

# Computational Physics

1) Stationäre Schrödingers-Gleichung für ein Teilchen im gitterperiodischen Potential

→ Bändermodell der elektronischen Struktur von Festkörpern

→ paradigmatisches Beispiel für Comp. Phys., Software- und theoretische Entwicklungen seit den 70ern bis heute (FOR 1346)

TOAE

(Materie auf der Energieskala alltäglicher Erfahrung)

$$H|\psi\rangle = E|\psi\rangle$$

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 - \frac{\hbar^2}{2} \sum_\alpha \frac{1}{M_\alpha} \nabla_\alpha^2 - \sum_{\alpha i} \frac{Z_\alpha e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \\ + \frac{1}{2} \sum_{i i'} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_{i'}|} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} + \frac{1}{2} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\alpha \alpha'} \frac{Z_\alpha Z_{\alpha'} e^2}{|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_{\alpha'}|}$$

(+ Gravitationspotentiale, + relativistische Korrekturen)

$i$ : Elektronen

$\alpha$ : Kerne

reine elektronisches Problem im Falle von an den  
Plätzen eines Gitters fixierten Kernen:  $\vec{R}_\alpha = \text{const}$

$$H_{\text{elektronisch}} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_i V(\vec{r}_i)$$

$$V(\vec{r}_i) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_\alpha \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|} + \text{const.}$$



Vielteilchentheorie (z.B. DFT)

Ein-Elektronen-Problem:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r})$$

↑  
effektives Potential  
gitterperiodisch

- Wahr. Quantenmechanik
- periodische Strukturen
- Bandstrukturtheorie
- Vielteilchentheorie

# 1.1 Grundlagen der Quantenmechanik

## 1.1.1 Zustand

physikalischer Zustand eines Quantensystems:

$$|\psi\rangle \in \mathcal{H} \quad (\text{mit } \langle\psi|\psi\rangle = 1)$$

Hilbert-Raum  $\mathcal{H}$ :

- Vektorraum ( $\rightarrow$  Superpositionsprinzip)

$$\alpha_1 |\psi_1\rangle + \alpha_2 |\psi_2\rangle \quad \alpha_1, \alpha_2 \in \mathbb{C}$$

- Skalarprodukt ( $\rightarrow$  Wahrscheinlichkeitsinterpretation)

$$\langle\psi_1|\psi_2\rangle \in \mathbb{C}$$

- Vollständigkeit, Separabilität ( $\rightarrow$  ONB's)

$$|\psi\rangle = \sum_n c_n |n\rangle \quad \text{mit}$$

$$\text{ONB } \{|n\rangle\}, \quad \langle n|n\rangle = \delta_{nn}$$
$$\sum_n |n\rangle\langle n| = \mathbb{1}$$

$$\text{und } \langle n|\psi\rangle = \sum_{n'} c_{n'} \langle n|n'\rangle = c_n$$

## 1.1.2 Observable

physikalische Messgröße, Observable:

$A: \mathcal{X} \rightarrow \mathcal{X}$  linear, hermitesch

$$A(\alpha_1 |\psi_1\rangle + \alpha_2 |\psi_2\rangle) = \alpha_1 A|\psi_1\rangle + \alpha_2 A|\psi_2\rangle$$

$$\langle \psi | A | \Phi \rangle = \langle \psi | A | \Phi \rangle \stackrel{!}{=} \langle A \psi | \Phi \rangle$$

$$\forall |\psi\rangle, |\Phi\rangle \in \mathcal{X}$$

allg. ist:

$$\langle \psi | A | \Phi \rangle = \langle A^\dagger \psi | \Phi \rangle$$

$A^\dagger$ : zu  $A$  adjungierter Operator

$A$  hermitesch  $\Leftrightarrow A = A^\dagger$  (selbstadjungiert)

Eigenwertproblem:

$$A |a_n, r\rangle = a_n |a_n, r\rangle$$

$\underbrace{\hspace{2cm}}$

$\uparrow$

Eigenwert

$\uparrow$

Eigenvektoren zu  $a_n$

$r = 1, \dots, g_n$

$g_n$ : Entartungsgrad

Menge aller Eigenwerte  $\{a_n\}$ : Spektrum von  $A$

für hermitesche Operatoren:

- $a_n \in \mathbb{R}$  ( $\rightarrow$  Interpretation als mögliche Messwerte, s.u.)
- Eigenzustände: können so gewählt werden, dass ONB entsteht

$$\sum_{n,r} |a_{n,r}\rangle \langle a_{n,r}| = \mathbb{1}$$

$$\langle a_{n,r} | a_{n',r'} \rangle = \delta_{nn'} \delta_{rr'}$$

- Spektraldarstellung

$$A = \sum_{n,r} a_n |a_{n,r}\rangle \langle a_{n,r}|$$

unitäre Operatoren

$$U \text{ unitär: } U U^\dagger = U^\dagger U = \mathbb{1}$$

gemeinsame Eigenvektoren:

$A, B$  hermitesch:

$$[A, B] = 0 \iff \exists \text{ ONB } \{|n\rangle\} \text{ mit}$$

$$\begin{array}{l} \uparrow \\ AB - BA \end{array} \quad \begin{array}{l} A |n\rangle = a_n |n\rangle \\ B |n\rangle = b_n |n\rangle \end{array}$$

### 1.1.3 Wahrscheinlichkeitsinterpretation

---

System im Zustand  $|\psi\rangle$  ( $\langle\psi|\psi\rangle = 1$ )

