Berechnung elektronischer Bandstrukturen in periodischen Potentialen

Studienarbeit
von
Ilan Schnell
im
Wahlfach II
Festkörperphysik

Fachbereich 1 (Physik/Elektrotechnik)
der Universität Bremen

Lilienthal, den 8. Juni 1997

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung

Eine Reihe physikalischer Eigenschaften von Festkörpern hängt von der elektronischen Bandstruktur ab. Daher ist die Berechnung von Bandstrukturen ein weites Feld der theoretischen Festkörperphysik. In dieser Studienarbeit werden eine Reihe von Näherungen und Annahmen gemacht um die Bandstrukturen überhaupt berechnen zu können, da der allgemeine Festkörper-Hamilton-Operator viel zu kompliziert ist um ihn in voller Allgemeinheit berechnen zu können. Es werden im folgenden die Elektron-Phonon-Wechselwirkung vollständig vernachlässigt, außerdem werden nur eindimensionale Probleme behandelt, da die konkreten Berechnungen in drei Dimensionen komplizierter werden und den Rahmen einer Studienarbeit sprengen würden. Die Studienarbeit gliedert sich wie folgt:

Zunächst soll unter Vernachlässigung der Elektron-Elektron-Wechselwirkung ein sehr einfaches Modell für kurzreichweitige, anziehende Kräfte in betracht genommen werden. Es wird die Bandstruktur eines einzelnen Elektrons in einer eindimensionalen Kette aus Atomen berechnet. Hierbei soll die Tight-Binding-Näherung, bei der von den atomaren Wellenfunktionen ausgegangen wird, mit der exakt berechneten Bandstruktur verglichen werden. Man hat somit auch für andere Potentiale zumindest eine Abschätzung der Fehler, die bei der Tight-Binding-Näherung gemacht werden. Das einfache Modell für kurzreichweitige, anziehende Kräfte besteht darin, daß man statt überlagerter Coulomb-Potentiale der Atomkerne ein rechteckiges Kastenpotential annimmt. Dieses Potential hat den Vorteil, daß man die Berechnungen explizit analytisch durchführen kann. Man ist also nicht auf noch weitere Näherungen bei der Berechnung angewiesen. Dadurch ist in direkter Vergleich der Bandstruktur in Tight-Binding-Näherung mit der exakten Bandstruktur möglich.

Als nächstes soll ein numerisches Verfahren zur Berechnung der Bandstrukturen im periodischen Potential erarbeitet werden, welches auf der Diskretisierung des Eigenwertproblems beruht. Dieses numerisches Verfahren kann anschießend am Beispiel der Kastenpotentiale getestet werden, da hierfür ja die exakten analytischen Ergebnisse bekannt sind. Man kann also die durch die Näherung gemachten Fehler abschätzen und später das numerisches Verfahren auf andere, realistischere Potentiale anwenden. Es soll auch überlegt werden, wie ein physikalisch realistisches eindimensionales Potential aussehen könnte.

Mit der Berechnung der Bandstruktur für beliebige Potentiale steht nun der Weg zur Lösung der Hartree-Gleichungen offen. Es wird für ein quasi-eindimensionales Kernpotential die Bandstruktur in Hartree-Näherung berechnet. Man berücksichtigt die Elektron-Elektron-Wechselwirkung, indem das von den Elektronen erzeugte Potential selbstkonsistent bestimmt wird. Der nächste Schritt ist die Berechnung in Hartree-Fock-Näherung, also die Berücksichtigung des Austausch-Beitrags, der eine direkte Folge der Ununterscheidbarkeit der Teilchen ist. Als weiteres Modell soll das sogenannte Jellium-Modell in einer Dimension berechnet werden. Hier soll ein homogenes Elektronengas in Hartree-Fock-Näherung berechnet werden. Die positiven Ionen werden dabei durch eine homogen verschmierte Hintergrunds-Ladungsdichte ersetzt. Dieses Modell kann auch wieder analytisch durchgerechnet werden. Dieses Modell dient der Beschreibung von ungebundenen Leitungselektronen, die sich im Kristall frei bewegen können.

Als letztes soll eine Dichtefunktional-Berechnung mit Hilfe der Kohn-Sham-Gleichungen durchgeführt werden. Einen Ansatz für das Austauschpotential im Rahmen der Lokalen-Dichte-Näherung (LDA) liefert das Jellium-Modell. Es wird die LDA-Bandstruktur für ein quasi-eindimensionales Kernpotential berechnet, obwohl die LDA genaugenommen nur Grundzustandsteilchendichten bestimmt. In heute üblichen LDA-Rechnungen werden nämlich die effektiven Einteilchen-Energien (die nur Hilfsgrößen sind) für Bandstrukturberechnungen verwendet und dies in drei Dimensionen auch mit Erfolg. In einer Dimension scheint dies problematischer zu sein, wie die Ergebnisse in dieser Arbeit zeigen werden.

2 Modelle ohne Wechselwirkung

Der elektronische Hamilton-Operator für Modelle ohne Wechselwirkung ist gegeben durch:

$$H = \sum_{i=1}^{N_e} \left(\frac{\vec{p}_i^2}{2m} + V(\vec{r}_i) \right) \tag{1}$$

Hierbei ist N_e die Zahl der Elektronen, m die Elektronenmasse, p_i der Impuls des i-ten Elektrons und $V(\vec{r}_i)$ das Potential, welches das i-te Elektron erfährt. Das Potential ist über das elektrostatische Potential der Atomkerne gegeben und soll periodisch sein. Der Hamilton-Operator (1) ist ein Einteilchen-Hamiltonoperator, da er sich additiv aus Einteilchen-Anteilen zusammensetzt. Die Eigenfunktionen lassen sich als antisymmetrisches Produkt der Einteilchen-Eigenfunktionen darstellen. Daher ist in diesem Kapitel nur das Problem eines einzelnen Elektrons im periodischen Potential in einer Dimension zu lösen, also das Eigenwertproblem des Einteilchen-Hamiltonoperators

$$H = \frac{p^2}{2m} + V(x) \tag{2}$$

zu lösen. Es sollen zunächst auf analytischem Wege einige Betrachtungen angestellt werden. Um dies zu ermöglichen wird ein rechteckiges Kastenpotential als sehr einfaches Modell für kurzreichweitige, anziehende Kräfte für den positiv geladenen Atomkern angenommen. Das Potential hat explizit die Gestalt:

$$V(x) = \sum_{n\in\mathbb{Z}} v(x - nd) \qquad v(x) = \begin{cases} -V_0 & |x| < b \\ 0 & |x| \geq b \end{cases} \qquad d \geq 2b \tag{3}$$

Hierbei ist $v(x - nd)$ das Kastenpotential der Breite $2b$, das *ein* Atomkern am Ort nd verursacht. Da n ganze Zahlen sind, ist d der Abstand zwischen zwei benachbarten Atomkernen.

2.1 Tight-Binding-Näherung

Im Tight-Binding-Modell geht man von einer starken Bindung der Elektronen an die Atomkerne aus. Man geht zunächst von isolierten Atomen aus und setzt die atomaren Wellenfunktionen und Eigenenergien als bekannt voraus. Für ein isoliertes Atom am Ort R soll also das Eigenwertproblem

$$H_{at,R}\varphi_n(x - R) = E_n\varphi_n(x - R) \qquad H_{at,R} = \frac{p^2}{2m} + v(x - R) \tag{4}$$

bereits als gelöst vorausgesetzt werden. Hier ist $v(x - R)$ also das Potential, das ein Elektron am Ort x durch ein Atom am Ort R spürt. Der volle Hamilton-Operator (2) hat dann die Form:

$$H = \frac{p^2}{2m} + \sum_R v(x - R) = H_{at,R} + W_R(x) \qquad W_R(x) := \sum_{R'\neq R} v(x - R')$$

Das Potential $W_R(x)$ ist das Potential, das verursacht wird von allen Atomen bis auf dem am Ort R. Sind die Abstände zwischen den Atomen sehr groß, so sind die atomaren Wellenfunktion $\varphi_n(x - R)$ im Bereich der benachbarten Atome (also dort, wo W_R von Null verschieden ist) schon verschwunden. Daher gilt dann für alle x:

$$\varphi_n(x - R)W_R(x) = 0 \qquad \Rightarrow \qquad H\varphi_n(x - R) = H_{at,R}\varphi_n(x - R) = E_n\varphi_n(x - R) \tag{5}$$

Für diesen Fall sind die atomaren Eigenfunktionen also auch die Eigenfunktionen von H. Mit

$$\psi_{nk}(x) := \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_R e^{ikR}\varphi_n(x - R) \tag{6}$$

hat man einen Blochzustand von H, denn $\psi_{nk}(x)$ ist Eigenfunktion von H und erfüllt die Periodizitätsbedingung

$$\psi_{nk}(x + R) = e^{ikR}\psi_{nk}(x) \quad .$$

Die Gleichung (5) wird natürlich in Wirklichkeit nie exakt erfüllt sein. Wenn man die Atome näher zusammenbringt, wird die Gleichung sicherlich stark verletzt. Die Tight-Binding-Näherung besteht nun gerade darin, *trotzdem* die Gleichung (6) als Ansatz für die Blochfunktionen zu verwenden:

$$H|\psi_{nk}\rangle = \varepsilon_n(k)|\psi_{nk}\rangle \qquad \Rightarrow \qquad \varepsilon_n(k) = \frac{\langle\psi_{nk}|H|\psi_{nk}\rangle}{\langle\psi_{nk}|\psi_{nk}\rangle} \tag{7}$$

Für die weitere Rechnung sei auf die Lehrbücher verwiesen. Man erhält die Bandstruktur in Tight-Binding-Näherung:[1]

$$\begin{aligned}
\varepsilon_n(k) &= E_n + \frac{\beta + \sum_{R\neq 0} e^{-ikR}\lambda(R)}{1+\sum_{R\neq 0} e^{-ikR}\alpha(R)} \\
\beta &= \int dx \varphi_n^*(x) \sum_{R\neq 0} v(x-R)\varphi_n(x) \\
\lambda(R) &= \int dx \varphi_n^*(x-R) v(x-R)\varphi_n(x) \\
\alpha(R) &= \int dx \varphi_n^*(x-R)\varphi_n(x)
\end{aligned} \tag{8}$$

Man muß sich also das atomare Problem (4) lösen.

2.1.1 Einzelner Potentialtopf

Die Gleichung (4) soll jetzt für den einzelnen Potentialtopf gelöst werden. Den Ort des Atoms R können wir ohne Einschränkung der Allgemeinheit in den Nullpunkt des Koordinatensystems legen. Damit wird das Potential eine symmetrische Funktion:

$$v(x) = v(-x) = \begin{cases} -V_0 & |x| < b \\ 0 & |x| \geq b \end{cases}$$

In Ortdarstellung hat die eindimensionale (zeitunabhängige) Schrödinger-Gleichung die Gestalt

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2} + v(x)\right)\varphi(x) = E\varphi(x) \quad . \tag{9}$$

Um Lösungen zu finden ist es sinnvoll, sich Gedanken über die Parität der Eigenfunktionen zu machen. Der Paritätsoperator ist durch

$$\Pi\varphi(x) = \varphi(-x) \tag{10}$$

definiert. Er ist hermitesch[2] und vertauscht mit unserem Hamiltonoperator, denn wegen $v(x) = v(-x)$ gilt für eine beliebige Funktion $\varphi(x)$:

$$\Pi H\varphi(x) = \Pi\left(\frac{p^2}{2m} + v(x)\right)\varphi(x) = \left(\frac{p^2}{2m} + v(-x)\right)\varphi(-x) = H\varphi(-x) = H\Pi\varphi(x)$$

Also können die Eigenfunktionen von H immer so gewählt werden, daß sie gleichzeitig auch Eigenfunktionen von Π sind. Als Eigenwerte π des Paritätsoperators kommen nur $\pi = \pm 1$ in Frage, denn:

$$\Pi^2\varphi(x) = \Pi\pi\varphi(x) = \pi\Pi\varphi(x) = \pi^2\varphi(x) = \varphi(x) \qquad \Rightarrow \qquad \pi^2 = 1$$

Die Eigenfunktionen zum Eigenwert $\pi = +1$ sind symmetrisch

$$\Pi\varphi(x) = +\varphi(x) = \varphi(-x)$$

und die Eigenfunktionen zum Eigenwert $\pi = -1$ sind antisymmetrisch

$$\Pi\varphi(x) = -\varphi(x) = \varphi(-x) \quad .$$

Damit wurde gezeigt, daß die Wellenfunktionen entweder symmetrisch oder antisymmetrisch gewählt werden können.

[1] vgl. [Czy96]

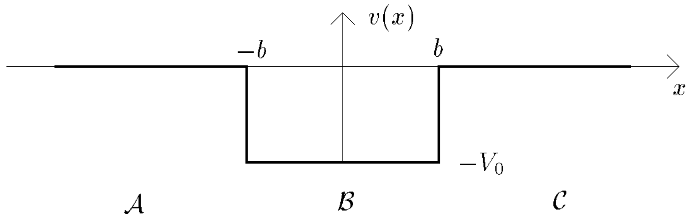
[2] Π ist hermitesch, weil:

$$\langle x|\Pi|x'\rangle = \langle x|-x'\rangle = \delta(x+x') = \delta(-x-x') = \langle -x|x'\rangle = \langle x'|-x\rangle^* = \langle x'|\Pi|x\rangle^* \equiv \langle x|\Pi^+|x'\rangle$$

Die Schrödinger-Gleichung (9) läßt sich schreiben als

$$\varphi''(x) + \kappa^2(x)\varphi(x) = 0 \qquad \kappa^2(x) := \frac{2m}{\hbar^2}(E - v(x)) \quad . \tag{11}$$

Wir sind nur an gebundenen Zuständen mit einer Eigenenergie $-V_0 < E < 0$ interessiert. Es ist bekannt, daß es für Zustände mit $E > 0$ das Eigenwertspektrum kontinuierlich ist.[3] Da das Potential $v(x)$ stückweise glatt ist kann die Schrödinger-Gleichung in diesen Bereichen einfach gelöst werden. Anschließend werden die einzelnen Lösungen unter Forderung der Stetigkeit der Wellenfunktion und deren Ableitung aneinandergesetzt.



Die drei zu untersuchenden Bereiche sind definiert durch[4]:

$$\mathcal{A} := \{x \;;\; x \leq -b\} \qquad \mathcal{B} := \{x \;;\; -b < x < b\} \qquad \mathcal{C} := \{x \;;\; b \leq x\}$$

$\mathcal{A}$: Hier ist $v(x) = 0$ und somit $\kappa^2 = \frac{2m}{\hbar^2}E < 0$. Mit

$$l^2 := -\kappa^2 = -\frac{2m}{\hbar^2}E > 0 \tag{12}$$

wird aus (11) die Gleichung

$$\varphi''_{\mathcal{A}} - l^2\varphi_{\mathcal{A}} = 0 \quad . \qquad \Rightarrow \qquad \varphi_{\mathcal{A}}(x) = \alpha_+ e^{lx} + \alpha_- e^{-lx}$$

Wegen $\varphi_{\mathcal{A}}(x \to -\infty) = 0$ muß $\alpha_- = 0$ sein. Also gilt für diesen Bereich:

$$\varphi_{\mathcal{A}}(x) = \alpha_+ e^{lx}$$

$\mathcal{B}$: Hier ist $v(x) = -V_0$ und somit $\kappa^2 = \frac{2m}{\hbar^2}(E + V_0) > 0$.[5] Mit

$$j^2 := \kappa^2 = \frac{2m}{\hbar^2}(E + V_0) > 0 \tag{13}$$

wird aus (11):

$$\varphi''_{\mathcal{B}} + j^2\varphi_{\mathcal{B}} = 0 \qquad \Rightarrow \qquad \varphi_{\mathcal{B}}(x) = \beta_+ e^{ijx} + \beta_- e^{-ijx}$$

$\mathcal{C}$: Mit l definiert wie in $\mathcal{A}$ ergibt sich:

$$\varphi_{\mathcal{C}}(x) = \gamma_- e^{-lx}$$

Nun müssen die Lösungen für die einzelnen Bereiche "aneinandergesetzt" werden. Hierbei muß bei $x = \pm b$ sowohl φ als auch φ' stetig sein.[6] Also:

$$\varphi(-b) = \alpha_+ e^{-lb} = \beta_+ e^{-ijb} + \beta_- e^{ijb} \qquad \varphi(b) = \beta_+ e^{ijb} + \beta_- e^{-ijb} = \gamma_- e^{-lb} \tag{14}$$

und

$$\varphi'(-b) = l\alpha_+ e^{-lb} = ij(\beta_+ e^{-ijb} - \beta_- e^{ijb}) \qquad \varphi'(b) = ij(\beta_+ e^{ijb} - \beta_- e^{-ijb}) = -l\gamma_- e^{-lb} \tag{15}$$

Diese vier Gleichungen bilden ein homogenes lineares Gleichungssystem für die vier noch zu bestimmenden Koeffizienten α_+, β_-, β_+ und γ_-. Dieses Gleichungssystem vereinfacht sich aber erheblich, wenn die Parität der Lösungen beachtet wird:

[3] Zum Beweis sei auf die gängigen Lehrbücher verwiesen.
[4] Die geschwungenen Buchstaben $\mathcal{ABC}$ sind für Bereiche vorbehalten.
[5] $E > -V_0$ und daher ist $E + V_0 > 0$
[6] Dies ergibt sich unmittelbar aus (11), wenn $v(x)$ nur endliche Sprünge macht.

