7. Elektronische Bänder

Kastenpotential durch periodisches Potential ersetzen. Weiterhin keine Wechselwirkung $e^- - e^-$

7.1 ~~Blo~~ Bloch - Wellen

Schrödingergleichung

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\vec{\nabla}^2 + V(\vec{r})\right]\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}) \qquad (7.1)$$

Potential ist translationssymmetrisch:

$$V(\vec{r}) = V(\vec{r}_n)$$

Fourier-Darstellung

$$V(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} V_{\vec{G}}\, e^{i\vec{G}\vec{r}} \qquad \text{(analog 3.2 Streudichte)}$$

$\vec{G}$ reziproker Gittervektor $\vec{G} = h\vec{g}_1 + k\vec{g}_2 + l\vec{g}_3$

Ansatz zur Lösung von (7.1):

$$\psi(\vec{r}) = \sum_{\vec{k}} C_{\vec{k}}\, e^{i\vec{k}\vec{r}}$$

Entwicklung von $\psi(\vec{r})$ nach ebenen Wellen.
$\vec{k}$-Werte, wie im Modell fei freie Elektronen.

Einsetzen in (7.1):

$$\sum_{\vec{k}} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} C_{\vec{k}}\, e^{i\vec{k}\vec{r}} + \sum_{\vec{k}',\vec{G}} C_{\vec{k}'} V_{\vec{G}}\, e^{i(\vec{k}'+\vec{G})\vec{r}} = E\sum_{\vec{k}} C_{\vec{k}}\, e^{i\vec{k}\vec{r}}$$

Substituiere $\vec{k}' = \vec{k} - \vec{G}$

$$\sum_{\vec{k}} e^{i\vec{k}\vec{r}} \left\{ \left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - E \right) C_{\vec{k}} + \sum_{\vec{G}} V_{\vec{G}} C_{\vec{k}-\vec{G}} \right\} = 0$$

Die Gleichung muß für jedes $\vec{r}$ gelten:

$$\left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - E \right) C_{\vec{k}} + \sum_{\vec{G}} V_{\vec{G}} C_{\vec{k}-\vec{G}} = 0 \qquad (7.2)$$

Das ist ein lineares Gleichungssystem für die Koeffizienten $C_{\vec{k}}$

Anzahl der Gleichungen ≙ Anz. d. $\vec{k}$-Werte ≙ N.

Beispiel 1-dimensional:

$$k = 0, \pm \frac{2\pi}{L}, \pm 2 \cdot \frac{2\pi}{L}, \ldots = n \frac{2\pi}{L} = n \frac{2\pi}{Na} = \frac{n}{N} g$$

$$G = hg = h \cdot \frac{2\pi}{a}$$

$$\left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - E \right) C_0 + V_0 C_0 + V_{\frac{2\pi}{a}} C_{-\frac{2\pi}{a}} + V_{-\frac{2\pi}{a}} C_{\frac{2\pi}{a}} + \ldots = 0$$

$$\left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - E \right) C_{\frac{2\pi}{L}} + V_0 C_{\frac{2\pi}{L}} + V_{\frac{2\pi}{a}} C_{\frac{2\pi}{L} - \frac{2\pi}{a}} + V_{-\frac{2\pi}{a}} C_{\frac{2\pi}{L} + \frac{2\pi}{a}} + \ldots = 0$$

$$\vdots$$

$$\left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - E \right) C_{\frac{2\pi}{a}} + V_0 C_{\frac{2\pi}{a}} + V_{\frac{2\pi}{a}} C_0 + V_{-\frac{2\pi}{a}} C_{\frac{4\pi}{a}} + \ldots = 0$$

$$\vdots$$

N linear gekoppelte Gleichungssysteme für einen $\vec{k}$-Wert

in der 1. Brillouin-Zone

Zu jedem festen k-Wert gibt es eine Funktion

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}_2} C_{\vec{k}-\vec{G}_2}\, e^{i(\vec{k}-\vec{G}_2)\cdot\vec{r}},$$

die Eigenfunktion von (7.1) ist.

