) = \psi(\vec{r}),$$

wobei $\vec{a}_\alpha$, $\alpha = 1, \dots, d$ die Einheitszelle aufspannen und $N = \prod_{\alpha=1}^{d} N_\alpha$. Damit sind die $\vec{k}$-Werte quantisiert: $\vec{k} = \sum_{\alpha=1}^{d} \frac{n_\alpha}{N_\alpha}\,\vec{b}_\alpha\,;\quad n_\alpha \in \mathbb{Z}$

Sie können auf die erste Brillouin-Zone beschränkt werden, da mit $\vec{k} = \vec{k}' + \vec{G}$, $\vec{k} \in 1.BZ$ $\vec{G} \in \bar{\Lambda}$ gilt: $e^{i\vec{G}\vec{r}} = e^{i\vec{G}(\vec{r}+\vec{R})}$ ist gitterperiodisch.

Der Vollständigkeit halber geben wir noch einen expliziten Ausdruck für den Translationsoperator an:

$$T_{\vec{R}} f(\vec{r}) = f(\vec{r}+\vec{R}) \overset{\text{Taylor}}{=} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} (\vec{R}\cdot\vec{\nabla})^n f(\vec{r}) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \left(\frac{i}{\hbar} \vec{R}\cdot\vec{p}\right)^n f(\vec{r})$$

$$= \exp\left(\frac{i}{\hbar} \vec{R}\cdot\vec{p}\right) f(\vec{r})$$

Wegen der Bedeutung des Bloch-Theorems besprechen wir noch einen zweiten Beweis, ohne Translationsoperatoren:
Das gitterperiodische Potential lässt sich nach reziproken Gittervektoren entwickeln: $V(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} V_{\vec{G}}\, e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}}$

mit $V_{\vec{G}} = \frac{1}{V_{pEZ}} \int_{EZ} d^3r\, V(\vec{r}) e^{-i\vec{G}\cdot\vec{r}}$

Die Wellenfunktion setzen wir ebenfalls als Fourier-Reihe an: $\psi(\vec{r}) = \sum_{\vec{q}} c_{\vec{q}}\, e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}}$; $\vec{q} = \sum_{\alpha=1}^{d} \frac{n_\alpha}{N_\alpha} \vec{b}_\alpha$; $n_\alpha \in \mathbb{Z}$

Einsetzen in die Schrödinger-Gleichung liefert:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\vec{\nabla}^2 + V(\vec{r})\right)\psi(\vec{r}) = \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\vec{\nabla}^2 + \sum_{\vec{G}} V_{\vec{G}}\, e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}}\right) \sum_{\vec{q}} c_{\vec{q}}\, e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}}$$

$$= \sum_{\vec{q}} \left(\frac{\hbar^2 \vec{q}^{\,2}}{2m} + \sum_{\vec{G}} V_G e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} \right) c_{\vec{q}} e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}}$$

$$= \sum_{\vec{q}} \frac{\hbar^2 \vec{q}^{\,2}}{2m} c_{\vec{q}} e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} + \sum_{\vec{q},\vec{G}} V_{\vec{G}} e^{i(\vec{G}+\vec{q})\cdot\vec{r}} c_{\vec{q}}$$

$$= \sum_{\vec{q}} \left(\frac{\hbar^2 \vec{q}^{\,2}}{2m} c_{\vec{q}} + \sum_{\vec{G}} V_{\vec{G}} c_{\vec{q}-\vec{G}} \right) e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} = \varepsilon \sum_{\vec{q}} c_{\vec{q}} e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}}$$

Also gilt: $\sum_{\vec{q}} \left[\left(\frac{\hbar^2 \vec{q}^{\,2}}{2m} - \varepsilon \right) c_{\vec{q}} + \sum_{\vec{G}} V_{\vec{G}} c_{\vec{q}-\vec{G}} \right] e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} = 0$

Da die Funktionen $e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}}$ ein Orthonormalsystem bilden, folgt: $\left[\left(\frac{\hbar^2 \vec{q}^{\,2}}{2m} - \varepsilon \right) c_{\vec{q}} + \sum_{\vec{G}} V_{\vec{G}} c_{\vec{q}-\vec{G}} \right] = 0 \quad \forall \vec{q}$

Zu jedem $\vec{q}$ existiert nun ein eindeutiges $k \in$ 1. BZ und ein eindeutiger reziproker Gitterv. $\tilde{\vec{G}}$ mit $\vec{q} = \vec{k} - \tilde{\vec{G}}$

$$\rightsquigarrow \left(\frac{\hbar^2}{2m} (\vec{k} - \tilde{\vec{G}})^2 - \varepsilon \right) c_{\vec{k}-\tilde{\vec{G}}} + \sum_{\vec{G}} V_{\vec{G}-\tilde{\vec{G}}} c_{\vec{k}-\vec{G}} = 0$$

Dies ist für jedes $\vec{k} \in$ 1. BZ ein eigenes, unabhängiges lineares Gleichungssystem, entkoppelt von anderen $\vec{k}' \in$ 1. BZ.

Daher gibt es ein vollständiges System aus Eigenlösungen der Form $\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} c_{\vec{k}-\vec{G}} e^{i(\vec{k}-\vec{G})\cdot\vec{r}} = \underbrace{e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}}_{\text{ebene Welle}} \underbrace{\sum_{\vec{G}} c_{\vec{k}-\vec{G}} e^{-i\vec{G}\cdot\vec{r}}}_{\text{gitterper. Funktion}}$

$\Leftrightarrow$ Bloch-Theorem