Parität +1: Dies sind die symmetrischen Wellenfunktionen. Offensichtlich gilt hier:

$$\alpha_+ = \gamma_- =: \alpha \qquad \beta_+ = \beta_- =: \beta$$

Man erhält:

$$(14) \Rightarrow \quad \alpha e^{-lb} = 2\beta \cos jb \qquad (15) \Rightarrow \quad l\alpha e^{-lb} = 2\beta j \sin jb$$

oder in Matrixschreibweise

$$\begin{pmatrix} e^{-lb} & -2\cos jb \\ le^{-lb} & -2j\sin jb \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

Nicht-triviale Lösungen gibt es nur, wenn die Determinante verschwindet. Hieraus ergibt sich:

$$j \tan jb = l \tag{16}$$

Hierdurch und durch die Normierung von φ sind bei noch zu bestimmender Energie E die beiden Größen α und β festgelegt.

$$\varphi_+(x) = \alpha \begin{cases} e^{lx} & \mathcal{A} \\ \frac{e^{-lb}}{\cos jb} \cos jx & \mathcal{B} \\ e^{-lx} & \mathcal{C} \end{cases} \qquad \alpha = e^{lb} \left[\left(1 + \frac{l^2}{j^2}\right) \left(b + \frac{1}{l}\right) \right]^{-\frac{1}{2}} \tag{17}$$

Parität −1: Dies sind die antisymmetrischen Wellenfunktionen. Hier gilt:

$$\alpha_+ = -\gamma_- =: \alpha \qquad \beta_+ = -\beta_- =: \beta$$

Man erhält:

$$(14) \Rightarrow \quad \alpha e^{-lb} = -2i\beta \sin jb \qquad (15) \Rightarrow \quad l\alpha e^{-lb} = 2ij\beta \cos jb$$

oder in Matrixschreibweise

$$\begin{pmatrix} e^{-lb} & 2i\sin jb \\ le^{-lb} & -2ij\cos jb \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

Es ergibt sich:

$$j \cot jb = -l \tag{18}$$

Und daraus:

$$\varphi_-(x) = \alpha \begin{cases} e^{lx} & \mathcal{A} \\ -\frac{e^{-lb}}{\sin jb} \sin jx & \mathcal{B} \\ -e^{-lx} & \mathcal{C} \end{cases} \qquad \alpha \text{ wie in (17)} \tag{19}$$

Die Gleichungen (16;18) stellen nun die Lösungsbedingung an die Schrödinger-Gleichung (9) dar. Die Energieeigenwerte von (9) ergeben sich also aus (16;18). Mit

$$p := lb \qquad q := jb$$

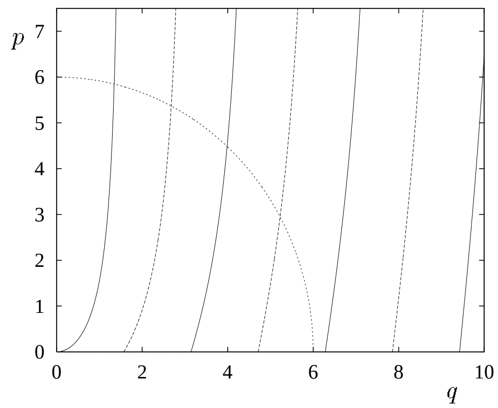
wird aus (16;18)

$$q \tan q = p \qquad q \cot q = -p \quad . \tag{20}$$

p und q sind verknüpft, denn

$$p^2 + q^2 = \frac{2m}{\hbar^2} b^2 V_0 =: R^2 \tag{21}$$

ist unabhängig von der Energie E. Die Tiefe und Breite des Potentialtopfes legt die Konstante R fest. Die Gleichungen (20;21) legen dann p und q fest. Wegen (12;13) sind p und q positive reelle Zahlen. Einen Überblick der Lösungen verschafft man sich, indem man die p-q-Ebene betrachtet und die Menge



der Punkte, die die Gleichungen (20;21) erfüllen, als Graphen einträgt. Die Abbildung zeigt diese Ebene mit den Graphen. Gleichung (21) stellt offenbar einen Kreis dar, dessen Radius von der Breite und Tiefe des Potentialtopfes abhängt. Die Lösungen sind die Schnittpunkte des Kreises mit den Kurven (20). Verbreitert oder vertieft man den Potentialtopf, so wird der Kreis größer und man erhält mehr Schnittpunkte, also mehr diskrete Energieeigenwerte. Die Anzahl der gebundenen Zustände N ist leicht in der p-q-Ebene zu bestimmen:[7]

$$N = \operatorname{ceil}\left(\frac{2R}{\pi}\right) \tag{22}$$

Man sieht, daß es immer mindestens einen gebundenen Zustand gibt. Die Zustände werden mittels der Quantenzahl n numeriert. Der Zustand mit geringster Energie sei $n = 0$, der folgende $n = 1$ u.s.w. . Für gerade n ist dann die Parität der Wellenfunktion $\pi_n = +1$ und für ungerade n ist $\pi_n = -1$. Als Beispiel wählen wir $V_0 = 9E_{Ry}$ und $b = 2a_0$, woraus sich $N = 4$ ergibt. Die Schnittpunkte in der p-q-Ebene (und somit die Eigenwerte) können leicht numerisch berechnet werden. Als Eigenenergien ergeben sich:

n	0	1	2	3
E_n/E_{Ry}	-8.55	-7.21	-5.03	-2.17
π_n	$+1$	-1	$+1$	-1

In Plot 1 sind die Eigenfunktionen φ_n zu sehen. Je größer die Energie ist, desto größer ist auch die Wahrscheinlichkeit, daß das Elektron außerhalb des Topfes (also in einem klassisch verbotenen Gebiet) zu finden ist.

2.1.2 Bandstruktur

Die im vorigen Abschnitt gefundenen Lösungen können jetzt in (8) eingesetzt werden. Die in (8) auftretenden Integrale sind Integrale über das Produkt zweier atomarer Wellenfunktionen (17;19) an verschiedenen Aufpunkten, da das Potential stückweise konstant ist. Das Produkt zweier atomarer Wellenfunktionen ist in den 5 Bereichen $B_{1..5}$ gegeben durch: (Zunächst $x_0 > 2b$)

Parität $+1$**:**

$$\varphi_+(x-x_0)\varphi_+(x) = \alpha^2 \begin{cases} e^{l(2x-x_0)} & \mathcal{B}_1 = \{x;\ x \leq -b\} \\ \frac{e^{-p}}{\cos q} e^{l(x-x_0)} \cos jx & \mathcal{B}_2 = \{x;\ -b < x < b\} \\ e^{-lx_0} & \mathcal{B}_3 = \{x;\ b \leq x \leq x_0 - b\} \\ \frac{e^{-p}}{\cos q} e^{-lx} \cos j(x-x_0) & \mathcal{B}_4 = \{x;\ x_0 - b < x < x_0 + b\} \\ e^{-l(2x-x_0)} & \mathcal{B}_5 = \{x;\ x_0 + b \leq x\} \end{cases}$$

Jetzt kann über die Bereiche integriert werden. Man erhält:

$$I_1 = I_5 = \frac{\alpha^2}{2l} e^{-2p} e^{-lx_0} \qquad I_2 = I_4 = \alpha^2 \eta_+ e^{-lx_0} \qquad I_3 = \alpha^2 (x_0 - 2b) e^{-lx_0}$$

[7] $\operatorname{ceil}(x)$ ist die nach x nächstgrößere ganze Zahl

$$I_n := \int_{\mathcal{B}_n} dx \varphi_+(x - x_0)\varphi_+(x) \qquad \eta_+ := \frac{2b\ e^{-p}}{R^2}\Big(q \tan q \cosh p + p \sinh p\Big)$$

Parität -1:

$$\varphi_-(x-x_0)\varphi_-(x) = \alpha^2 \begin{cases} e^{l(2x-x_0)} & \mathcal{B}_1 \\ -\frac{e^{-p}}{\sin q} e^{l(x-x_0)} \sin jx & \mathcal{B}_2 \\ -e^{-lx_0} & \mathcal{B}_3 \\ \frac{e^{-p}}{\sin q} e^{-lx} \sin j(x-x_0) & \mathcal{B}_4 \\ e^{-l(2x-x_0)} & \mathcal{B}_5 \end{cases}$$

$$I_1, I_5 \text{ wie eben} \qquad I_2 = I_4 = \alpha^2 \eta_- e^{-lx_0} \qquad I_3 = -\alpha^2(x_0 - 2b)e^{-lx_0}$$

$$\eta_- := \frac{2b\ e^{-p}}{R^2}\Big(q \cot q \sinh p - p \cosh p\Big)$$

Plot 2 zeigt solche Produkte zweier atomarer Wellenfunktionen an verschiedenen Aufpunkten. Das Produkt von Wellenfunktionen mit größerer Energie ist natürlich eine Funktion mit viel größeren Funktionswerten, was, wie sich gleich zeigen wird, dazu führt, daß die oberen Energiebänder breiter sind als die unteren.

Jetzt können die Ausdrücke in (8) berechnet werden. ($x_0 > 2b$)

$$\begin{aligned} \lambda(x_0) &= -V_0 I_4 = -V_0 \alpha^2 \eta_\pm e^{-lx_0} \\ \alpha(x_0) &= \sum I_n = \alpha^2 \left[l^{-1}e^{-2p} + 2\eta_\pm \pm (x_0 - 2b)\right] e^{-lx_0} \end{aligned}$$

Geometrisch und rechnerisch ergibt sich für negative x_0:

$$I_n(x_0) = I_n(-x_0) \qquad x_0 < 2b$$

Wenn man die Summen auf nächste Gitterplätze $R = \pm d$ beschränkt ergibt sich:

$$\beta = -2\alpha^2 V_0 l^{-1} e^{-2ld} \sinh 2p$$

$$\sum_{R=\pm d} e^{-ikR}\lambda(R) = 2\lambda(d)\cos kd \qquad \sum_{R=\pm d} e^{-ikR}\alpha(R) = 2\alpha(d)\cos kd$$

Man erhält schließlich die Tight-Binding-Dispersion:

$$\varepsilon_n(k) = E_n - 2\alpha^2 V_0 e^{-ld} \frac{l^{-1}e^{-ld}\sinh 2p + \eta_\pm \cos kd}{1 + 2\alpha^2 e^{-ld} \cos kd\, [l^{-1}e^{-2p} + 2\eta_\pm \pm a]} \qquad \eta_\pm(p,q) \tag{23}$$

Die Größen α, l, p, q sowie E_n ergeben sich aus der atomaren Berechnung und hängen vom Bandindex n ab. An (23) erkennt man ohne weitere Rechnung, daß die Energiebänder mit zunehmendem d schmaler werden: Der Bruch bleibt für große d endlich, weil der Zähler gegen $\eta_\pm \cos kd$ und der Nenner gegen 1 geht, der Vorfaktor jedoch hat eine e^{-ld} Abhängigkeit. In Plot 3 ist die Dispersion für einen Abstand $a = 0.5a_0$ berechnet. Was bei Veränderung des Abstands a passiert sieht man in Plot 4. Hier sind pro Energieband zwei Energiewerte (bei $k = 0$ und $k = \pi/d$) gegen a aufgetragen. Man erkennt, daß aus den diskreten Energieeigenwerten Bänder werden, wenn a kleiner wird.

2.2 Exakte Behandlung

Ziel ist es nun, das Eigenwertproblem es vollen Hamilton-Operators (2) mit dem kastenförmigen, periodischen Potential (3) *ohne* Näherungen zu berechnen.

$$H = \frac{p^2}{2m} + \sum_{n\in\mathbb{Z}} v(x - nd) \qquad v(x) = \begin{cases} -V_0 & |x| < b \\ 0 & |x| \geq b \end{cases} \qquad d \geq 2b$$

Die Translationsinvariantz des Potentials drückt sich mit dem Translationsoperator T_c folgendermaßen aus:

$$T_c\varphi(x) = \varphi(x+c) \qquad\qquad T_d V(x) = V(x+d) = V(x)$$

Der Translationsoperator T_d vertauscht mit dem Hamilton-Operator, denn für eine beliebige Funktion $\varphi(x)$ gilt:

$$T_d H\varphi(x) = T_d\left(\frac{p^2}{2m} + V(x)\right)\varphi(x) = \left(\frac{p^2}{2m} + V(x+d)\right)\varphi(x+d) = H\varphi(x+d) = HT_d\varphi(x)$$

Diese Tatsache führt bekanntlich auf das **Bloch-Theorem**: Die Eigenfunktionen eines Einteilchen-Hamiltonoperators mit gitterperiodischem Potential lassen sich darstellen als

$$\psi_k(x) = e^{ikx}u_k(x) \tag{24}$$

mit einem gitterperiodischem Bloch-Faktor $u_k(x)$.

Es ist wichtig, sich darüber im klaren zu sein, daß die Blochfunktionen $\psi_k(x)$ die gemeinsamen Eigenfunktionen der Operatoren T_d und H sind. Nun gilt für unser Potential:[8]

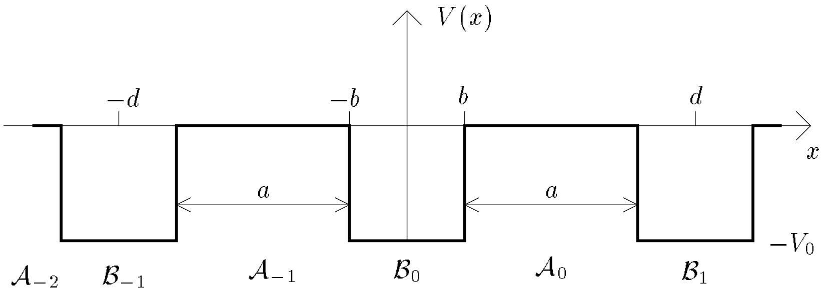
$$[T_d, H] = 0 \qquad\qquad [\Pi, H] = 0 \qquad\qquad [\Pi, T_d] \neq 0$$

Π und T_d vertauschen nicht, da für eine beliebige Funktion $\varphi(x)$ gilt:

$$T_c\Pi\varphi(x) = T_c\varphi(-x) = \varphi(-x+c) \qquad \text{aber} \qquad \Pi T_c\varphi(x) = \Pi\varphi(x+c) = \varphi(-x-c)$$

Wegen $[\Pi, H] = 0$ lassen sich Eigenfunktionen zu H bestimmen, die symmetrisch oder antisymmetrisch sind. Diese Zustände sind dann allerdings keine Blochzustände (lassen sich also nicht als (24) schreiben), sondern Superpositionen aus Blochzuständen. Umgekehrt sind Blochfunktionen weder symmetrisch noch antisymmetrisch, sondern (wie jede Funktion) eine Superposition einer symmetrischen und einer antisymmetrischen Funktion.

Das Lösungsverfahren ist nun genauso wie bei dem einzelnen Potentialtopf. Man unterteilt die x-Achse in Bereiche, für die sich die Wellenfunktion bis auf einen komplexen Faktor angeben läßt und fordert Stetigkeit der Wellenfunktion und deren Ableitung. Die Aufteilung der x-Achse sieht folgendermaßen aus:



Die Bereiche $\mathcal{A}_n$ und $\mathcal{B}_n$ sind definiert durch:

$$\mathcal{A}_n := \{x\ ;\ \ nd+b \leq x \leq (n+1)d-b\} \qquad \mathcal{B}_n := \{x\ ;\ \ nd-b < x < nd+b\}$$

Außerdem wurde eine weitere Länge $a := d - 2b$ eingeführt. Die Wellenfunktion hat die Form[9]

$$\psi(x) = \begin{cases} \alpha_n^+ e^{l(x-nd-d+b)} + \alpha_n^- e^{-l(x-nd-d+b)} & \text{in } \mathcal{A}_n \\ \beta_n^+ e^{ij(x-nd-b)} + \beta_n^- e^{-ij(x-nd-b)} & \text{in } \mathcal{B}_n \end{cases} \tag{25}$$

mit noch zu bestimmenden komplexen Koeffizienten $\alpha_n^\pm$ und $\beta_n^\pm$. Die Größen l und j sind wieder definiert durch (12;13). Wegen (24) gilt nun:

$$\psi(x+nd) = e^{iknd}\psi(x) \qquad\qquad -\pi < kd < \pi \tag{26}$$

[8] Da unser Potential $T_d V(x) = \Pi V(x) = V(x)$ erfüllt.

[9] Es ist nicht notwendig, die Faktoren $e^{\pm l(-nd-d+b)}$ und $e^{\pm ij(-nd-b)}$ aus $\alpha_n^\pm$ bzw. $\beta_n^\pm$ herauszuziehen, es vereinfacht die Gleichungen in der weiteren Rechnung aber stark.

Mit x aus den Bereichen $\mathcal{A}_0$ und $\mathcal{B}_0$ ergibt sich hieraus:

$$\begin{aligned}
\alpha_n^+ e^{l(x-d+b)} + \alpha_n^- e^{-l(x-d+b)} &= e^{iknd}(\alpha_0^+ e^{l(x-d+b)} + \alpha_0^- e^{-l(x-d+b)}) \\
\beta_n^+ e^{ij(x-b)} + \beta_n^- e^{-ij(x-b)} &= e^{iknd}(\beta_0^+ e^{ij(x-b)} + \beta_0^- e^{-ij(x-b)})
\end{aligned}$$

Mit $\alpha_0^\pm$ und $\beta_0^\pm$ sind daher *alle* Koeffizienten gegeben:

$$\alpha_n^\pm = e^{iknd}\alpha_0^\pm \qquad \beta_n^\pm = e^{iknd}\beta_0^\pm \tag{27}$$

Nun müssen wieder Stetigkeitsbedingungen erfüllt sein:

$$\begin{aligned}
\psi(b) &= \beta_0^+ + \beta_0^- = \alpha_0^+ e^{-la} + \alpha_0^- e^{la} \\
\psi'(b) &= ij(\beta_0^+ - \beta_0^-) = l(\alpha_0^+ e^{-la} - \alpha_0^- e^{la}) \\
\psi(-b) &= \beta_0^+ e^{-2ijb} + \beta_0^- e^{2ijb} = \alpha_{-1}^+ + \alpha_{-1}^- = e^{-ikd}(\alpha_0^+ + \alpha_0^-) \\
\psi'(-b) &= ij(\beta_0^+ e^{-2ijb} - \beta_0^- e^{2ijb}) = l(\alpha_{-1}^+ - \alpha_{-1}^-) = le^{-ikd}(\alpha_0^+ - \alpha_0^-)
\end{aligned}$$

Als Matrixgleichung:

$$\begin{pmatrix} e^{-la} & e^{la} & -1 & -1 \\ le^{-la} & -le^{la} & -ij & ij \\ e^{-ikd} & e^{-ikd} & -e^{-2ijb} & -e^{2ijb} \\ le^{-ikd} & -le^{-ikd} & -ije^{-2ijb} & ije^{2ijb} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha_0^+ \\ \alpha_0^- \\ \beta_0^+ \\ \beta_0^- \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \tag{28}$$

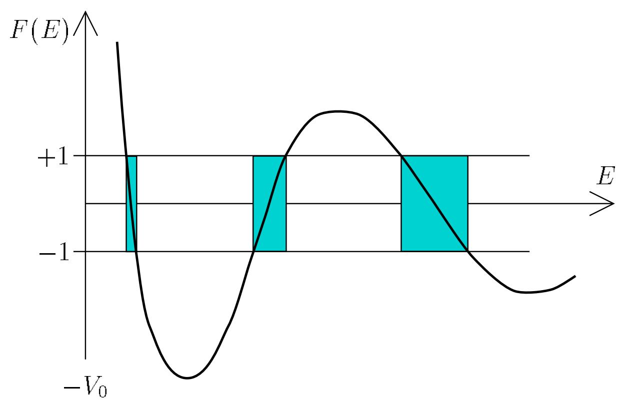
Im Gegensatz zu vorhin läßt das Gleichungssystem nicht weiter vereinfachen, weil Blochfunktionen keine Eigenfunktionen zum Paritätsoperator sind. Die Berechnung der Determinante ergibt:[10]

$$\det M = 8ie^{-ikd}\left[lj(\cos kd - \cos 2jb\cosh la) + \frac{j^2-l^2}{2}\sin 2jb \sinh la\right]$$

Nicht-triviale Lösungen gibt es, wenn die Determinante verschwindet, also:

$$\cos kd = \cos 2jb \cosh la + \frac{l^2-j^2}{2lj}\sin 2jb \sinh la = F(E) \tag{29}$$

Da l und j explizit von der Energie abhängen, steht auf der rechten Seite von (29) eine Funktion der Energie. Mit $F(E)$ hat man also eine energieabhängige Funktion, die wegen $|\cos| \leq 1$ für $|F(E)| \leq 1$ eine Lösbarkeitsbedingung für die Eigenenergie des Eigenwertproblems darstellt. Das Bild zeigt den qualitativen Verlauf der Funktion $F(E)$. Die grauen Kästchen stellen die Energiebänder dar. Die Energiebänder werden bei größerer Energie breiter, da der Verlauf der Funktion flacher wird.



Zunächst sollen einige Spezialfälle der Gleichung (29) untersucht werden:

[10] Bei der Berechnung der Determinante erweist es sich als sinnvoll, gewisse Spalten zu anderen Spalten zu addieren.

Übergang zu δ-Potentialtöpfen: Ein δ-Potentialtopf läßt sich darstellen als Kastenpotential mit dem Grenzübergang:

$$b \to 0 \qquad V_0 \to \infty \qquad P := 2bV_0 < \infty$$

Die Fläche P eines δ-Potentialtopf muß natürlich endlich bleiben. Für das nicht-periodische Potential wird es nur noch einen gebundenen Zustand geben. Denn aus (21;22) folgt:

$$R^2 = (lb)^2 + (jb)^2 = \frac{m}{\hbar^2} bP \to 0 \qquad \Rightarrow \qquad N = 1 \tag{30}$$

Wir erwarten also, daß es für das periodische Potential nur *ein* Energieband gibt. Dies soll nun an (29) gezeigt werden. Aus (30) folgt direkt $lb, jb \to 0$ und daraus $\cos 2jb \approx 1$ und $\sin 2jb \approx 2jb$, sowie

$$l^2 b + j^2 b = \frac{m}{\hbar^2} P \quad .$$

Damit wird

$$\frac{l^2 - j^2}{2lj} \sin 2jb \approx \frac{b}{l}\left(l^2 - j^2\right) \approx \frac{1}{l}\left(-j^2 b\right) = \frac{1}{l}\left(l^2 b - \frac{m}{\hbar^2} P\right) \approx -\frac{m}{\hbar^2}\frac{P}{l} \quad .$$

Mit $a \approx d$ wird schließlich aus (29)

$$\cos kd = \cosh ld - \frac{m}{\hbar^2}\frac{P}{l} \sinh ld = F(E) \quad . \tag{31}$$

Da $F(E)$ nun keine sin- und cos-Terme enthält führt $F(E)$ keine Schwingungen durch, wodurch es nur zu einem einzigen Energieband kommt. Man erhält (31) im übrigen auch, wenn man das attraktive δ-Potential

$$V(x) = -P \sum_{n \in \mathbb{Z}} \delta(x - nd)$$

direkt in die Schrödinger-Gleichung einsetzt (Kronig-Penney-Modell).