-> Eigenwert

$$E_{\vec{k}} =: E(\vec{k}).$$

Andere Schreibweise der Eigenfunktion:

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \underbrace{\sum_{\vec{G}_2} C_{\vec{k}-\vec{G}_2}\, e^{-i\vec{G}_2\vec{r}}}_{=:\, u_{\vec{k}}(\vec{r})} \cdot e^{i\vec{k}\vec{r}}$$

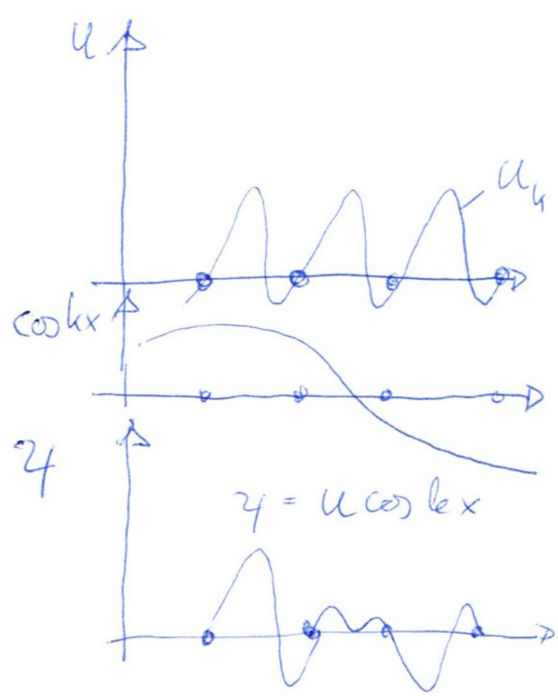
also $\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = u_{\vec{k}}(\vec{r})\, e^{i\vec{k}\vec{r}}$

Zeige, dass $u_{\vec{k}}(\vec{r})$ translationssymmetrisch ist:

$$u_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}_2} C_{\vec{k}-\vec{G}_2}\, e^{-i\vec{G}_2\vec{r}} = \sum_{\vec{G}_2} C_{\vec{k}-\vec{G}_2}\, e^{-i\vec{G}_2(\vec{r}+\vec{r}_n)} = u_{\vec{k}}(\vec{r}+\vec{r}_n)$$

Die Lösung von (7.1) entspricht einer ebenen Welle, die mit einer Funktion $u_k(\vec{r})$ moduliert ist. Das nennt man eine

Bloch-Welle



Bloch-Welle ≙

Produkt aus gittersymmetrischer Bloch-Fkt. $u_k(\vec{r})$ und ortsabh. Entwicklungsfunktion.

Periodizität von $\psi_{\vec{k}}(\vec{r})$ im reziproken Raum.

$$\psi_{\vec{k}+\vec{G}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}'} C_{\vec{k}+\vec{G}-\vec{G}'}\, e^{-i\vec{G}'\vec{r}}\, e^{i(\vec{k}+\vec{G})\vec{r}}$$

$$\vec{G}-\vec{G}' = -\vec{G}'' : \quad = \underbrace{\sum_{\vec{G}''} C_{\vec{k}-\vec{G}''}\, e^{-i\vec{G}''\vec{r}}}_{\vec{u}_k(\vec{r})} \cdot e^{i\vec{k}\vec{r}}$$

$$\underline{\psi_{\vec{k}+\vec{G}}(\vec{r}) = \psi_{\vec{k}}(\vec{r})}$$

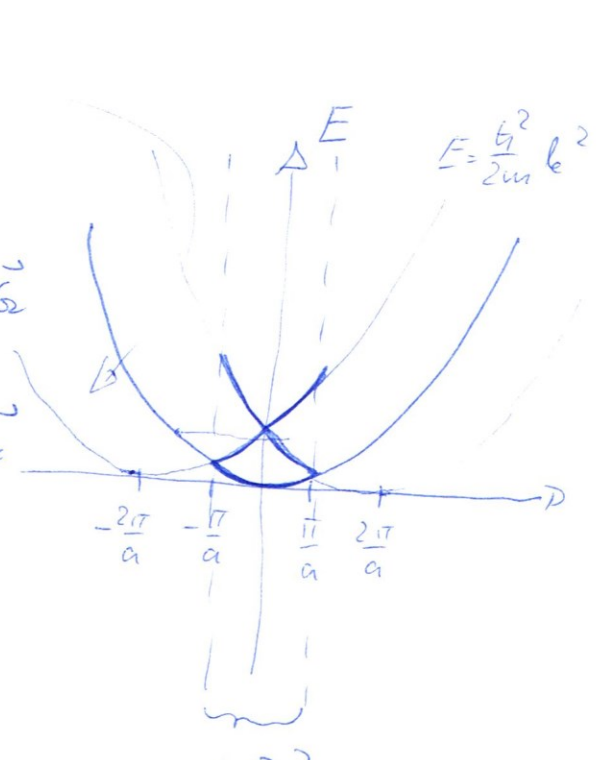
(7.1): $\mathbb{H}\,\psi_{\vec{k}+\vec{G}} = E_{\vec{k}+\vec{G}}\,\psi_{\vec{k}+\vec{G}}$