Gitterabstände d sehr groß: Wir untersuchen also den Grenzfall:

$$d \to \infty \qquad \Rightarrow \qquad a \to \infty$$

Die Größen E, l und j bleiben natürlich endlich. Wegen $la \to \infty$ gilt

$$\cosh la \approx \sinh la \approx \tfrac{1}{2} e^{la} \quad ,$$

und aus (29) wird

$$e^{-la} \cos kd = \cos 2jb + \frac{l^2 - j^2}{2lj} \sin 2jb = F(E) \quad .$$

Da $e^{-la} \ll 1$ werden die Energiebänder auf sehr schmale Zonen um die Nullstellen von F(E) reduziert. Die Nullstellen selber liegen aber auf jeden Fall in einem Band. Aus $F(E) = 0$ ergibt sich die Gleichung

$$2 \cot 2jb = \cot jb - \tan jb = \frac{j}{l} - \frac{l}{j} \quad ,$$

die offensichtlich durch

$$\cot jb = \frac{j}{l} \qquad \text{aber auch durch} \qquad \cot jb = -\frac{l}{j}$$

erfüllt wird. Dies sind aber gerade die Gleichungen (16;18)! Physikalisch bedeutet diese Tatsache, daß diese Energiebänder zu den diskreten Energieniveaus eines einzelnen Potentialtopfes werden.

Potentialtöpfe stoßen zusammen: Das ist natürlich bei $a = 0$ der Fall. Aus (29) wird einfach:

$$\cos kd = \cos jd \qquad \Rightarrow \qquad E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - V_0$$

Man erhält also die Dispersion freier Elektronen wie man es auch erwartet.

Wie sieht das Spektrum bei Energien $E > 0$ aus?: Bisher wurden alle Überlegungen auf Energien $-V_0 < E < 0$ beschränkt. Trotzdem ist es von Interesse, nach dem Eigenwertspektrum für Energien $E > 0$ zu Fragen. Für diesen Fall wird l eine imaginäre Zahl. Setzt man also $l = il'$ so ist l' reell und aus (29) wird:

$$2\cos kd = \cos(2jb - l'a)\,(1 - \xi(E)) + \cos(2jb + l'a)\,(1 + \xi(E)) \le 2 \tag{32}$$

mit

$$l' = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}E} \qquad j = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(E + V_0)} \qquad \xi(E) := \sqrt{1 + \frac{V_0^2}{4E(E+V_0)}} > 1$$

Eine genauere Untersuchung von (32) zeigt, daß es unendlich viele Energiebänder gibt, die für höhere Energien immer breiter werden. Gleichzeitig werden die Bandlücken immer kleiner. Für den Fall $a \to \infty$ ergeben sich innerhalb eines festen Energieintervall unendlich viele Bänder, die unendlich dicht zusammenliegen, also ein Kontinuum bilden.

Um die Eigenwerte (und später auch die Eigenfunktionen) zu berechnen, muß man für jedes k aus der ersten Brillouin-Zone die Gleichung (29) nach E auflösen. Dies ist analytisch nicht so einfach, da die Energie über die Definitionsgleichungen (12;13) in den l und j steckt, man also einen komplizierten Ausdruck in E hat. Es ist aber kein Problem, die Nullstellen der Funktion

$$G_k(E) := F(E) - \cos kd$$

numerisch (z.B. mit dem Newtonverfahren) hinreichend genau zu bestimmen. Die Nullstellen von G_k sind dann die Energieeigenwerte E zur Wellenzahl k. Verwendet man das Newtonverfahren, so kann als Startwert die Energie des n-ten Zustands des einzelnen Potentialtopfes verwendet werden. Da man sich in der Regel schon in der Nähe der Nullstelle befindet, ist dann n der Bandindex. Man muß also nicht alle Nullstellen einzeln aufsuchen und abzählen, nur um zu wissen, in welchem Band man sich befindet. In Plot 3 ist für einen Abstand $a = 0.5a_0$ die die Bandstruktur abgebildet. Die höheren Bänder werden in der Tat breiter, wie wir es schon von der qualitativen Diskussion der Funktion $F(E)$ erwartet hatten. Um zu untersuchen, wie sich die Bänder bei Änderung des Abstands a verhalten, wurden in Plot 4 pro Energieband zwei Energiewerte (bei $k = 0$ und $k = \pi/d$) gegen a aufgetragen. Wie erwartet werden die Bänder mit zunehmendem a kleiner. Für $a = 0$ stoßen die Energiebänder zusammen, was in dem Plot nicht zu sehen ist, da für sehr kleine a numerische Schwierigkeiten auftreten.

2.2.1 Blochfaktor

Die explizite Gestalt der Blochfunktion ist durch (25) bereits gegeben. Bei der Berechnung des periodischen Blochfaktors reicht es, sich auf den Bereich $-b < x < d - b$ zu beschränken. Insgesamt ergibt sich der Blochfaktor dann durch periodische Fortsetzung dieser Zone. An (25) sieht man sofort, daß in diesem Bereich wegen (24) gilt:

$$u_{nk}(x) = e^{-ikx}\begin{cases} \alpha_0^+ e^{l(x-d+b)} + \alpha_0^- e^{-l(x-d+b)} & \text{in } \mathcal{A}_0 \\ \beta_0^+ e^{ij(x-b)} + \beta_0^- e^{-ij(x-b)} & \text{in } \mathcal{B}_0 \end{cases} \tag{33}$$

Jetzt sind also die Koeffizienten $\alpha_0^\pm$ und $\beta_0^\pm$ zu berechnen. Wie eben erwähnt bekommt man aus den Nullstellen von G_k die Energie des Zustands zum Bandindex n und zur Wellenzahl k. Mit der Energie sind dann auch l und j gegeben. Die 4×4-Matrix in (28) ist somit vollständig bekannt und die Koeffizienten können bis auf ein komplexes Vielfaches berechnet werden. Es wird

$$\alpha_0^+ = \zeta z_1 \qquad \alpha_0^- = \zeta z_2 \qquad \beta_0^+ = \zeta z_3 \qquad \beta_0^- = \zeta z_4$$

gesetzt. Die z_i können (bis auf ein willkürliches gemeinsames Vielfaches, siehe Bemerkung unten) aus (28) berechnen werden:

$$\begin{aligned}
z_1 &= a_0^{-\frac{1}{2}} \\
z_2 &= -\frac{e^{-ikd} - e^{-la}\left(e^{2ijb} - (i + lj^{-1})\sin 2jb\right)}{e^{-ikd} - e^{+la}\left(e^{2ijb} - (i - lj^{-1})\sin 2jb\right)}\, z_1 \\
z_3 &= \frac{1}{2i}\left[e^{-la}\left(i + lj^{-1}\right) z_1 + e^{+la}\left(i - lj^{-1}\right) z_2\right] \\
z_4 &= e^{-la} z_1 + e^{+la} z_2 - z_3
\end{aligned}$$

Mit diesen z_i kann jetzt ζ aus der Normierung berechnet werden. Die Normierung des Blochfaktors erfordert es anzunehmen, daß sich das Elektron nur in einem Gebiet der Länge L aufhalten kann. Man betrachtet also im Prinzip einen eindimensionalen "Kristall" der Länge L. Damit die Periodizität nicht verloren geht werden periodische Randbedingungen

$$\psi(x) = \psi(x + L) \qquad L := Gd \tag{34}$$

eingeführt. Dabei ist G die Anzahl der Gitterplätze, über die sich die Länge L erstreckt. Jetzt soll die Wahrscheinlichkeit das Elektron auf der Länge L zu finden 1 sein:

$$\int_0^L dx|\psi(x)|^2 = \int_0^L dx|u(x)|^2 = 1 \tag{35}$$

Dies stellt eine Gleichung für ζ dar. Man findet:

$$\begin{aligned}
\zeta = G^{-\frac{1}{2}}\Big[&2b(|z_3|^2 + |z_4|^2) + \frac{2}{j}\Re\{z_3 z_4^* e^{-2ijb}\}\sin 2jb + \\
&+ 2a\Re\{z_1 z_2^*\} + \frac{|z_1|^2}{2l}\left(1 - e^{-2la}\right) - \frac{|z_2|^2}{2l}\left(1 - e^{+2la}\right)\Big]^{-\frac{1}{2}}
\end{aligned}$$

Bemerkung: Hätte man z_1 anders gewählt, würde sich auch ζ anders ergeben; an den $\alpha_0^\pm$ und $\beta_0^\pm$ würde sich aber (bis auf eine mögliche gemeinsame Phase) natürlich nichts verändern. Die z_i und ζ sind nur Hilfsgrößen, auf die man auch verzichten könnte; jedoch wären die Formeln dann viel unübersichtlicher.

Durch die Einführung periodischer Randbedingungen folgt außerdem mit (26), daß die Wellenzahlen k nur diskrete Werte annehmen können, denn

$$\psi(x + Gd) = e^{ikGd}\psi(x) = \psi(x) \qquad \Rightarrow \qquad k = \frac{2\pi m}{L} \qquad m \in \mathbb{Z} \ . \tag{36}$$

In der ersten Brillouin-Zone gibt es G verschiedene diskrete k-Werte.

Plot 5 zeigt den Realteil der Blochfunktion mit dem Bandindex $n = 1$. Der k-Wert wurde nicht allzu groß gewählt ($k = 0.15\frac{\pi}{d}$) um besser zu erkennen, wie der Blochfaktor mit der Phase e^{ikx} "moduliert" wird. Bei größerem k ändert sich die Phase über dem Ort stärker und man würde die Struktur nicht mehr sehen. In Plot 6 ist jetzt $n = 2$ gewählt worden. Hier ist auch k etwas kleiner ($k = 0.11\frac{\pi}{d}$), wodurch sich die Phase schwächer über dem Ort ändert. Die Wahrscheinlichkeitsfunktion $|\psi(x)|^2$ ist wegen $|\psi(x)|^2 = |u(x)|^2$ periodisch wie der Blochfaktor.

2.2.2 Wannier-Funktion

Die Wannier-Zustände sind definiert durch:

$$w_n(x - R) := \frac{1}{\sqrt{G}}\sum_k e^{-ikR}\psi_{nk}(x) = \frac{1}{\sqrt{G}}\sum_k e^{ik(x-R)}u_{nk}(x) \tag{37}$$

Sie bilden eine Basis lokalisierter Zustände im Gegensatz zu den Blochfunktionen, die nicht lokalisiert sind. Die Summe über die diskreten k-Werte ist auf die 1. Brillouin-Zone beschränkt. Mit der Definition (37) lassen sich umgekehrt die Blochfunktionen aus den Wannier-Funktionen konstruieren:

$$\frac{1}{\sqrt{G}}\sum_R e^{ikR} w_n(x - R) = \frac{1}{G}\sum_R e^{ikR}\sum_{k'} e^{-ik'R}\psi_{nk'}(x) = \frac{1}{G}\sum_{k'}\psi_{nk'}(x)\underbrace{\sum_R e^{i(k-k')R}}_{G\delta_{kk'}} = \psi_{nk}(x)$$

Also:

$$\psi_{nk}(x) = \frac{1}{\sqrt{G}} \sum_R e^{ikR} w_n(x-R) \tag{38}$$

Die Tight-Binding-Näherung besteht also darin, die Wannier-Funktion in (38) durch die atomare Wellenfunktion zu nähern.[11] Entfernt man die Atome unendlich weit voneinander, so wird (5) erfüllt sein und die Tight-Binding-Näherung wird exakt. Für den Fall $d \to \infty$ gilt also:[12]

$$w_n(x) = \varphi_n(x)$$

Interessant ist es nun, die Wannier-Funktionen für verschiedene Gitterabstände d mit der atomaren Wellenfunktion (17;19) zu vergleichen. Dies ist den Plots 7 bis 10 geschehen. Es zeigt sich, daß für große Abstände a zwischen den Töpfen und für tief liegende Bänder (bzw. Zustände) fast kein Unterschied zwischen w_n und φ_n besteht. In diesen Fällen sind ja auch die Fehler, die bei der Tight-Binding-Näherung gemacht werden klein, wie man insbesondere aus Plot 4 entnehmen kann.

Anmerkung: Sieht man sich die Fehler in Plot 4 genauer an, so stellt man fest, daß jeweils für ein Energieband die Abweichung der TB-Energie (von der wahren Energie) pro Bandbreite (für verschiedene Wellenzahlen) näherungsweise proportional zur Bandbreite ist. Mit anderen Worten: Die relativen Fehler (Abweichung der TB-Energie pro Bandbreite) sind ungefähr proportional zur Bandbreite.

2.3 Diskretisierung des Eigenwertproblems

Das Eigenwertproblem des vollen Hamilton-Operators (2) hat in der Ortsdarstellung die Form einer Differentialgleichung 2. Ordnung. Nun soll diese Differentialgleichung in eine Matrixgleichung umgewandelt werden. Die Eigenfunktionen werden nur noch an diskreten Stellen betrachtet und das Eigenwertproblem bekommt die Gestalt einer Matrixgleichung, die sich dann numerisch auch für andere Potentiale lösen läßt. Aus der Schrödinger-Gleichung und dem Bloch-Theorem folgt:[13]

$$\begin{aligned} H\psi(x) &= \left(-\tfrac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(x)\right) e^{ikx} u_k(x) = \\ &= -\tfrac{\hbar^2}{2m} e^{ikx}\left(\nabla^2 + 2ik\nabla - k^2\right) u_k(x) + V(x) e^{ikx} u_k(x) = E e^{ikx} u_k(x) \end{aligned}$$

Damit hat man für jedes k eine Eigenwertgleichung für den Bloch-Faktor:

$$H_{\text{eff}} u_k(x) = \left[-\tfrac{\hbar^2}{2m}\left(\nabla^2 + 2ik\nabla - k^2\right) + V(x)\right] u_k(x) = E(k) u_k(x) \tag{39}$$

Bemerkung: Für den Fall eines konstanten Potentials $V(x) = V_0$ löst ein konstanter Blochfaktor diese Gleichung, und man erhält die Dispersion freier Elektronen $E(k) = \frac{\hbar^2}{2m}k^2 + V_0$.

Weil $u_k(x)$ periodisch ist, handelt es sich um ein Randwertproblem für eine Einheitszelle. Für jedes k bekommt man daher diskrete Eigenenergien $E_n(k)$. Der effektive Hamiltonoperator H_{eff} hat die Gestalt:

$$H_{\text{eff}} = a_2\nabla^2 + a_1\nabla + a_0(x) \qquad a_2 = -\tfrac{\hbar^2}{2m} \qquad a_1 = -\tfrac{\hbar^2}{2m}2ik \qquad a_0(x) = \tfrac{\hbar^2}{2m}k^2 + V(x)$$

Es soll jetzt untersucht werden, wie dieser Operator auf eine diskretisierte Funktion f wirkt. In einer Einheitszelle mit der Länge d werden nun N Stützstellen mit einem Abstand $h = \frac{d}{N}$ eingeführt.

$$x_n := x_0 + nh \qquad f_n := f(x_n) \qquad a_{0,n} := a_0(x_n) \qquad n = 1, 2, 3, \ldots, N$$

Aus der Definition der Ableitung folgt direkt[14]:

$$f'_n \approx \frac{f_{n+1} - f_{n-1}}{2h} \qquad f''_n \approx \frac{f_{n+1} + f_{n-1} - 2f_n}{h^2}$$

[11] Man vergleiche (38) mit (6).
[12] bis auf eine eventuelle Phase
[13] $\nabla := \frac{\partial}{\partial x}$
[14] Vorausgesetzt h ist nicht allzu groß.

Hiermit kann der Operator H_{eff} geschrieben werden als:

$$H_{\text{eff}} f_n = a_2 f_n'' + a_1 f_n' + a_{0,n} f_n = \underbrace{\left(\frac{a_2}{h^2} + \frac{a_1}{2h}\right)}_{:= c_+} f_{n+1} + \underbrace{\left(a_{0,n} - \frac{2a_2}{h^2}\right)}_{:= c_n} f_n + \underbrace{\left(\frac{a_2}{h^2} - \frac{a_1}{2h}\right)}_{:= c_-} f_{n-1}$$

Diese Gleichung bedeutet ausführlich:[15]

$$\begin{pmatrix} c_1 & c_+ & & & & c_- \\ c_- & c_2 & c_+ & & 0 & \\ & c_- & c_3 & c_+ & & \\ & & c_- & c_4 & & \\ & 0 & & & \ddots & c_+ \\ c_+ & & & & c_- & c_N \end{pmatrix} \begin{pmatrix} f_1 \\ f_2 \\ f_3 \\ f_4 \\ \vdots \\ f_N \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} c_+ f_2 + c_1 f_1 + c_- f_N \\ c_+ f_3 + c_2 f_2 + c_- f_1 \\ c_+ f_4 + c_3 f_3 + c_- f_2 \\ c_+ f_5 + c_4 f_4 + c_- f_3 \\ \vdots \\ c_+ f_1 + c_N f_N + c_- f_{N-1} \end{pmatrix} \tag{40}$$

Die Tridiagonalmatrix ist hermitesch[16] und für die Elemente gilt:

$$c_+ = c_-^* = -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{1}{h^2} + \frac{ik}{h}\right) \qquad c_n = \frac{\hbar^2}{2m}\left(k^2 + \frac{2}{h^2}\right) + V(x_n)$$

Die Gleichung (39) kann jetzt näherungsweise unter Benutzung von Standard-Algorithmen[17] als Matrixeigenwertproblem berechnet werden. Alle Eigenvektoren sind jetzt diskretisierte Eigenfunktionen. Um mit der Normierungsbedingung (35) konsistent zu sein, muß schließlich noch für die Eigenvektoren

$$\frac{L}{N} \sum_{i=1}^{N} |u_i|^2 = 1 \tag{41}$$

gefordert werden. Die u_i sind in dieser Formel die Werte der Eigenfunktion an den Stellen x_i im Sinne obiger Definition.[18] Für das kastenförmige Potential wurde in Plot 11 die exakte Blochfunktion mit der diskretisierten verglichen. Die Zahl der Stützstellen N wurde variiert. Eine höhere Zahl von Stützstellen liefert erwartungsgemäß bessere Ergebnisse, allerdings steigt der numerische Aufwand stark an. In der späteren Praxis (Hartree-Rechnung) erweist sich eine Zahl von $N = 50...100$ als guter Kompromiß. Für das Kastenpotential, wie es bei Plot 3 zugrundeliegt, wurde für verschiedene k-Werte die (80×80) Matrix aufgestellt, die Eigenwerte berechnet und in Plot 3 als Punkte dargestellt. Es ergibt sich kaum eine Abweichung von den tatsächlichen Eigenwerten.