$\mathbb{H}\,\psi_{\vec{k}} = E(\vec{k}+\vec{G})\,\psi_{\vec{k}}$

Es gilt aber auch:

$\mathbb{H}\,\psi_{\vec{k}} = E(\vec{k})\,\psi_{\vec{k}}$

$\longrightarrow \boxed{E(\vec{k}) = E(\vec{k}+\vec{G})}$



7.2. Nahezu freie Elektronen

$$E(\vec{k}) = E(\vec{k}+\vec{G}) = \frac{\hbar^2}{2m}|\vec{k}+\vec{G}|^2$$

An der Zonengrenze $k = \pm \frac{\pi}{a}$ führen zwei unterschiedliche Parabelzweige zum identischen Eigenwert $E(k) \hat{=}$ Entartung.

Die zugehörigen Eigenfunktionen sind im Fall der Näherung ebener Wellen: $\left(\pm \frac{\pi}{a} = \pm \frac{G}{2}\right)$

$$\psi_{\frac{G}{2}}(x) = C_{\frac{G}{2}} e^{i\frac{G}{2}x}$$

$$\psi_{-\frac{G}{2}}(x) = C_{-\frac{G}{2}} e^{-i\frac{G}{2}x}$$

Bei Entartung ist die Lösung eine Superposition der beiden Funktionen:

$$\psi_k(x) = C_{\frac{G}{2}} e^{i\frac{G}{2}x} + C_{-\frac{G}{2}} e^{-i\frac{G}{2}x}$$

Koeffizienten $C_{\frac{G}{2} \pm n \cdot \frac{2\pi}{a}}$ werden vernachlässigt.

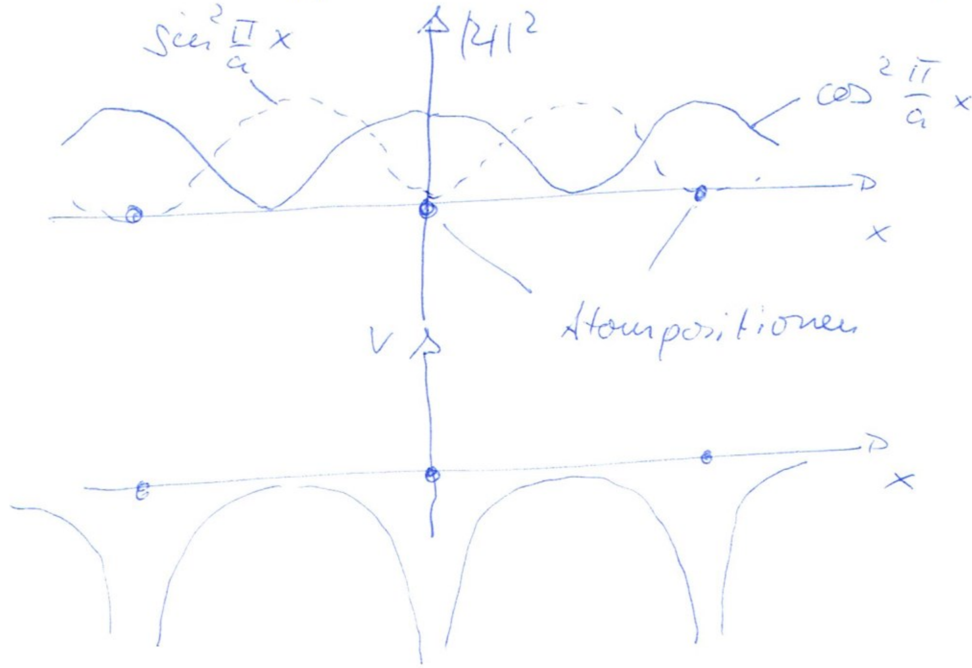
Die Beträge sind etwa gleich groß:

$$|C_{\frac{G}{2}}| \approx |C_{-\frac{G}{2}}|$$

$$\rightarrow \quad \psi_+(x) \propto e^{i\frac{G}{2}x} + e^{-i\frac{G}{2}x} \propto \cos\frac{\pi}{a}x$$

$$\psi_-(x) \propto e^{i\frac{G}{2}x} - e^{-i\frac{G}{2}x} \propto \sin\frac{\pi}{a}x$$