2.4 Realistische Kernpotentiale

Das rechteckige Kastenpotential hatte den Vorteil, daß die Bandstrukturen analytisch berechnet werden konnten. Wir konnten sowohl die Güte der Tight-Binding-Näherung als auch des numerischen Verfahrens zur Berechnung des Eigenwertproblems abschätzen. Da wir jetzt wissen, daß das numerische Verfahren zumindest für ein Kastenpotential vernünftige Ergebnisse liefert, können wir annehmen, daß dies auch für andere Potentiale der Fall sein wird. Befindet sich ein Atomkern (den wir als Punktladung betrachten) mit der Ladungszahl Z am Ort $\vec{r}\,'$, so erfährt ein Elektron am Ort $\vec{r}$ das Potential:

$$V(\vec{r}) = -\frac{Ze^2}{|\vec{r} - \vec{r}\,'|} \qquad \vec{r} = \{x, y, z\}$$

Nun soll die Beschreibung aber nur in einer Dimension erfolgen. Würde man einfach $x = y = 0$ setzten, so hätte das eindimensionale Potential $V(z)$ eine Singularität an der Stelle $z = z'$, wenn für die Punktladung $x' = y' = 0$ gilt. Ein solches Potential bringt für die weiteren Rechnungen viele Probleme mit sich. Es ist auch physikalisch nicht sinnvoll $x = y = 0$ zu setzen, weil die Elektronen auch neben der z-Achse eine endliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit haben werden, auch wenn sich die Atomkerne nur auf der z-Achse befinden.

[15] Aus der Periodizität von f folgt: $f_n = f_{n+N}$

[16] Dies muß auch so sein, weil H_{eff} ein selbstadjungierter Operator ist.

[17] konkret mit den Routinen "tqli,tred2" aus [NRC88]. Diese Routinen können jedoch nur symmetrische reelle Matrixen diagonalisieren. Es ist aber möglich, das Eigenwertproblem einer $N \times N$ hermiteschen Matrix auf das Eigenwertproblem einer $2N \times 2N$ symmetrischen reellen Matrix zurückzuführen (siehe [NRC88]).

[18] i ist nicht etwa die Wellenzahl oder der Bandindex

Um ein vernünftiges Potential zu erhalten, sollen die Elektronen auch noch in einem kleinen Bereich $x^2 + y^2 < R^2$ um die z-Achse eine endliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit haben. In [HK93][19] wurde dieses Problem diskutiert. Das quasi-eindimensionale Coulomb-Potential zwischen zwei Elektronen wird durch Mittelung des dreidimensionalen Potentials erreicht und hat jetzt bei $z = z'$ einen endlichen Wert. In guter Näherung ergibt sich für zwei Elektronen das Potential:

$$V(z) = \frac{e^2}{|z - z'| + \gamma R} \qquad \gamma \approx 0.3$$

In der weiteren Arbeit wird mit dieser Form des Potentials sowohl für die Elektron-Elektron-Wechselwirkung als auch für die Elektron-Ion-Wechselwirkung beschrieben.

Das äußere Potential, welches die Elektronen erfahren, entsteht durch Superposition der Potentiale, die die einzelnen Atomkerne bewirken. Für eine Kette aus $2K + 1$ Atomen im gleichmäßigen Abstand d ist das quasi-eindimensionale Kernpotential:

$$V(x) = \sum_{n=-K}^{K} \frac{-Ze^2}{|x - nd| + \gamma R} \qquad d \text{ Atomabstand} \qquad K \in \mathbb{N} \tag{42}$$

Im weiteren ist $\mu := \gamma R$. Ein einfache Annahme für den Radius R ist es $R = a_0$ zu setzten, zumindest wenn $Z = 1$ ist. Die Summe divergiert wenn K nicht mehr endlich ist. In Plot 12 ist $V(x)$ für verschiedene Werte K berechnet ($d = 3a_0$, $Z = 1$). Dabei wurde, um einen Vergleich der Kurven zu ermöglichen, stets $V(0)$ "künstlich" auf den selben Wert gesetzt. Die Funktion $V(x)$ ist in der Einheitszelle um $x = 0$ kaum von K abhängig, solange $K \gtrapprox 3$ ist. In den späteren Rechnungen wird dann dieses Potential aus dem Bereich $-\frac{1}{2}d < x < \frac{1}{2}d$ periodisch fortgesetzt.

3 Modelle mit Wechselwirkung

Jetzt soll die Wechselwirkung der Elektronen untereinander berücksichtigt werden. Der elektronische Vielteilchen-Hamilton-Operator eines N_e-Elektronensystems hat die Form:

$$H = \sum_{i=1}^{N_e} \left(\frac{p_i^2}{2m} + V(x_i) \right) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|x_i - x_j| + \mu} \tag{43}$$

Dabei ist $V(x)$ durch (42) gegeben. Das Eigenwertproblem dieses Hamilton-Operators $H|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle$ ist viel zu kompliziert, um es in allgemeiner Form zu lösen. Die Eigenzustände sind komplizierte Vielteilchen-Zustände, die sich (im Gegensatz zum Modell ohne Wechselwirkung) *nicht* als antisymmetrisches Produkt von Einteilchen-Zuständen darstellen lassen, sondern sich nur nach Slater-Determinanten von Einteilchen-Zuständen entwickeln lassen. Daher werden nur Näherungen behandelt.

3.1 Hartree-Näherung

In der Hartree-Näherung wird der wahre Vielteilchen-Grundzustand als einfaches Produkt über Einteilchen-Zustände genährt:

$$|\Psi\rangle = |\alpha_1 \overset{(1)}{\rangle} \ldots |\alpha_{N_e} \overset{(N_e)}{\rangle} \tag{44}$$

Die $|\alpha_i\rangle$ sind die Einteilchen-Zustände, also ein Satz von Einteilchen-Quantenzahlen bestehend aus Bahn- und Spinanteil. Das Prinzip der Ununterscheidbarkeit der Teilchen wird hier nicht berücksichtigt, denn der Ansatz besagt ja gerade, daß sich das erste Teilchen im Einteilchen-Zustand $|\alpha_1\rangle$, das zweite in $|\alpha_2\rangle$, u.s.w. befindet, obwohl es keinen Unterschied machen darf, welches Teilchen die Einteilchen-Zustände besetzt. Aus diesem Ansatz ergeben sich mit Hilfe des Ritzschen Variationsverfahrens die Hartree-Gleichungen:[20]

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(x) + \sum_i \int dx' \frac{e^2 |\varphi_{\alpha_i}(x')|^2}{|x - x'| + \mu} \right) \varphi_{\alpha_j}(x) = \varepsilon_j \varphi_{\alpha_j}(x)$$

[19] p. 128
[20] siehe Lehrbücher

Mit diesen Gleichungen lassen sich die Einteilchen-Wellenfunktion bestimmen, für die der Ansatz (44) die beste Näherung für den wahren Vielteilchen-Grundzustand darstellt. Die Hartree-Gleichungen haben eine physikalische, anschauliche Bedeutung: Die N_e Elektronen in den besetzten Einteilchen-Zuständen $|\alpha_i\rangle$ erzeugen nämlich eine Ladungsdichte

$$\rho(x) = -e \sum_i |\varphi_{\alpha_i}(x)|^2 \quad ,$$

die ein zusätzliches (Hartree-)Potential bewirkt. Die Summe geht über alle besetzten Einteilchen-Zustände (Pauli-Prinzip), also die Einteilchen-Zustände mit geringster Einteilchen-Energie. Obwohl ein Elektronen nicht mit sich selbst wechselwirkt, ist es nicht unbedingt notwendig, dieses Elektron von der Summe auszuschließen, da dessen Beitrag zur Ladungsdichte sehr gering ist, wenn N_e groß ist. Diese Ladungsdichte erzeugt nun ein Potential (Hartree-Beitrag), in dem sich die Elektronen (neben dem Kernpotential) befinden. Jeder Einteilchen-Zustand setzt sich aus seinem Bahn- und Spinanteil zusammen:

$$|\alpha\rangle = |\tilde{\alpha}\sigma\rangle = |\tilde{\alpha}\rangle|\sigma\rangle \qquad |\sigma\rangle \in \{|\uparrow\rangle, |\downarrow\rangle\}$$

Daher kann man auch nur mit den spinlosen Zuständen $|\tilde{\alpha}_i\rangle$ rechnen. In Hinblick auf die Dichtfunktional-Berechnungen soll schon hier die Teilchendichte

$$n(x) = \sum_i |\varphi_{\alpha_i}(x)|^2 = 2\sum_i |\varphi_{\tilde{\alpha}_i}(x)|^2 \tag{45}$$

eingeführt werden. Der Faktor 2 kommt natürlich daher, daß die spinlosen Zustände $|\tilde{\alpha}_i\rangle$ mit zwei Elektronen ($\uparrow\downarrow$) besetzt sind, dafür geht dann die Summe auch nur bis zur halben Elektronenzahl, weil es nur halbsoviele spinlose Zustände wie echte Zustände gibt. Die Hartree-Gleichungen lauten nun:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(x) + \int dx' \frac{e^2 n(x')}{|x-x'|+\mu}\right)\varphi_{\tilde{\alpha}_j}(x) = \varepsilon_j \varphi_{\tilde{\alpha}_j}(x) \tag{46}$$

Dies ist eine Schrödinger-Gleichung für ein effektives Potential:

$$V_{\text{eff}}(x) = V(x) + \int dx' \frac{e^2 n(x')}{|x-x'|+\mu} \tag{47}$$

Dieses Potential kann periodisch gewählt werden, denn: Ist $V_{\text{eff}}(x)$ periodisch, so ist auch die Teilchendichte periodisch[21], und aus $n(x)$ periodisch folgt wiederum, daß $V_{\text{eff}}(x)$ periodisch ist, was sich leicht zeigen läßt. Die Einteilchen-Wellenfunktionen können demnach als Blochfunktionen geschrieben werden:

$$\varphi_{\tilde{\alpha}_j}(x) = \langle x|\tilde{\alpha}_j\rangle = e^{ik_j x} u_{\tilde{\alpha}_j}(x) \qquad |\tilde{\alpha}_j\rangle = |n_j k_j\rangle \qquad |\alpha_j\rangle = |n_j k_j \sigma_j\rangle$$

Hiermit lassen sich Hartree-Gleichungen für die Blochfaktoren angeben:[22]

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\left\{\nabla^2 + 2ik_j\nabla - k_j^2\right\} + V_{\text{eff}}(x)\right] u_{\tilde{\alpha}_j}(x) = \varepsilon_j u_{\tilde{\alpha}_j}(x) \tag{48}$$

mit der Teilchendichte

$$n(x) = 2\sum_i |u_{\tilde{\alpha}_i}(x)|^2 \tag{49}$$

Es handelt sich um ein Selbstkonsistenz-Problem, da die Teilchendichte in das effektive Potential eingeht. Die Teilchendichte (bzw. das effektive Potential) muß selbstkonsistent bestimmt werden. Dies geschieht bei der numerischen Berechnung durch Iteration. Die Iterationsprozedur ist folgende:

1. Wahl einer geeigneten Teilchendichte $n(x)$

2. Berechnung des effektiven Potentials $V_{\text{eff}}(x)$ mit (47).

3. Lösen der Gleichungen (48) mit Hilfe des numerischen Verfahrens aus Kapitel 2.3.

4. Berechnung der neuen Teilchendichte $\tilde{n}(x)$ mit (49).

[21] $n(x)$, ist dann ja gerade die Summe des Betrags der periodischen Blochfaktoren
[22] vgl. (39)

5. Ist $n(x) = \tilde{n}(x)$?

Ja: Halt.

Nein: Setze $n(x) = \tilde{n}(x)$ und gehe zu Schritt 2.

In der Formel (47) muß das Integral auf einen endlichen Bereich auf der x-Achse begrenzt werden, da es sonst divergiert. Man hat also einen weiteren Parameter, dessen Wahl allerdings unkritisch ist, solange etwa von $-3d$ bis $3d$ integriert wird. Dies ist so, weil $V_{\text{eff}}(x)$ nur im Bereich $-\frac{1}{2}d < x < \frac{1}{2}d$ berechnet wird, und der Integrand hier die größten Beiträge liefert. Die Beiträge, die von $|x'| \gg d$ herrühren, liefern lediglich eine Konstante, wie es auch an der Formel (42) diskutiert wurde. Bei einer numerischen Berechnung wird die Bedingung $n(x) = \tilde{n}(x)$ in Schritt 5 natürlich selten exakt erfüllt sein. Man kann auch andere Abbruchbedingungen wählen; z.B. sieht man sich nach jedem Schritt die Funktionen $n(x)$ und $\tilde{n}(x)$ an und entscheidet, ob sie "gut genug" übereinstimmen. Wobei "gut genug" ein Kompromiß zwischen Rechenzeit und Rechengenauigkeit bedeutet. In der Praxis wurde die Iterationsprozedur typischerweise 4 bis 7 mal wiederholt.

3.2 Hartree-Fock-Näherung

In der Hartree-Fock-Näherung wird der wahre Vielteilchen-Grundzustand des Hamilton-Operators (43) als Slater-Determinante von Einteilchen-Zuständen genährt:

$$|\psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{N_e!}} \sum_{P \in S_{N_e}} (-1)^{\chi_P} \; |\alpha_{P(1)} \overset{(1)}{\rangle} \ldots |\alpha_{P(N_e)} \overset{(N_e)}{\rangle}$$

Hier ist S_{N_e} die Permutationsgruppe und χ_P der Charakter der Permutation. Dieser Ansatz, der auch die Ununterscheidbarkeit der Teilchen berücksichtigt, liefert die Hartree-Fock-Gleichungen:[23]

$$\begin{aligned}\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(x) + \int dx' \frac{e^2 n(x')}{|x-x'|+\mu}\right)\varphi_{\tilde{\alpha}_j}(x) - \\ -\sum_i \int dx' \varphi^*_{\tilde{\alpha}_i}(x') \frac{e^2}{|x-x'|+\mu} \varphi_{\tilde{\alpha}_j}(x')\varphi_{\tilde{\alpha}_i}(x) = \varepsilon_j^{HF}\varphi_{\tilde{\alpha}_j}(x)\end{aligned} \tag{50}$$

Hier sind schon spinlose Zustände $|\tilde{\alpha}\rangle$ verwendet worden. Im Vergleich zu (46) ergibt sich ein zusätzlicher Term, der auch Fock- oder Austausch-Term genannt wird. Der Austausch-Term hat keine anschauliche physikalische Bedeutung sondern ist eine direkte Folge der quantenmechanischen Ununterscheidbarkeit der Teilchen. Diese Gleichungen sind im allgemeinen nur schwer zu lösen, da die im Fock-Term zu bestimmende Wellenfunktion $\varphi_{\tilde{\alpha}_j}(x)$ nicht an der Stelle x, sondern an allen Orten x' eingeht. Es soll daher nur eine genäherte Lösung gesucht werden. Wir gehen davon aus, daß die Hartree-Gleichungen bereits gelöst sind, und machen die Annahme, daß die Wellenfunktionen in den Hartree-Fock-Gleichungen dieselben sind. Diese Annahme ist zumindest für das freie Elektronengas richtig, was im nächsten Abschnitt explizit gezeigt werden soll. Man löst also (50) nach ε_j^{HF} auf, indem mit $\varphi^*_{\tilde{\alpha}_j}(x)$ multipliziert und über die Länge L integriert wird. Wegen der Normiertheit der Wellenfunktion (35) erhält man dann ε_j^{HF} als Ausdruck der in der Hartree-Näherung berechneten Größen:

$$\varepsilon_j^{HF} = \varepsilon_j - \frac{Le^2}{d}\int_0^d dx \int dx' \frac{u^*_{\tilde{\alpha}_j}(x) u_{\tilde{\alpha}_j}(x')}{|x-x'|+\mu} \sum_l e^{i(k_l-k_j)(x-x')} u^*_{\tilde{\alpha}_l}(x') u_{\tilde{\alpha}_l}(x) \tag{51}$$

Man bekommt also einen Austausch-Korrekturterm, der zu der Einteilchen-Energie in Hartree-Näherung addiert wird.

Bemerkung: Die Einteilchen-Energien in den Hartree-(Fock-)Gleichungen wurden ursprünglich als Lagrange-Parameter eingeführt. Es handelt sich nicht um Einteilchen-Energien im üblichen Sinne, da die Summe der Einteilchen-Energien (über die besetzten Zustände) nicht der Gesamtenergie des Elektronensystems entspricht. Nach dem Koopmans-Theorem ist $\varepsilon_{\alpha_{N_e+1}}$ die Energie, die aufzuwenden ist um ein weiteres Elektron in das N_e-Elektronensystem einzufügen. Die Einteilchen-Energien werden im weiteren in den Bandstrukturberechnungen verwendet.

[23] siehe Lehrbücher

3.3 Jellium-Modell in Hartree-Fock-Näherung

Im Jellium-Modell wird das Potential der Ionen durch eine konstante Hintergrundladung ersetzt. Man hat es also mit einem freien Elektronengas zu tun, weil die Elektronen nicht an die Ionen gebunden sind. Dieses Modell dient der Beschreibung von Leitungselektronen, die sich nahezu frei im Kristall bewegen können. Es gibt in diesem Modell nur ein Band, das Leitungsband. Um Ladungsneutralität des gesamten Festkörpers zu erreichen, muß die Hintergrundladung gerade eine Ladungsdichte[24]

$$\rho_0 = e n_0 = e\frac{N_e}{L}$$

haben. Macht man für die Einteilchen-Wellenfunktionen den Ansatz ebener Wellen

$$\psi_k(x) = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ikx} \quad ,$$

so hat man auch eine homogene Ladungsdichte der Elektronen. Das Hartree-Potential hebt sich dadurch gerade gegen das Potential der homogenen Hintergrundladung auf.

Bemerkung: Berechnet man nur das Potential der homogenen Hintergrundladung, so divergiert dieses, da man ja über den gesamten Raum zu integrieren hat. Das Potential der Elektronen divergiert aber auch. In einem endlichen Gebiet heben sich die Potentiale genau auf. Läßt man also ein endliches Gebiet in einem Grenzübergang den gesamten Raum ausfüllten, so heben sich die Potentiale insgesamt auf.

Die Hartree-Fock-Gleichungen lauten dann (in einer Dimension):

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}\psi_k(x) - \sum_{k'} \int dx' \psi^*_{k'}(x') \frac{e^2}{|x-x'|+\mu} \psi_k(x')\psi_{k'}(x) = \varepsilon_{HF}(k)\psi_k(x) \tag{52}$$

Das Integral im Fock-Term läßt sich geschickt umformen:

$$\int dx' \psi^*_{k'}(x') \frac{1}{|x-x'|+\mu}\psi_k(x')\psi_{k'}(x) = \frac{1}{L}\int dx' e^{-i(k'-k)(x'-x)} \frac{1}{|x-x'|+\mu}\frac{1}{\sqrt{L}} e^{ikx}$$

Mit $q = k' - k$ und $x'' = x - x'$ wird daraus:

$$= \frac{1}{L}\psi_k(x)\int dx'' e^{iqx''}\frac{1}{|x''|+\mu}$$

Es ist also die Fouriertransformierte des Potentials zu berechnen. Es ergibt sich (vergleiche Kapitel 5.2.1 und Plot 13):

$$= -\frac{2}{L}\psi_k(x) F(|q\mu|) \qquad \text{wobei} \qquad F(x) := \mathrm{Ci}\, x \cos x + \mathrm{si}\, x \sin x \tag{53}$$

Hiermit wird aus (52):

$$\varepsilon_{HF}(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \frac{2e^2}{L}\sum_{k',|k'|<k_F} F(|q\mu|)$$

Für den Grundzustand geht die k'-Summe über die energetisch niedrigst liegenden, besetzten Zustände bis zur Fermikante. Die k'-Summe kann durch Übergang zum Integral explizit berechnet werden. Die Wellenzahl k steckt noch in q und es gilt $dq = dk'$. daher:

$$\frac{2}{L}\sum_{k',|k'|<k_F} F(|q\mu|) = 2\int_{-k_F}^{k_F}\frac{dk'}{2\pi}F(|q\mu|) = \frac{1}{\pi}\int_{-k_F-k}^{k_F-k} dq F(|q\mu|)$$

Da $F(x)$ keine gerade Funktion ist, ist es nicht möglich die Betragsfunktion im Argument von F wegzulassen. Man kann aber das Integral aufteilen, damit das Argument in F stets positiv ist. Es gilt für $k \geq 0$:

$$\int_{-k_F-k}^{k_F-k} dq F(|q\mu|) = \begin{cases} 2\int_0^{k_F-k} dq F(q\mu) + \int_{k_F-k}^{k_F+k} dq F(q\mu) & k \leq k_f \\ \int_{k-k_F}^{k+k_F} dq F(q\mu) & k > k_f \end{cases}$$

[24] n_0 ist die Teilchendichte der Elektronen.

Eine Stammfunktion von F ist:[25]

$$G(x) := \mathrm{Ci}\, x \sin x - \mathrm{si}\, x \cos x - \tfrac{1}{2}\pi \qquad G'(x) = F(x) \qquad \lim_{x\to 0} G(x) = 0 \tag{54}$$

Damit gilt gerade für positive Wellenzahlen k:[26]

$$\varepsilon_{HF}(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \frac{e^2}{\pi\mu}\Big(G(k_F\mu + k\mu) + \mathrm{sgn}\,(k_F - k) G(|k_F\mu - k\mu|)\Big) \tag{55}$$

Diese Einteilchen-Dispersion ist in Plot 14 dargestellt. An der Fermikante gibt es eine Singularität. Für sehr große Wellenzahlen geht die Hartree-Fock-Dispersion in die einfache k^2-Dispersion für freien Elektronen ohne Wechselwirkung über. Dies geht aus dem Verhalten der Funktion $G(x)$ für große x hervor (vgl. Plot 13).

Bemerkung: Natürlich liefern auch die Überlegungen der vorigen Abschnitte die Formel (55). Für ein konstantes Potential sind die Blochfaktoren in (51) konstant, und ε_j ergibt die Dispersion freier Elektronen (vgl. Kapitel 2.3 Bemerkung).

Die Gesamtenergie des homogenen Elektronengases läßt sich auch analytisch berechnen. Dabei muß darauf geachtet werden, daß die Wechselwirkungsenergie nicht doppelt gezählt wird.

$$E_{HF} = 2 \sum_{k,|k|<k_F} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \frac{e^2}{\pi\mu} \sum_{k,|k|<k_F} \Big(G(k_F\mu + k\mu) + \mathrm{sgn}\,(k_F - k) G(|k_F\mu - k\mu|)\Big)$$

Die 2 vor dem ersten Summanden kommt von den beiden Spinrichtungen mit denen ein Zustand besetzt ist. Bei dem zweiten Summanden wird die 2 wieder durch 2 geteilt, da sonst die Wechselwirkungsenergie doppelt gezählt würde. Der erste Term ist gleich der gesamten kinetischen Energie des Elektronensystems. Dessen Berechnung ergibt:

$$E_{kin} = 2 \sum_{k,|k|<k_F} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = 2 \frac{L}{2\pi} \int_{-k_F}^{k_F} dk \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{\hbar^2 L}{3\pi m} k_F^3$$

Die Berechnung der Austausch-Energie ist etwas schwieriger:

$$\frac{2\pi}{L} \sum_{0\le k<k_F} \Big(G(k_F\mu + k\mu) + \mathrm{sgn}\,(k_F - k) G(|k_F\mu - k\mu|)\Big) =$$
$$= \int_0^{k_F} dk G(k_F\mu + k\mu) + \int_0^{k_F} dk G(k_F\mu - k\mu)$$

Substituiert man jetzt im ersten Integral $q^+ = k_F\mu + k\mu$ und im zweiten $q^- = k_F\mu - k\mu$ ergibt sich:

$$= \frac{1}{\mu} \int_{k_F\mu}^{2k_F\mu} dq^+ G(q^+) - \frac{1}{\mu} \int_{k_F\mu}^{0} dq^- G(q^-) = \frac{1}{\mu} \int_0^{2k_F\mu} dx G(x) = \frac{1}{\mu} H(2k_F\mu)$$

Dabei ist H eine Stammfunktion von G:[27]

$$H(x) := -\mathrm{Ci}\, x \cos x - \mathrm{si}\, x \sin x + \ln|x| - \tfrac{1}{2}\pi x + \gamma \qquad H'(x) = G(x) \qquad \lim_{x\to 0} H(x) = 0 \tag{56}$$

Hier ist γ die Eulersche Konstante[28]. Es ergibt sich die Austausch-Energie:

$$E_x = \frac{e^2 L}{\pi^2 \mu^2} H(2k_F\mu) \tag{57}$$

[25] siehe Kap. 5.4 Int. (70)
[26] allgemein gilt: $\varepsilon_{HF}(-k) = \varepsilon_{HF}(k)$
[27] siehe Kap. 5.4 Int. (71)
[28] siehe Kap. 5.4 Int. (67)

Die Gesamtenergie des Elektronensystems ist wegen $n_0 = \frac{N_e}{L} = \frac{2k_F}{\pi}$:

$$E_{HF} = E_{kin} + E_x = N_e \left(\frac{\hbar^2 k_F^2}{6m} + \frac{e^2}{\pi\mu} \frac{H(2k_F\mu)}{2k_F\mu} \right) = L \left(\frac{\pi^2\hbar^2}{24m} n_0^3 + \frac{e^2}{\pi^2\mu^2} H(\pi\mu n_0) \right) \tag{58}$$

Es ist üblich einen Elektronengasparameter r_s einzuführen, der den mittleren Abstand zweier Elektronen in Vielfachen vom Bohrschen Radius a_0 angibt. Dieser charakterisiert dann die Elektronendichte $n_0 = \frac{1}{r_s a_0}$. Weiter ist es üblich die Energie pro Elektron in Rydberg anzugeben. Um die Gleichung völlig dimensionslos zu bekommen, wird auch die Länge μ in vielfachen des Bohrschen Radius angegeben, also $\mu = r_\mu a_0$. Wegen $E_{Ry} = \frac{\hbar^2}{2ma_0^2} = \frac{e^2}{2a_0}$ gilt nun:

$$\frac{E_{HF}}{N_e E_{Ry}} = \frac{\pi^2}{12} \frac{1}{r_s^2} + \frac{2}{\pi^2} \frac{r_s}{r_\mu^2} H\left(\frac{\pi r_\mu}{r_s} \right) \tag{59}$$

3.4 Dichtefunktionalberechnung

In der Dichtefunktional-Theorie ist man an Grundzustandslösungen des Hamilton-Operator (43) interessiert. Statt der komplizierten Vielteilchen-Wellenfunktionen betrachtet man in der Dichtefunktional-Theorie die Teilchendichte im Grundzustand:

$$n_0(\vec{r}) = \int d^3r_1 \cdots \int d^3r_{N_e} \Psi_0^*(\vec{r}_1, \ldots, \vec{r}_{N_e}) \sum_{i=1}^{N_e} \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \Psi_0(\vec{r}_1, \ldots, \vec{r}_{N_e})$$

Das **Theorem von Hohenberg und Kohn** sagt dann, daß die Grundzustandsenergie E_0 ein eindeutiges Funktional der Grundzustandsteilchendichte $n_0(\vec{r})$ ist: $E_0 = E\{n_0(\vec{r})\}$

Nach dem Ritzschen Variationsprinzip gilt für einen beliebigen Vielteilchen-Zustand:

$$E_0 = E\{n_0(\vec{r})\} \le \langle\Psi|H|\Psi\rangle = E\{n(\vec{r})\}$$

$E\{n(\vec{r})\}$ nimmt also für die Grundzustandsteilchendichte $n_0(\vec{r})$ sein absolutes Minimum an. Man hat es also mit einem Variationsproblem $\delta E\{n(\vec{r})\}$ zu tun, wobei die Teilchenzahlerhaltung

$$\int d^3r \; n(\vec{r}) = N_e$$

eine Nebenbedingung darstellt. Das Problem bei der ganzen Sache ist, daß die funktionale Abhängigkeit $E\{n(\vec{r})\}$ nicht bekannt ist. Zu jedem gegebenen Zustand $|\Psi\rangle$ gehört zwar eine Teilchendichte und eine Energie

$$n(\vec{r}) = \langle\Psi| \sum_{i=1}^{N_e} \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) |\Psi\rangle \qquad E\{n(\vec{r})\} = \langle\Psi|H|\Psi\rangle \quad , \tag{60}$$

man will aber ja gerade die komplizierten Vielteilchen-Wellenfunktionen vermeiden. Man kann jetzt das Energiefunktional in Anteile der kinetischen, potentiellen, sowie der Wechselwirkungsenergie zerlegen. Dabei ist nur der Anteil der potentiellen Energie bekannt. Für den Anteil der kinetischen Energie und der Wechselwirkungsenergie ist man auf Ansätze angewiesen. Es zeigt sich, daß insbesondere die Ansätze für die kinetische Energie Probleme bereiten. Es soll daher auf die Wellenfunktionen nicht ganz verzichtet werden. Für ein wechselwirkungsfreies Elektronensystem, das durch den Hamilton-Operator (1) beschrieben wird und dessen Vielteilchen-Wellenfunktionen sich als Slater-Determinanten von Einteilchen-Wellenfunktionen darstellen lassen, existiert auch ein Energiefunktional. Aus (60) wird:

$$n(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{N_e} |\psi_i(\vec{r})|^2 \qquad E\{n(\vec{r})\} = \sum_{i=1}^{N_e} \int d^3r \left(-\tfrac{\hbar^2}{2m} \psi_i^*(\vec{r}) \nabla^2 \psi_i(\vec{r}) + V(\vec{r}) |\psi_i(\vec{r})|^2 \right)$$

Der Ansatz besteht jetzt darin, diese implizite, funktionale Abhängigkeit auch für das wechselwirkende Elektronensystem anzusetzen. Man setzt also voraus, daß sich die Grundzustands-Teilchendichte des wechselwirkenden Systems auch Teilchendichte eines effektiven Einteilchen-Hamiltonoperator ist, der noch bestimmt werden muß. Das gesamte Energiefunktional des wechselwirkenden Systems hat in diesem Ansatz folgende Form:

$$E\{n(\vec{r})\} = \sum_{i=1}^{N_e} -\tfrac{\hbar^2}{2m} \int d^3r \psi_i^*(\vec{r}) \nabla^2 \psi_i(\vec{r}) + \int d^3r V(\vec{r}) n(\vec{r}) + \frac{e^2}{2} \int d^3r d^3r' \frac{n(\vec{r}) n(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} + E_x\{n(\vec{r})\} \quad (61)$$

Der dritte Term entspricht einer klassischen elektrostatischen Wechselwirkung einer Ladungsverteilung, allerdings ohne Berücksichtigung der Ununterscheidbarkeit der Teilchen. Er stellt also nur einen Hartree-Anteil dar. Der Fock-Anteil sowie eventuelle Wechselwirkungs-Korrekturen zur kinetischen Energie sind in $E_x\{n(\vec{r})\}$, das noch durch Ansätze und Näherungen bestimmt werden muß. Variiert man (61) nach den effektiven Einteilchen-Wellenfunktionen $\psi_i(\vec{r})$, unter der Bedingung, daß diese normiert sein sollen, so ergeben sich die **Kohn-Sham-Gleichungen**:[29]

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\vec{r}) + \int d^3r' \frac{e^2 n(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} + \frac{\delta E_x\{n(\vec{r})\}}{\delta n(\vec{r})}\right) \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (62)$$

Die Kohn-Sham-Gleichungen für die effektiven Einteilchen-Wellenfunktionen $\psi_i(\vec{r})$ können fast analog zu den Hartree-Gleichungen behandelt werden, da es sich ebenfalls um eine Schrödinger-Gleichung für ein (noch selbstkonsistentes zu bestimmendes) effektives Potential handelt. Daher kann die Iterationsprozedur aus Kapitel 3.1 übernommen werden, mit dem einzigen Unterschied, daß für das effektive Potential (47) nun

$$V_{\text{eff}}(x) = V(x) + \int dx' \frac{e^2 n(x')}{|x-x'|+\mu} + \frac{\delta E_x\{n(\vec{r})\}}{\delta n(\vec{r})} \quad (63)$$

gilt. Das Problem bleibt aber, daß man für das Energie-Austausch-Funktional $E_x\{n(\vec{r})\}$ weiterhin auf Annahmen angewiesen ist. Aus dem vorigen Abschnitt kennen wir für das homogene Elektronengas die Austausch-Energie in Hartree-Fock-Näherung. Ein naheliegender Ansatz ist es daher diese Austausch-Energie auch für das nicht-freie System anzusetzen. Wir fanden:

$$E_x = \frac{e^2 L}{\pi^2 \mu^2} H(\pi \mu n_0)$$

Als Ansatz für die Dichteabhängigkeit der Austausch-Energie könnte man einfach

$$E_x\{n(x)\} = \frac{e^2}{\pi^2\mu^2} \int dx H(\pi\mu n(x)) \quad (64)$$

wählen. Das Austauschpotential $V_x(x)$ bekommt man aus der Variation nach der Teilchendichte, also:

$$V_x(x) = \frac{\delta E_x\{n(x)\}}{\delta n(x)} = \frac{e^2}{\pi^2\mu^2} \frac{\partial H(\pi\mu n(x))}{\partial n(x)} = \frac{e^2}{\pi\mu} G(\pi\mu n(x)) \quad (65)$$

In dieser Näherung hängt das Austauschpotential nur von der Dichte am Ort $\vec{r}$ ab. Eine solche Näherung wird daher auch **Lokale-Dichte-Näherung**[30] genannt.

3.5 Diskussion

Die verschiedenen Methoden und Näherungen zur Berechnung von Bandstrukturen sollen anhand eines Beispiels diskutiert werden. Als Beispiel dient eine Kette aus Atomen mit Kernladungszahl $Z = 1$ und einem Abstand zwischen den Atomkernen von $d = 3a_0$. Es handelt sich also um das äußere Potential, wie es in Plot 12 dargestellt ist. Die Zahl der Elektronen pro Gitterplatz soll 1 sein. Führt man nun periodische Randbedingungen (34) ein, so sind die k-Werte diskret und die Anzahl der spinlosen Zustände in einem Energieband ist G. Da jeder dieser Zustände mit zwei Elektronen besetzt werden kann, ist die Anzahl der Zustände im Energieband $2G$. Da es G Elektronen gibt ist das unterste Band im Grundzustand halb gefüllt. Alle höheren Bänder sind leer. Da es ein halbvolles Band gibt, können die Elektronen z.B. durch ein äußeres elektrisches Feld beschleunigt werden und höhere Energiezustände im selben Energieband besetzen. Es handelt sich also um einen metallischen Leiter und das halbbesetzte Band ist das sogenannte Leitungsband.

Für dieses Beispiel werden jetzt die unterschiedlichen Näherungen diskutiert:

[29] Die Schreibweise $\frac{\delta E_x\{n(\vec{r})\}}{\delta n(\vec{r})}$ ist etwas problematisch, da man den Eindruck bekommt, daß durch eine Dichte geteilt wird. Dann hätte man aber eine Energie pro Dichte, und keine Energie mehr. Mit dem Ausdruck ist die Variation nach der Dichte gemeint.

[30] engl.: local density approximation, LDA

Keine Wechselwirkung: Am besten schaut man sich zunächst die elektronische Bandstruktur ohne Berücksichtigung der Wechselwirkung der Elektronen untereinander an. Das numerische Verfahren aus Kapitel 2.3 liefert für das Potential (42) eine Bandstruktur, wie sie in Plot 15 gezeigt ist. Dabei ist der k-Raum nicht wie bisher auf die erste Brillouin-Zone begrenzt sondern periodisch fortgesetzt. Man hat also das ausgedehnte Zonenschema, in dem man gut erkennen kann, daß für hohe Energien fast die Dispersion freier Elektronen besteht.

Bandbreite	0.50		2.41		5.02		7.31		9.60		11.7		13.9
Lückenbr.		1.61		0.49		0.34		0.24		0.18		0.14	

Die Energien sind in eV angegeben. Die Bänder werden für größere Energien immer breiter und die Bandlücken immer schmaler, was auch die Überlegungen am Kastenpotential gezeigt haben.

Hartree-Näherung: In Plot 16 ist die Bandstruktur der Einteilchenenergien in Hartree-Näherung gezeigt. Dabei handelt es sich um die selbe Berechnung wie in Plot 13 mit dem einzigen Unterschied, daß die Bandstrukturberechnung für das selbstkonsistente, effektive Potential (47) durchgeführt werden muß. Jetzt ergeben sich folgende Bänder und Bandlücken (in eV):

Bandbreite	0.63		2.52		5.01		7.31		9.60		11.7		13.9
Lückenbr.		1.15		0.56		0.36		0.25		0.18		0.14	

Die Korrekturen zum wechselwirkungsfreien System sind in den unteren Bändern am größten. Dies ist verständlich, da das etwas unterschiedliche Potential auf ein Elektron mit großer Energie kaum einen Einfluß hat.

Hartree-Fock-Näherung nach (51): Mit Hartree-Fock-Näherung ist im weiteren die "lokale" Hartree-Fock-Näherung nach (51) gemeint, auch wenn dies nicht jedesmal explizit betont wird. Plot 16 zeigt die Bandstruktur in dieser Hartree-Fock-Näherung.

Bandbreite	1.37		2.65		5.11		7.37		9.63		11.7		13.9
Lückenbr.		1.58		0.56		0.35		0.25		0.18		0.14	

Auch hier ist der Unterschied zur Hartree-Näherung bei den unteren Bändern am größten. Die Energieabsenkung durch den Austausch-Korrekturterm in (51) ist für kleine Energien am größten. Für sehr große Energien verschwindet sie. Man hat also qualitativ dasselbe Verhalten wie beim Jellium-Modell in Plot 14.

Auch von Interesse ist ein Vergleich der Dispersion im Leitungsband mit der Dispersion aus dem Jellium-Modell. Da der Elektronengasparameter r_s dem mittleren Abstand zweier Elektronen entspricht, wird jetzt $r_s a_0 = d$ gesetzt, da im Mittel in jeder Elementarzelle ein Leitungselektron ist. Da das Integral in (51) begrenzt werden muß, das Integral in (52) allerdings über den gesamten Raum geht, können die Dispersionkurven nur verglichen werden wenn z.B. bei $k = 0$ die Energien auf den selben Wert gesetzt werden. Dies ist in Plot 17 geschehen. Man sieht, daß die beiden Kurven für kleine k fast gleich verlaufen. Physikalisch bedeutet dies, daß die Elektronen im Leitungsband sich bei geringem Impuls wie freie Elektronen verhalten. Dies ist eine Rechtfertigung für das Jellium-Modell.

Anmerkung: An einem konstanten äußeren Potential läßt sich auch die Numerik der Hartree-Fock-Näherung testen, denn hier kennen wir ja das explizite Ergebnis aus dem Jellium-Modell. Hier zeigt sich weitgehende Übereinstimmung (siehe Plot 18).

LDA: Die Dichtefunktionalberechnung liefert eigentlich nur die Grundzustandsenergie E_0. Trotzdem ist es üblich, die effektiven Einteilchen-Energien ε_i für die Betrachtung der Bandstruktur zu verwenden (s.u.). Diese Bandstruktur wurde berechnet und ist für das untere Band in Plot 19 zu sehen. Bei $k = 0$ verhält sich die LDA-Bandstruktur ähnlich der k^2-Dispersion. Überhaupt sind die Unterschiede zum wechselwirkungsfreien System nicht groß. Die Bänder und Lücken zeigen kaum einen Unterschied:

Bandbreite	0.52		2.42		5.01		7.31		9.59		11.7		13.9
Lückenbr.		1.53		0.51		0.34		0.24		0.18		0.14	

Hat man das effektive Potential (63) selbstkonsistent bestimmt, so kann man sich die einzelnen Beiträge ansehen. Plot 20 zeigt das Hartree- und das Austausch-Potential, sowie deren Summe. Die Summe aus Hartree- und Austausch-Potential ist eine nur schwach ortsabhängige Funktion, da sich die beiden Summanden größtenteils kompensieren, was qualitativ auch zu erwarten ist. Würden die Terme sich vollständig aufheben, so hätte man natürlich die Einteilchen-Dispersion der Elektronen ohne Wechselwirkung im äußeren Potential wie oben besprochen.