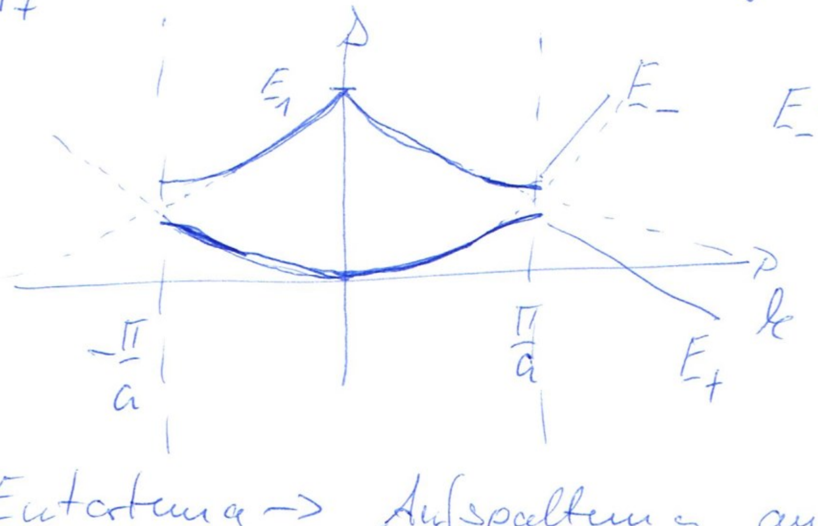
Die Elektronendichte ($\propto |\psi|^2$) für die beiden Funktionen ψ_+ und ψ_- sieht wie folgt aus:



ψ_+: max. Aufenthaltswahrsch. am pos. Rumpf.

ψ_-: min. " " " " .

-> ψ_+ hat kleinere kin. Energie als ψ_-



$E_- - E_+ = 2|V_G|$

Entartung -> Aufspaltung an der Zonen-grenze.

=> Es ex. ein Energiebereich, in dem keine Zustände auftreten.

7.3 Fast vollständig gebundene Elektronen

Für Atom am Ort $\vec{r}_n$ gilt:

$$\mathbb{H}_A(\vec{r}-\vec{r}_n)\,\varphi_i(\vec{r}-\vec{r}_n) = E_i\,\varphi_i(\vec{r}-\vec{r}_n)$$

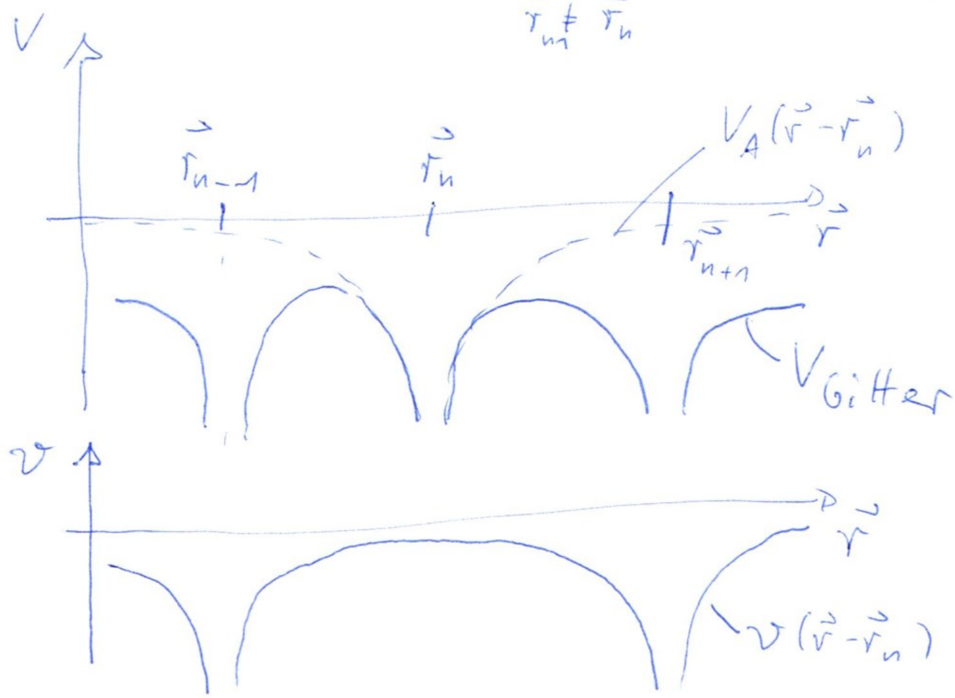
Betrachte dieses Problem als gelöst: φ_i Eigenfkt. des „freien" Atoms.