Die Übereinstimmung der Bandstruktur in LDA und HF-Näherung ist sehr schlecht. Dies wird bei einer LDA Betrachtung für das Jellium-Modell offensichtlich:

- Ebene Wellen lösen die Kohn-Sham-Gleichungen, denn:
  - Annahme: Ebene Wellen lösen die Kohn-Sham-Gleichungen.
  - Teilchendichte $n(\vec{r})$ ist also konstant.
  - Im Rahmen der LDA ist dann auch das Austauschpotential konstant.
  - Somit ist das effektive Potential (63) konstant.
  - Effektive Schrödinger-Gleichung (62) produziert ebene Wellen.
  - Annahme somit richtig.
- Man hat also die k^2-Dispersion eines freien Elektrons und nicht die Dispersion (55).
- Dieses Problem gilt allgemein für jede Dimension.

Eigentlich ist dies gar kein Problem, da die Dichtefunktionaltheorie im Prinzip ja nur die Grundzustandsenergie E_0 beschreibt. Die Einteilchen-Wellenfunktionen $\psi_i(\vec{r})$ und -Energien ε_i in den Kohn-Sham-Gleichungen (62) haben nämlich keine Bedeutung, sondern sind nur Hilfsgrößen zur Bestimmung der Grundzustandsteilchendichte $n(\vec{r})$. Im Fall des Jellium-Modells ist die Teilchendichte konstant und diese liefert über (61) mit dem Ansatz (64) dieselbe Grundzustandsenergie wie die Hartree-Fock-Näherung.[31] Die Einteilchen-Energien ε_i werden aber trotzdem für Bandstrukturberechnungen verwendet werden (und das in drei Dimensionen auch mit Erfolg), obwohl hierfür zunächst keine Rechtfertigung besteht. Möglicherweise gibt es Gründe dafür, daß LDA-Berechnungen in drei Dimensionen vielfach exzellente Übereinstimmung mit experimentellen Ergebnissen liefern. In einer Dimension ist zumindest die Übereinstimmung mit der Hartree-Fock-Näherung schlecht und der Spezialfall des konstanten äußeren Potentials zeigt, daß man den LDA-Berechnungen skeptisch begegnen sollte. In heute üblichen LDA-Berechnungen ist nämlich ein gängiger Ansatz für das Austausch-Potential z.B.:

$$V_x(\vec{r}) = \beta(n(\vec{r}))(n(\vec{r}))^{1/3}$$

Hierbei ist $\beta(x)$ eine empirisch zu bestimmende Funktion, die auch Hedin-Lunquist-Potential genannt wird. Man könnte $\beta(x)$ also so wählen, daß sich die Bandstruktur richtig ergibt, ohne zu wissen was eigentlich genau getan wird.

4 Rekapitulation

Hochgestelle Ziffern beziehen sich auf Kapitel.

Für das eindimensionale periodische Kastenpotential wurde (ohne Berücksichtigung der Wechselwirkung der Elektronen) analytisch die Bandstruktur erstens[2.1] in Tight-Binding-Näherung berechnet, sowie zweitens[2.2] ohne Näherungen exakt berechnet. Die Blochfunktionen wurden explizit berechnet und die daraus konstruierten Wannier-Funktionen wurden mit den Wellenfunktionen des einfachen Potentialtopfes verglichen. [2.3] Der für eindimensionale periodische Potentiale zugrundeliegende Hamilton-Operator konnte näherungsweise durch Diskretisierung als hermitesche Matrix dargestellt werden. Die Diagonalisierung der hermiteschen Matrix läßt sich dann numerisch mit Hilfe von Standard-Algorithmen durchführen. [2.4] Es wurde ein quasi-eindimensionales Potential vorgestellt, mit dessen Hilfe ein realistisches Kernpotential für eine Kette aus äquidistant angeordneten Atomen berechnet wurde.

[3.1] Um die Wechselwirkung der Elektronen untereinander zu berücksichtigen wurden zunächst die Hartree-Gleichungen für ein periodisches Potential in einer Dimension diskutiert. [3.2] Weil die Hartree-Fock-Gleichungen im allgemeinen nur schwer zu lösen sind wurde die Näherung gemacht, daß sich die Wellenfunktionen, die die Hartree-Fock-Gleichungen lösen, dieselben wie in den Hartree-Gleichungen sind. [3.3] Das eindimensionale homogene Elektronengas (Jellium-Modell) wurde analytisch (für ein Potential der Form $(|z - z'| + c)^{-1}$ für die Elektronen untereinander) in Hartree-Fock-Näherung berechnet. [3.4] Die für das homogene Elektronendas gefundene Austausch-Energie lieferte einen Ansatz zur Lösung der Kohn-Sham-Gleichungen im Rahmen der Lokalen-Dichte-Näherung. [3.5] Am Beispiel einer Kette aus Atomen wurden für die verschiedenen Näherungen Bandstrukturberechnungen durchgeführt und diskutiert. Die LDA-Bandstruktur für das Jellium-Modell ist in jeder Dimension eine k^2-Dispersion.

[31] Weil die Austausch-Energie ja gerade vom Jellium-Modell in HF-Näherung übernommen wurde.

5 Anhang

5.1 Allgemeines

In dieser Arbeit wird das Gaußsche Einheitensystem verwendet. Einige Detailrechnungen finden sich in ähnlicher Form in zahlreichen Büchern. Eine Berechnung des einzelnen Kastenpotentials findet sich z.B. in [Nol92]. Eine Berechnung eines periodischen Kastenpotentials befindet sich auch in der Orginalarbeit von Kronig und Penney [KP30].

Alle für diese Arbeit verwendeten Computerprogramme sind in der Programmiersprache `C++` geschrieben worden. Sie sind der Arbeit nicht beigefügt, können aber selbstverständlich vom Autor zur Verfügung gestellt werden.

5.2 Nebenrechnungen

5.2.1 Fouriertransformation

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx \frac{e^{iqx}}{|x|+\mu} = \int_{-\infty}^{\infty} dx \frac{\cos qx}{|x|+\mu} + i \underbrace{\int_{-\infty}^{\infty} dx \frac{\sin qx}{|x|+\mu}}_{=0} = 2\int_{0}^{\infty} dx \frac{\cos qx}{|x|+\mu} = 2\int_{0}^{\infty} dx \frac{\cos qx}{x+\mu}$$

Dieses Integral ist für $q > 0$ (siehe Kap. 5.4 Gl. (72)) bekannt. Da der Cosinus eine gerade Funktion ist spielt das Vorzeichen von q keine Rolle. So erklären sich die Betragsstriche um $q\mu$.

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx \frac{e^{iqx}}{|x|+\mu} = -2\Big(\mathrm{Ci}\,|q\mu| \cos |q\mu| + \mathrm{si}\,|q\mu| \sin |q\mu|\Big) \qquad \mu > 0$$

5.3 Dimensionen und Einheiten

In den numerischen Berechnungen sollte jede Gleichung dimensionslos sein, da der Rechner nur Zahlenwerte kennt. Um dies zu erreichen wird jede physikalische Größe durch eine günstig zu wählende Einheit dieser Größe geteilt. Aus Gleichungen, die nicht dimensionslos sind (die z.B. eine Energie darstellen), werden Einheiten ausgeklammert. Wegen

$$\frac{\hbar^2}{2m_e} = E_{Ry} a_0^2 \qquad E_{Ry} = \text{Rydberg-Energie} \approx 13.6\ \text{eV} \qquad a_0 = \text{Bohrscher Radius} \approx 0.529\ \text{Å}$$

bietet es sich an, alle Energien in Vielfachen der Rydberg-Energie und alle Längen in Vielfachen vom Bohrscher Radius anzugeben. In diesen Einheiten bekommt $\frac{\hbar^2}{2m_e}$ gerade den Zahlenwert 1. Die Tabelle zeigt wie dimensionslose Größe (mit Schlange) aus den physikalischen Größe gewonnen werden.

physikalische Größe	Länge x	Energie E	Wellenzahl k	$\frac{\hbar^2}{2m_e}$	e^2
dimensionslose Größe	$\tilde{x} = \frac{x}{a_0}$	$\tilde{E} = \frac{E}{E_{Ry}}$	$\tilde{k} = ka_0$	1	$2 = \frac{e^2}{E_{Ry} a_0}$

Das Vorgehen wird am besten an einem Beispiel deutlich. Es soll die dimensionslose Größe R^2 nach (21) berechnet werden:

$$R^2 = \frac{2m}{\hbar^2} b^2 V_0 = \left(\frac{b}{a_0}\right)^2 \frac{V_0}{E_{Ry}} = \tilde{b}^2 \tilde{V}_0$$

In der Praxis (Computerprogramm) wird also die physikalische Größe einfach durch die entsprechende dimensionslose Größe ersetzt.

5.4 Mathematische Definitionen und Formeln

Realteil einer komplexen Zahl: $\Re z = \frac{1}{2}(z + z^*)$

Vorzeichenfunktion:

$$\operatorname{sgn}(x) = \begin{cases} +1 & x \geq 0 \\ -1 & x < 0 \end{cases} \tag{66}$$

Eulersche Konstante:

$$\gamma = \lim_{m\to\infty} \left[1 + \frac{1}{2} + \frac{1}{3} + \frac{1}{4} + \cdots + \frac{1}{m} - \ln m \right] = 0.5772156649... \tag{67}$$

Integralsinus:

$$\mathrm{Si}\, x = \int_0^x \frac{\sin t}{t} dt \qquad \mathrm{si}\, x = -\int_x^\infty \frac{\sin t}{t} dt = \mathrm{Si}\,(x) - \frac{\pi}{2} \tag{68}$$

Integralkosinus:

$$\mathrm{Ci}\, x = -\int_x^\infty \frac{\cos t}{t} dt \tag{69}$$

Unbestimmte Integrale:[32]

$$\int dx \big(\mathrm{Ci}\, x \cos x + \mathrm{si}\, x \sin x \big) = \mathrm{Ci}\, x \sin x - \mathrm{si}\, x \cos x \tag{70}$$

$$\int dx \big(\mathrm{Ci}\, x \sin x - \mathrm{si}\, x \cos x \big) = -\mathrm{Ci}\, x \cos x - \mathrm{si}\, x \sin x + \ln |x| \tag{71}$$

Bestimmte Integrale:[33]

$$\int_0^\infty dx \frac{\cos xy}{x + a} = -\mathrm{Ci}\, ay \cos ay - \mathrm{si}\, ay \sin ay \qquad\qquad a, y > 0 \tag{72}$$

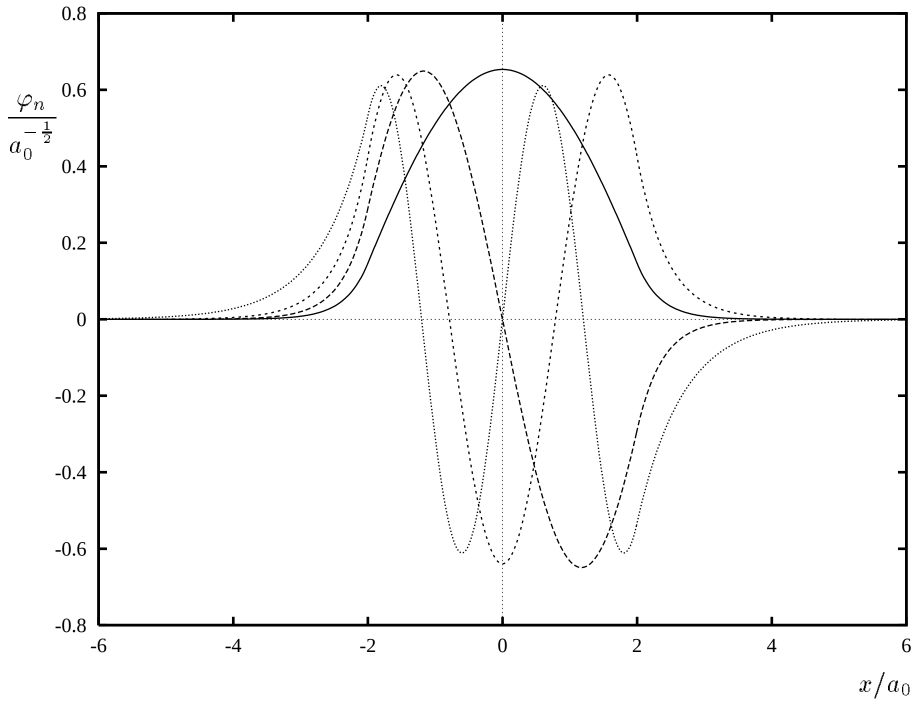
[32] leicht nachzurechnen durch Differenzieren
[33] aus [BS91] S. 621

5.5 Plots

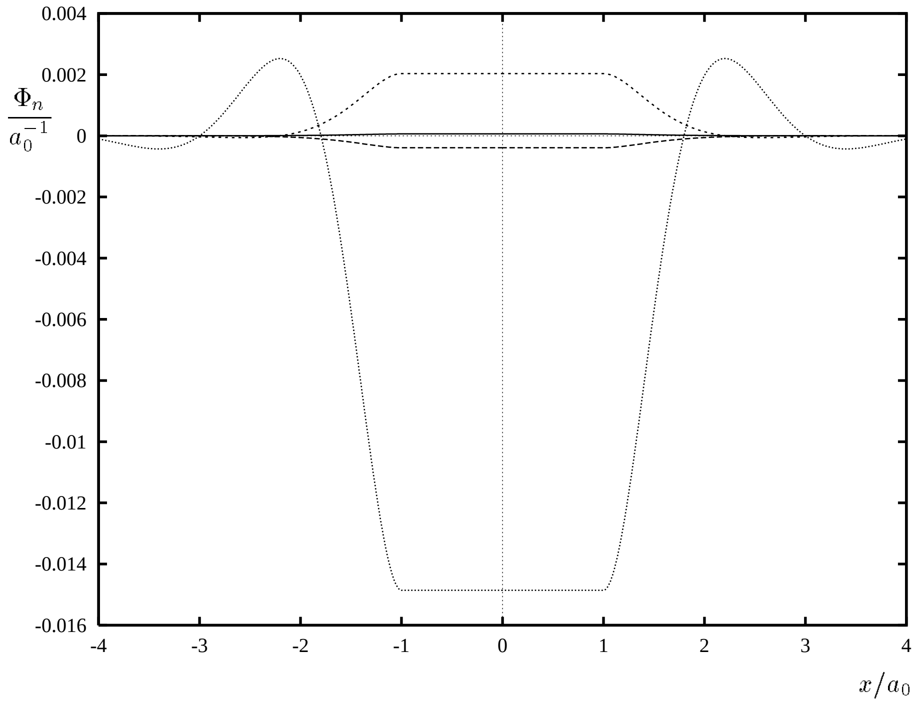
Die Parameter V_0 und b sind in allen Berechnungen in denen sie vorkommen:

$V_0 = 9.0 E_{Ry} \qquad b = 2.0 a_0$

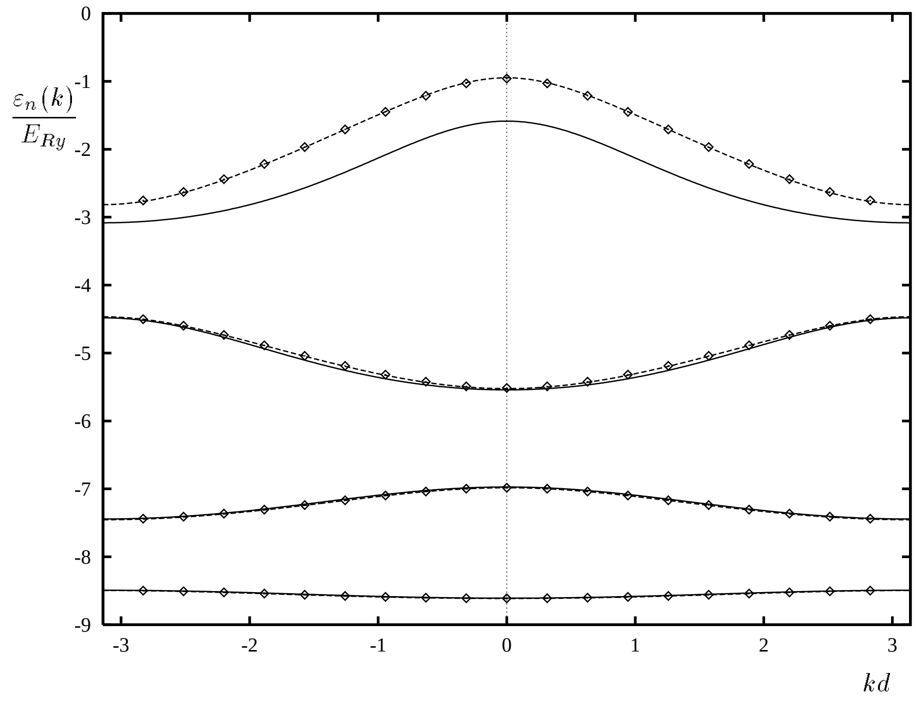
Plot	Seite	x-Achse	y-Achse	Bezug zu Gleichung, Parameter
1	27	x	$\varphi_n(x)$	(17;19)
2	27	x	$\Phi_n(x)$	(17;19), $\Phi_n(x) := \varphi_n(x+3a_0)\ \varphi_n(x-3a_0)$
3	28	k	$\varepsilon_n(k)$	(23;29), $a = 0.5a_0,\ N = 80$
4	28	a	ε_n	(23;29), $k \in \{0, \frac{\pi}{d}\}$
5	29	x	$\Re\psi_{nk}(x)$	(33), $a = 8a_0,\ n = 1,\ k = 0.15\frac{\pi}{d}$
6	29	x	$\Re\psi_{nk}(x)$	(33), $a = 8a_0,\ n = 2,\ k = 0.11\frac{\pi}{d}$
7	30	x	$\Re w_0(x)$	(37), $n = 0,\ a/a_0 \in \{0.5, 1, 2, 3\},\ G = 10$
8	30	x	$\Re w_1(x)$	(37), $n = 1,\ a/a_0 \in \{0.5, 1, 2, 3\},\ G = 10$
9	31	x	$\Re w_2(x)$	(37), $n = 2,\ a/a_0 \in \{0.5, 1, 2, 3\},\ G = 10$
10	31	x	$\Re w_3(x)$	(37), $n = 3,\ a/a_0 \in \{0.5, 1, 2, 3\},\ G = 10$
11	32	x	$\Re u_{nk}$	(40), $a = 2a_0,\ n = 3,\ k = 0.8\frac{\pi}{d},\ N \in \{10, 20, 50\}$
12	32	x	$V(x)$	(42), $Z = 1,\ d = 3a_0,\ R = a_0,\ K \in \{0, 1, 3, 1000\}$
13	33	x	F, G, H	(53,54,56)
14	33	k	$\varepsilon_{HF}(k)$	(55), $\mu = 0.3a_0,\ k_F = \frac{\pi}{6a_0}$
15	34	k	$\varepsilon(k)$	(42;40), $Z = 1,\ d = 3a_0,\ R = a_0,\ N = 60,\ G = 50$
16	34	k	$\varepsilon(k)$	(42;48;51), $Z = 1,\ d = 3a_0,\ R = a_0,\ N = 60,\ G = 50$
17	35	k	$\varepsilon(k)$	(42;51;55), $Z = 1,\ r_s a_0 = d = 3a_0,\ R = a_0,\ N = 60,\ G = 50$
18	35	k	$\varepsilon(k)$	(42;51;55), $Z = 0,\ r_s a_0 = d = 3a_0,\ R = a_0,\ N = 60,\ G = 50$
19	36	k	$\varepsilon(k)$	(42;62), $Z = 1,\ d = 3a_0,\ R = a_0,\ N = 60,\ G = 50$
20	36	x	$V(x)$	(42;63), $Z = 1,\ d = 3a_0,\ R = a_0,\ N = 60,\ G = 50$



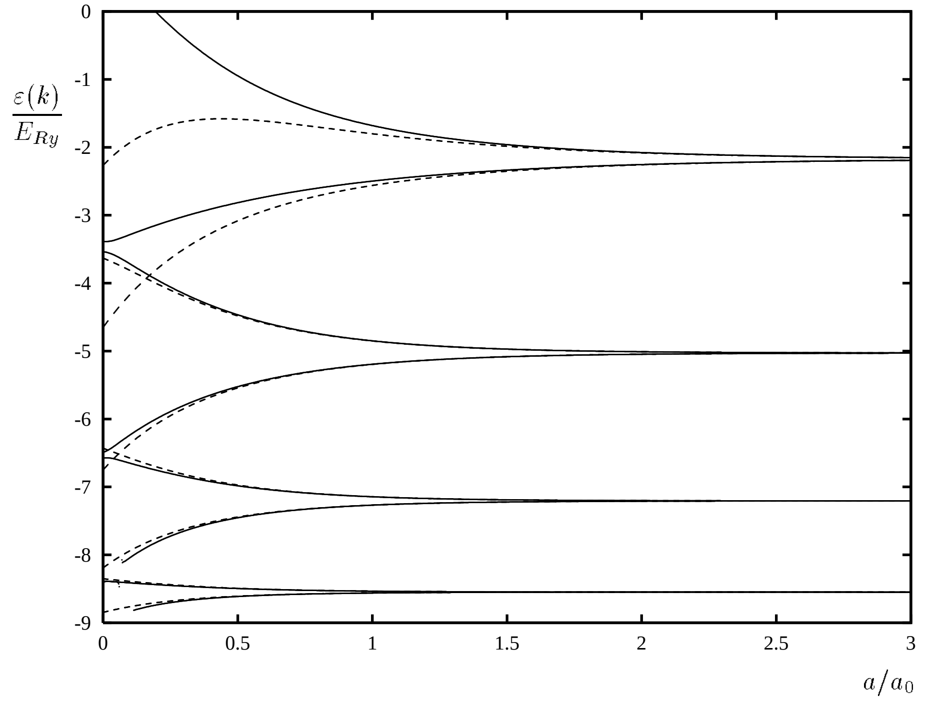
Plot 1: Atomare Wellenfunktionen $\varphi_n(x)$



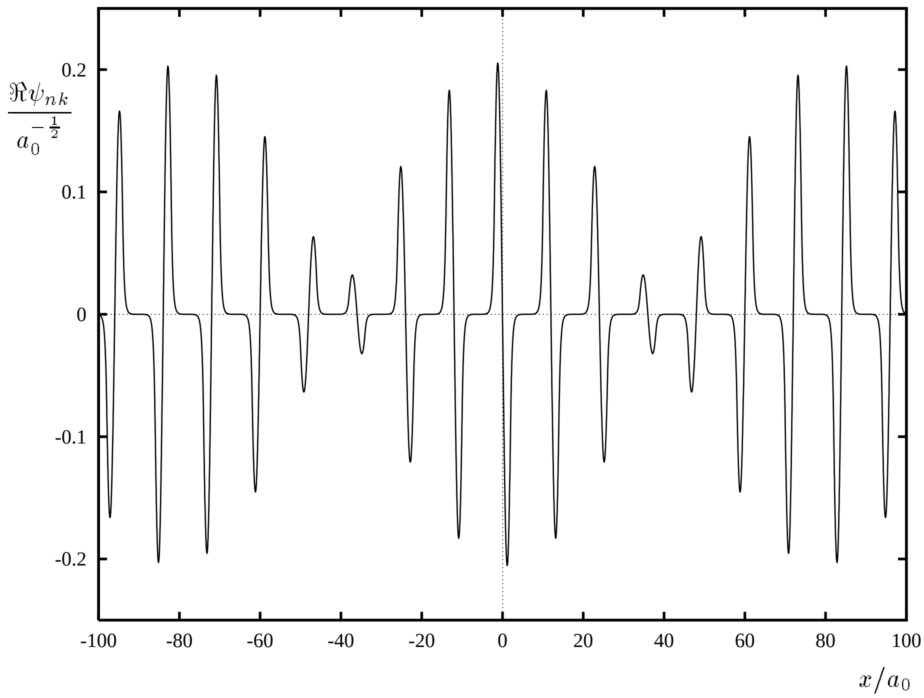
Plot 2: Produkt zweier atomarer Wellenfunktionen wie in Plot 1 mit den Aufpunkten $\pm 3a_0$, also explizit $\Phi_n(x) := \varphi_n(x - 3a_0)\varphi_n(x + 3a_0)$



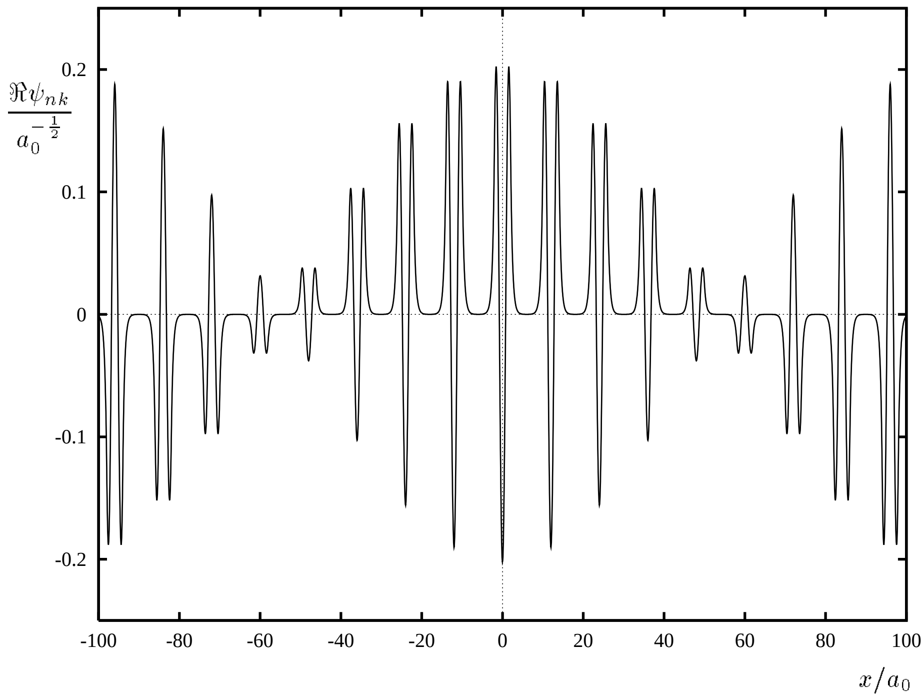
Plot 3: Bandstruktur für das periodische Kastenpotential mit $a = 0.5a_0$ in (a) Tight-Binding-Näherung, (b) exakter Berechnung sowie (c) numerischer Berechnung



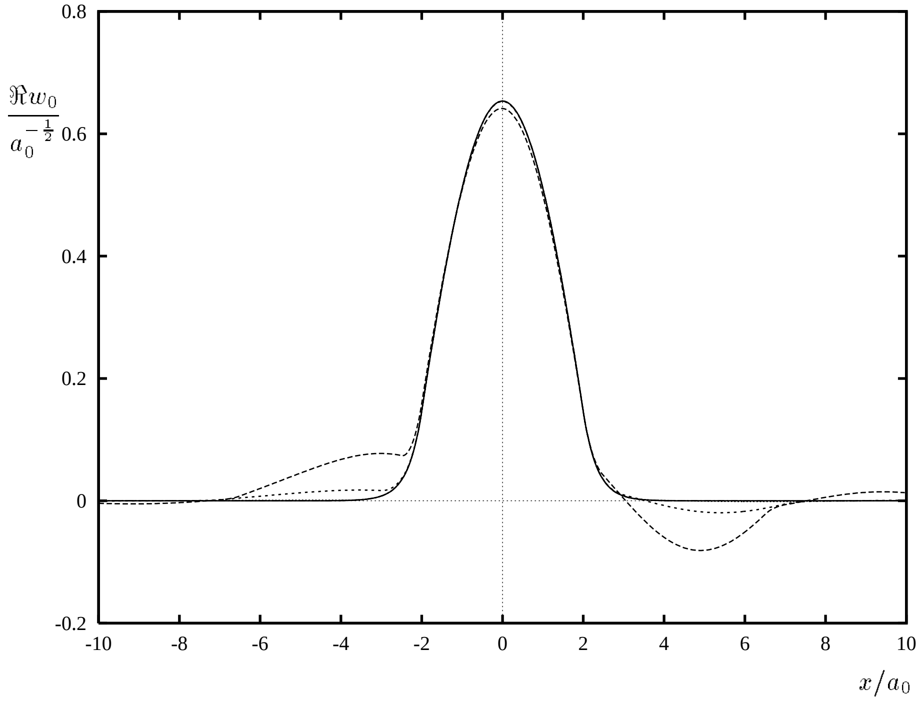
Plot 4: Energien bei $k = 0$ und $k = \frac{\pi}{d}$ in Abhängigkeit von a in (a) Tight-Binding-Näherung und (b) exakter Berechnung gegen a aufgetragen. Bei sehr kleinen a gibt es bei der numerischen Berechnung von (b) Probleme.



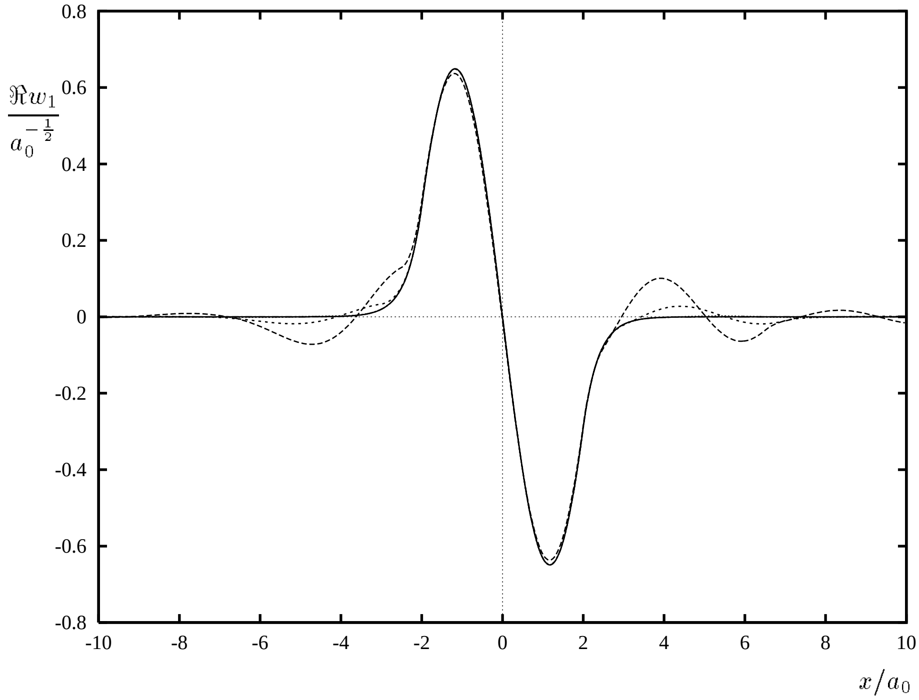
Plot 5: Realteil der Blochfunktion: a wurde groß gewählt um die Atomorte zu erkennen, k wurde klein gewählt um die sinusförmige Veränderung der Amplitude zu erkennen.



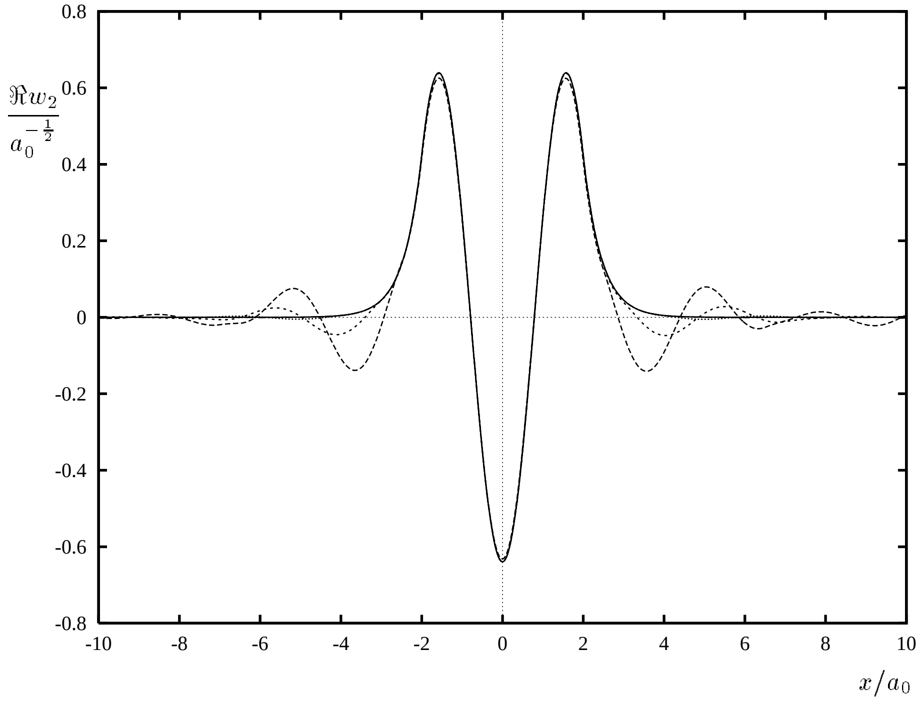
Plot 6: Realteil der Blochfunktion



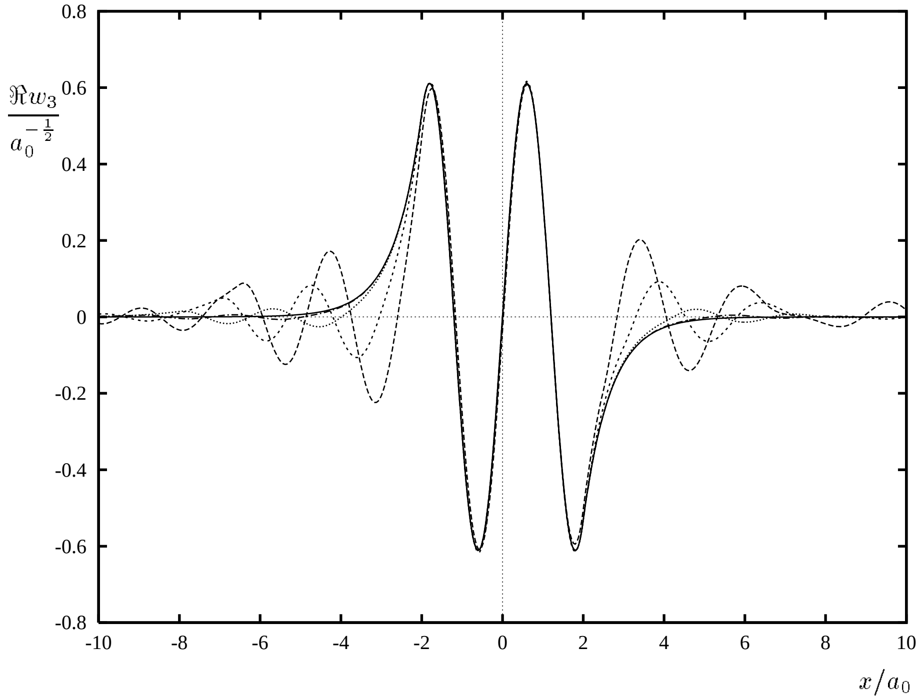
Plot 7: Wannierfunktion konstruiert aus den Blochfunktionen ψ_{0k}. Für den Fall $a \to \infty$ ergibt sich $w_n(x) = \varphi_n(x)$, also die Kurve φ_0 aus Plot 1.



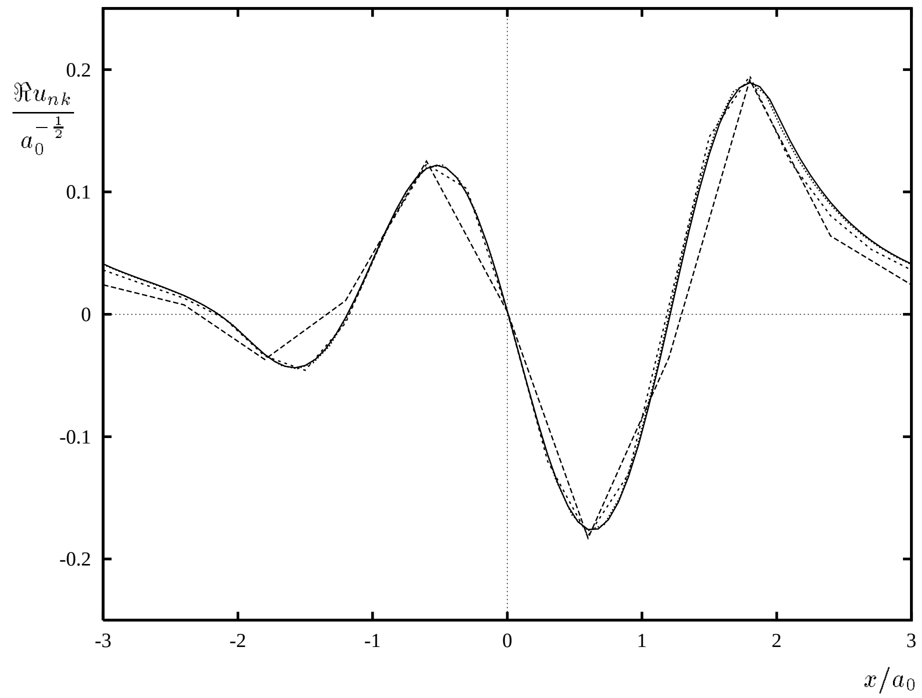
Plot 8: Wannierfunktion $n = 1$



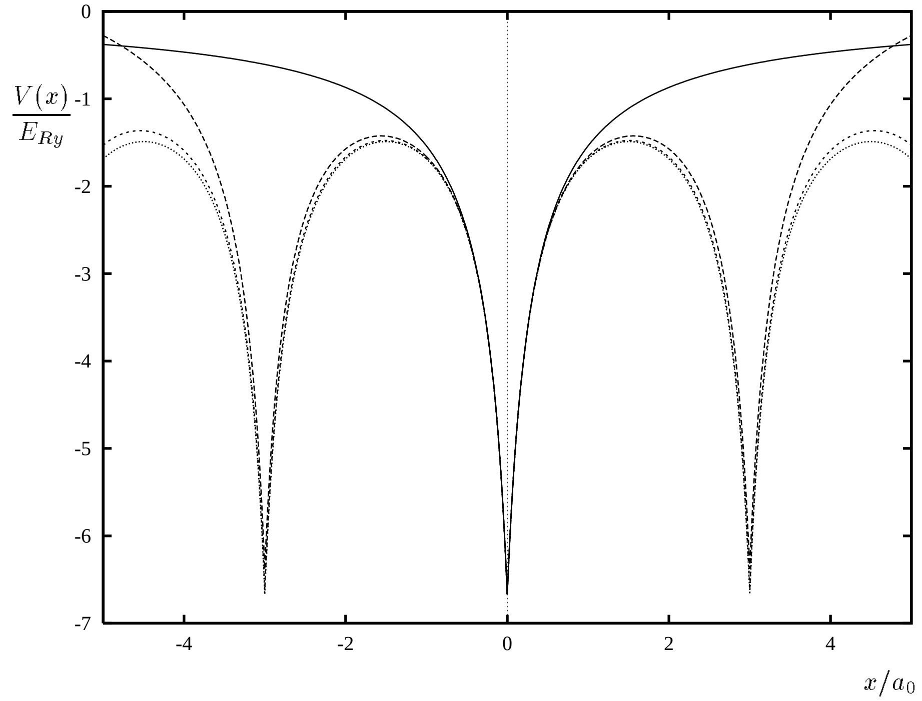
Plot 9: Wannierfunktion $n = 2$



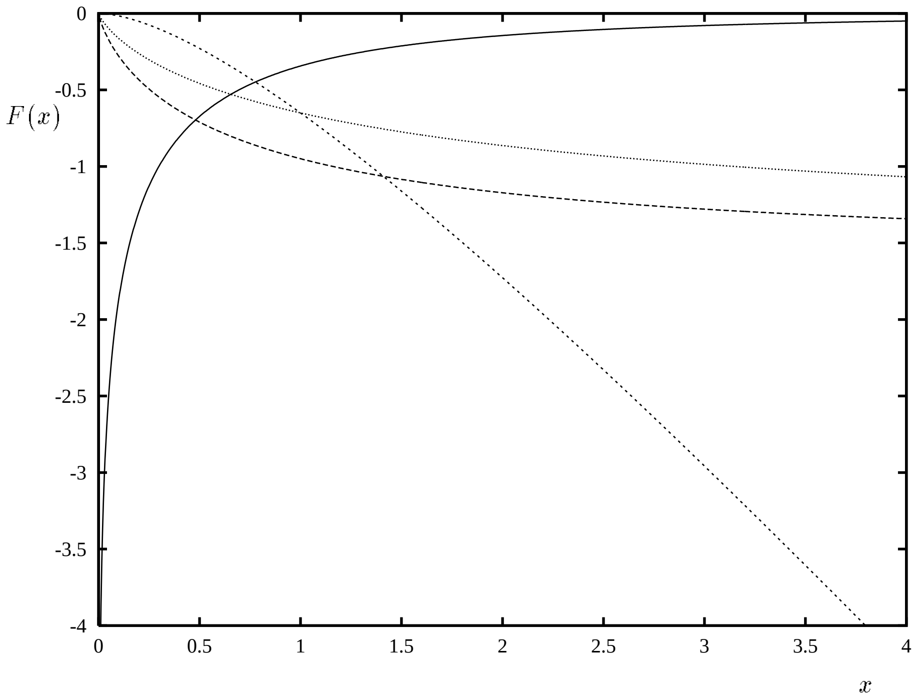
Plot 10: Wannierfunktion $n = 3$: Hier weichen die Wannierfunktionen im Vergleich zu $n = 2$ stärker von den atomaren Wellenfunktionen ab.