Potential im Festkörper:

$$V_{Gitter} = \sum_{\vec{r}_n} V_A(\vec{r}-\vec{r}_n)$$

Definition Störpotential

$$v(\vec{r}-\vec{r}_n) = \sum_{\vec{r}_m \neq \vec{r}_n} V_A(\vec{r}-\vec{r}_m)$$



$$V_{Gitter}(\vec{r}-\vec{r}_n) = V_A(\vec{r}-\vec{r}_n) + v(\vec{r}-\vec{r}_n)$$

$$\rightarrow \mathbb{H} = \mathbb{H}_A + v = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V_A(\vec{r}-\vec{r}_n) + v(\vec{r}-\vec{r}_n)$$

Entwicklung der tatsächlichen Wellenfunktionen nach Atomwellenfunktionen φ_i (LCAO – linear combination of atomic orbitals)

$$\phi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{r}_n} \vec{a}_{\vec{n}}\, \varphi_i(\vec{r}-\vec{r}_n) = \sum_{\vec{n}} e^{i\vec{k}\vec{r}_n} \varphi_i(\vec{r}-\vec{r}_n)$$

Testen ob ϕ_k Bloch-Welle ist:

$$\phi_{\vec{k}+\vec{G}} = \sum_{\vec{n}} e^{i\vec{k}\vec{r}_n} \cdot \underbrace{e^{i\vec{G}\vec{r}_n}}_{=1} \varphi_i(\vec{r}-\vec{r}_n) = \phi_{\vec{k}} \quad ✓$$

Störungsrechnung:

$$\boxed{E_i(\vec{k}) = \frac{\int \phi_k^* \mathbb{H}\, \phi_k\, d^3r}{\int \phi_k^* \phi_k\, d^3r}}$$

$$\int \phi_k^* \phi_k\, d^3r = \sum_{\vec{n},\vec{m}} e^{ik(\vec{r}_n-\vec{r}_m)} \int \varphi_i^*(\vec{r}-\vec{r}_m)\, \varphi_i(\vec{r}-\vec{r}_n)\, d^3r$$

1. Näherung: $\varphi_i(\vec{r}-\vec{r}_m)$ und $\varphi_i(\vec{r}-\vec{r}_n)$ überlappen nicht.

$$\int \phi_k^* \phi_k\, d^3r \overset{\vec{n}=\vec{m}}{\overset{!}{=}} \sum_{\vec{n}} \int \varphi_i^*(\vec{r}-\vec{r}_n)\, \varphi_i(\vec{r}-\vec{r}_n)\, d^3r = \underset{\uparrow}{N}$$

Normierungsfaktor.

$$\Rightarrow E_i(\vec{k}) \approx \frac{1}{N} \sum_{\vec{n},\vec{m}} e^{i\vec{k}(\vec{r}_n-\vec{r}_m)} \int \varphi_i^*(\vec{r}-\vec{r}_m) \left[E_i + v(\vec{r}-\vec{r}_m)\right] \varphi_i(\vec{r}-\vec{r}_n)\, d^3r$$

2. Näherung:

$$\int \varphi_i^*(\vec r - \vec r_m)\, E_i\, \varphi_i(\vec r - \vec r_n)\, d^3r = E_i \int \varphi_i^* \varphi_i\, d^3r = N E_i$$

$$\int \varphi_i^*(\vec r - \vec r_m)\, v(\vec r - \vec r_n)\, \varphi_i(\vec r - \vec r_n) \neq 0$$ nur für $n = m$ und $m = n \pm 1$.

Störungsterm wird nur bis zu nächsten Nachbarn entwickelt.
Dient hier zur Veranschaulichung. Bessere numerische Lösungen leicht möglich.

Abkürzung:

$$A := -\int \varphi_i^*(\vec r - \vec r_n)\, v(\vec r - \vec r_n)\, \varphi_i(\vec r - \vec r_n)\, d^3r$$
(Selbsteffekt)

$$B_{\vec m} = -\int \varphi_i^*(\vec r - \vec r_m)\, v(\vec r - \vec r_n)\, \varphi_i(\vec r - \vec r_n)\, d^3r$$

$$\Rightarrow E_i(\vec k) \approx E_i - A - \sum_{\vec m} B_{\vec m}\, e^{i\vec k(\vec r_n - \vec r_m)}$$

Summe über nächst. Nachb.

$v < 0 \Rightarrow A > 0$

kubisches Gitter $\vec r_n - \vec r_m = (\pm a, 0, 0); (0, \pm a, 0) \ldots$

$$E(\vec k) \approx E_i - A - 2B(\cos k_x a + \cos k_y a + \cos k_z a)$$