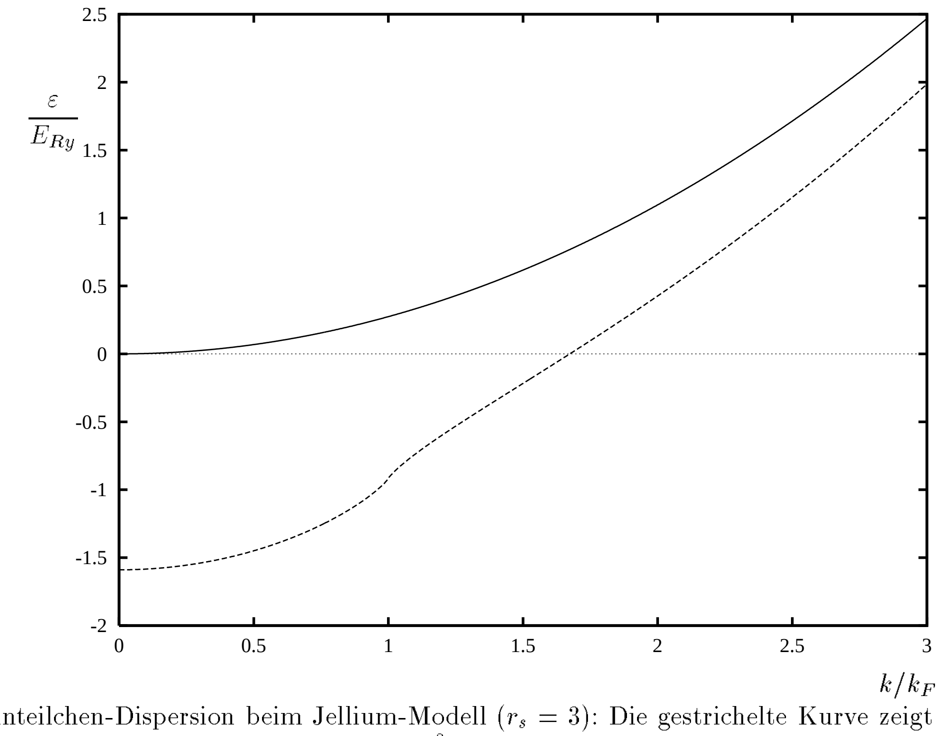
Plot 11: Numerische Berechnung der Blochfaktoren (für $N = 10, 20, 50$) verglichen mit der exakten Berechnung. Die (willkürliche) Phase mußte angeglichen werden um diesen Vergleich zu ermöglichen.



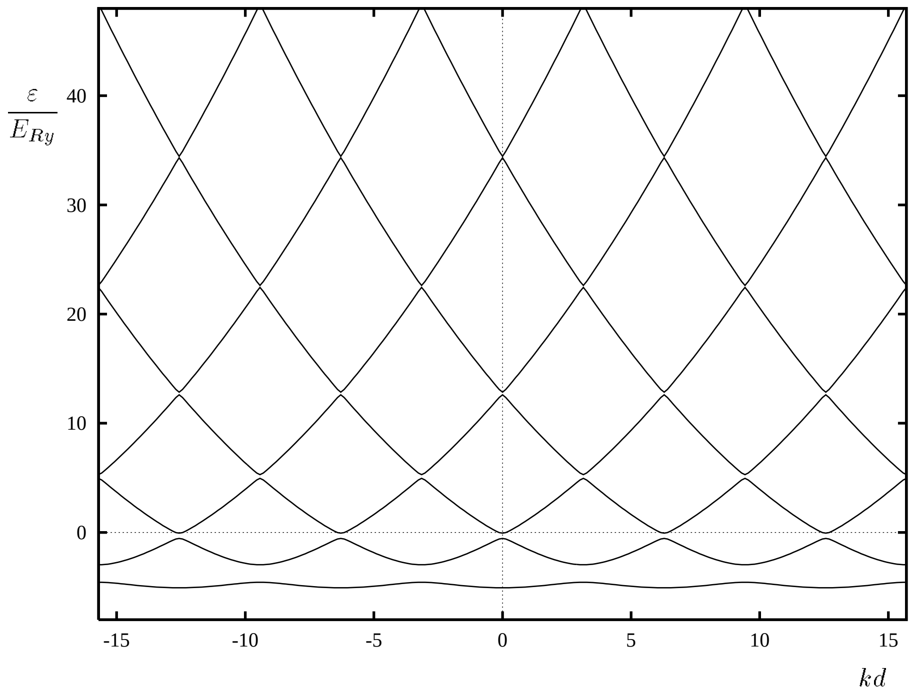
Plot 12: Kernpotential für eine Kette bestehend aus $2K + 1$ (also 1, 3, 7 und 2001) Atomen. Um einen Vergleich möglich zu machen wurde $V(0)$ stets auf den selben Wert gesetzt.



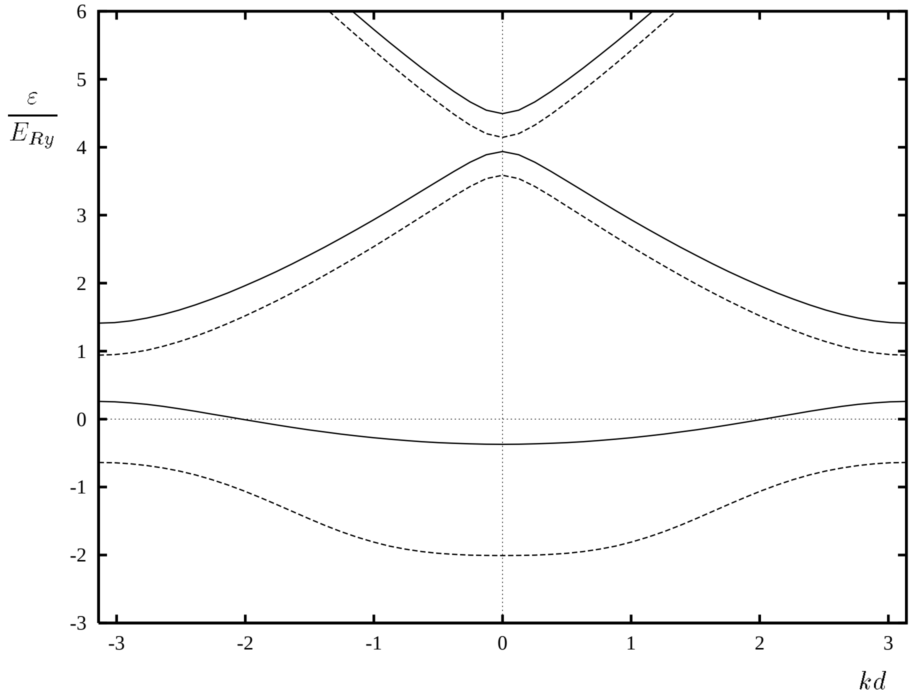
Plot 13: Die Funktion $F(x)$ ist im wesentlichen die Fouriertransformierte des Potentials siehe (53). Weiter gilt: $H''(x) = G'(x) = F(x)$ $\quad \lim_{x\to 0} G(x) = \lim_{x\to 0} H(x) = 0$ $\quad \lim_{x\to\infty} G(x) = \lim_{x\to\infty} H(x)x^{-1} = -\frac{1}{2}\pi$



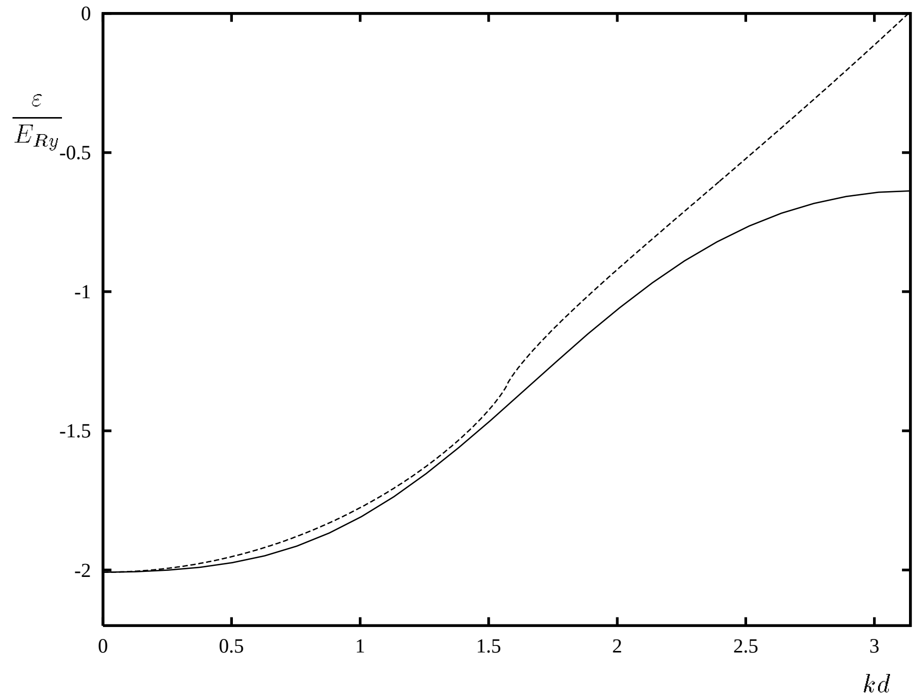
Plot 14: Einteilchen-Dispersion beim Jellium-Modell ($r_s = 3$): Die gestrichelte Kurve zeigt die Hartree-Fock-Dispersion, die durchgezogene Kurve die $\frac{\hbar^2}{2m}k^2$-Dispersion freier Elektronen.



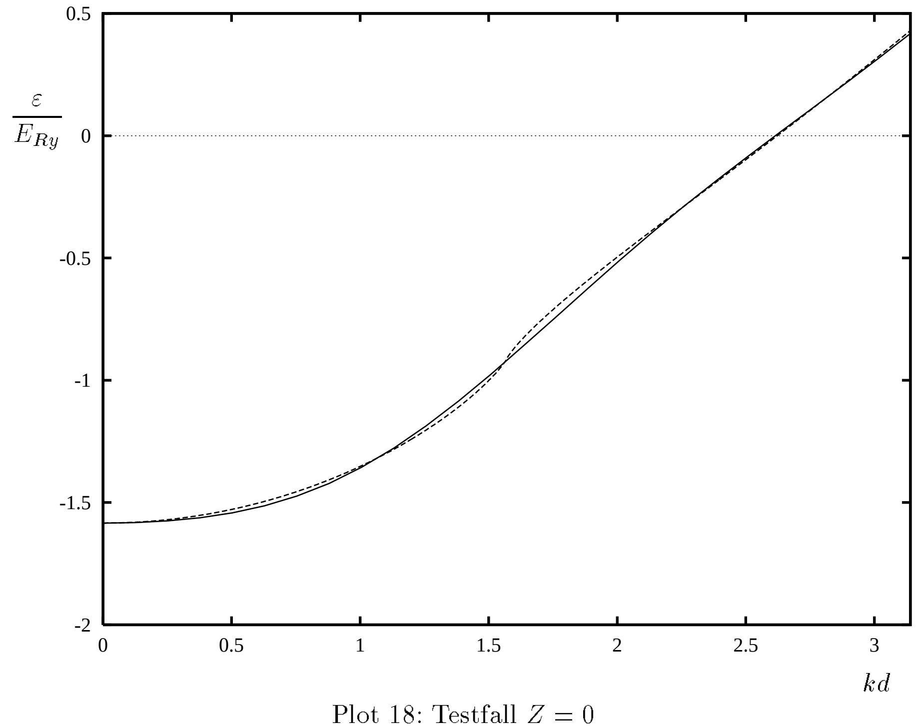
Plot 15: Ausgedehntes Zonenschema für das wechselwirkungsfreie Elektronensystem: Man erkennt hieran gut, wie die Dispersion für große Energien in die k^2-Dispersion freier Elektronen übergeht.



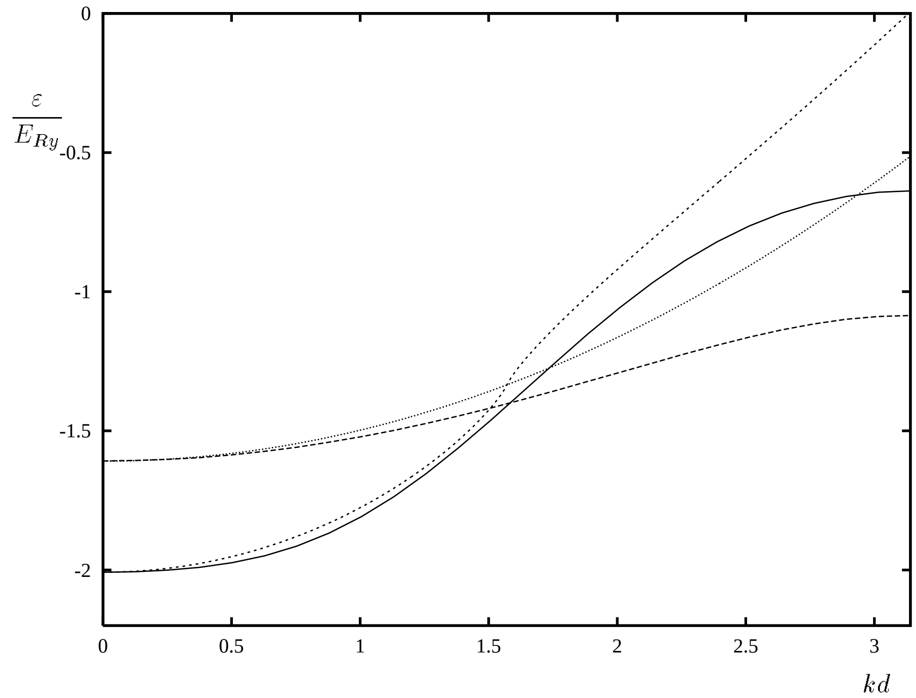
Plot 16: Bandstrukturberechnung für die Atomkette: (a) Hartree-Näherung (b) Hartree-Fock-Näherung



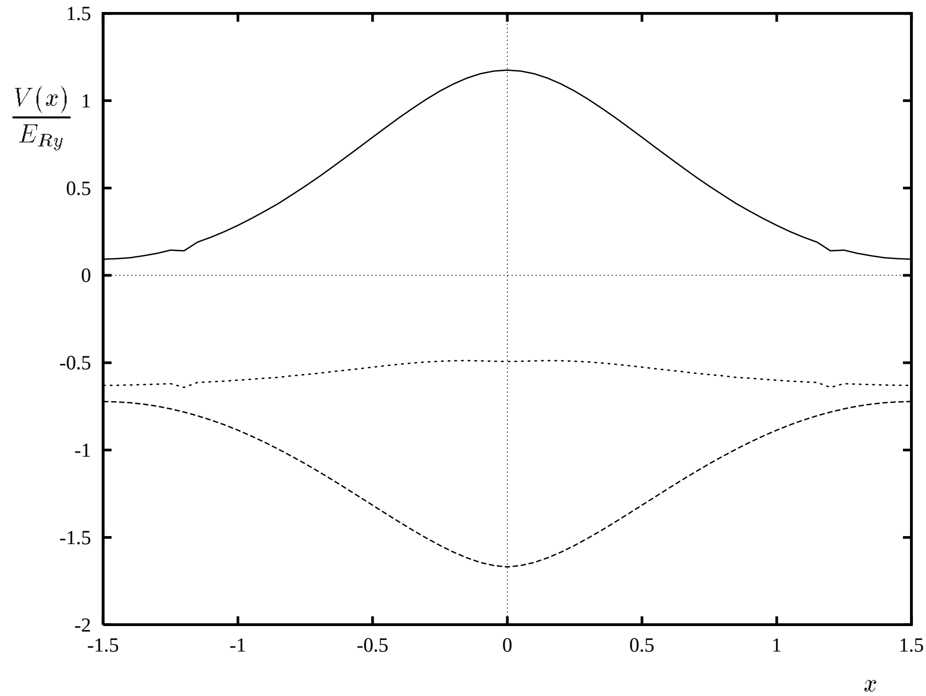
Plot 17: Hartree-Fock-Dispersion: (a) Atomkette (b) Jellium-Modell



Plot 18: Testfall $Z = 0$



Plot 19: Dispersionskurven: (a) LDA-Bandstruktur für Atomkette (b) k^2-Dispersion (c) Atomkette in HF-Näherung (d) Jellium-Modell in HF-Näherung



Plot 20: Anteile im effektiven Potential bei der LDA: (a) Hartree-Potential (b) Austausch-Potential (c) Summe aus Hartree- und Austausch-Potential

Literatur

[AM76] N.W. Ashcroft / N.D. Mermin: Solid State Physics, 1976

[AS64] M. Abramowitz / I. Stegun: Handbook of Mathematical Functions, 1964

[Bay69] G. Baym: Lectures on Quantum Mechanics, 1969

[BS91] I.N. Bronstein / K.A. Semendjajew: Taschenbuch der Mathematik, 1991

[Czy96] G. Czycholl: Script zur Festkörpertheorie I, 1996

[HK93] H. Haug / S. Koch: Quantum Theory of the Optical and Electric Properties of Semiconductors, 1993

[KP30] R. de L. Kronig / W. G. Penney: Quantum Mechanics in Crystal Lattices, 1930

[Nol92] W. Nolting: Quantenmechanik - Teil 1, 1992

[NRC88] W.H. Press / S.A. Teukolsky / W.T. Vetterling / B.P. Flannery: Numerical Recipes in C, 1988