Messung der Observablen  $A$  ( $A = A^\dagger$ )

$a_n$ : mögliche Messwerte ( $a_n \in \mathbb{R}$ )

$$w(a_n) = |\langle a_n | \psi \rangle|^2$$

Wahrscheinlichkeit,  $a_n$  zu messen

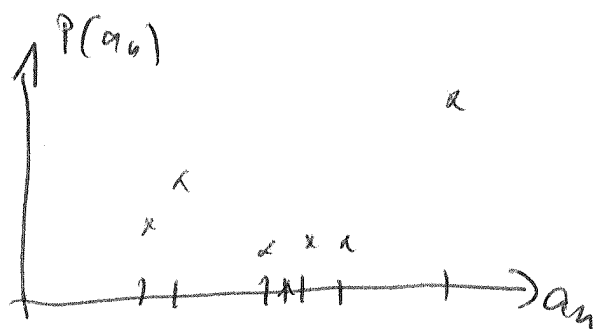
---

bei Entartung von  $a_n$ :

$$\begin{aligned} w(a_n) &= \sum_{r=1}^{g_n} |\langle a_{n,r} | \psi \rangle|^2 \\ &= \sum_r \langle \psi | a_{n,r} \rangle \langle a_{n,r} | \psi \rangle \\ &= \langle \psi | P(a_n) | \psi \rangle \end{aligned}$$

$$P(a_n) = \sum_{r=1}^{g_n} |a_{n,r}\rangle \langle a_{n,r}| = P(a_n)^\dagger = P(a_n)^2$$

Projektor auf den Eigenraum zu  $a_n$



Erwartungswert von  $A$  bei Messung am System im Zustand  $|\psi\rangle$ :

$$\begin{aligned}\langle A \rangle &= \sum_n a_n \cdot W(a_n) \\ &= \sum_n a_n \langle \psi | \left( \sum_r |a_{nr}\rangle \langle a_{nr}| \right) | \psi \rangle \\ &= \langle \psi | \sum_{nr} a_n |a_{nr}\rangle \langle a_{nr}| | \psi \rangle \\ &= \langle \psi | A | \psi \rangle\end{aligned}$$

---

Varianz:

$$(\Delta A)^2 = \langle (A - \langle A \rangle)^2 \rangle$$

---

Unschärferelation:

$$\Delta A \cdot \Delta B \geq \frac{1}{2} |\langle [A, B] \rangle|$$

Bsp:

$$\Delta L_x \cdot \Delta L_y \geq \frac{1}{2} |\langle \underbrace{[L_x, L_y]}_{i\hbar L_z} \rangle| = \frac{\hbar}{2} |\langle L_z \rangle|$$

$|\psi\rangle$  sei Eigenzustand zu  $L_z$ :  $|\psi\rangle = |m\rangle$   
 $L_z |m\rangle = \hbar m |m\rangle$

$$\Rightarrow \Delta L_x^{(m)} \cdot \Delta L_y^{(m)} \geq \frac{\hbar^2}{2} |m|$$

## 1.1.4 Korrespondenzprinzip

Klassische (Hamilton-) Mechanik

$$A = A(q_1, \dots, q_n, p_1, \dots, p_n)$$

mit  $q_i, p_i$  kanonisch konjugierte Variablen

Quantenmechanik:

$$\hat{A} = A(\hat{q}_1, \dots, \hat{q}_n, \hat{p}_1, \dots, \hat{p}_n)$$

$$\text{wobei } [\hat{q}_i, \hat{p}_j] = i\hbar \delta_{ij} \mathbb{1}$$

Kanonische Vertauschungsrelationen

Bemerkungen:

1) Symmetrisierung:

$$x \cdot p_x \longrightarrow \frac{1}{2} (\hat{x} \hat{p}_x + \hat{p}_x \hat{x})$$

2) welt-klassische Observable

Spin, Isospin, Farbladung, ...



## 1.1.5 Dynamik

Systemzustand  $|\psi\rangle = |\psi(t)\rangle$

Schrödinger-Gleichung

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle = H |\psi(t)\rangle$$

$t$ : Zeit

$H$ : Hamilton-Operator (Gesamtenergie)

für ein Teilchen im äußeren Potential  $V(\vec{r})$ :

$$H = \frac{\vec{p}^2}{2m} + V(\vec{r}) \quad ([x_i, p_j] = i\hbar \delta_{ij})$$

Anfangsbedingung (DGL 1. Ordnung in  $t$ !)

$$|\psi(t_0)\rangle = |\psi_0\rangle$$

formale Lösung:

$$|\psi(t)\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar} H(t-t_0)} |\psi(t_0)\rangle$$

Zeitentwicklungsoperator

$$U(t, t_0) = e^{-\frac{i}{\hbar} H(t-t_0)}$$

$$U^\dagger(t, t_0) = e^{+\frac{i}{\hbar} H(t-t_0)} \rightarrow U(t, t_0) U^\dagger(t, t_0) = \mathbb{1}$$

„unitäre Zeitentwicklung“



Präparation:

Messung eines v.S.k.O. zur Zt.  $t_0$

$$|\psi(t_0)\rangle = |a_n, b_m, \dots\rangle$$

mit

$$A|\psi(t_0)\rangle = a_n |\psi(t_0)\rangle$$

$$B|\psi(t_0)\rangle = b_m |\psi(t_0)\rangle$$

⋮

$$[A, B] = 0, [A, C] = 0, [B, C] = 0, \dots$$

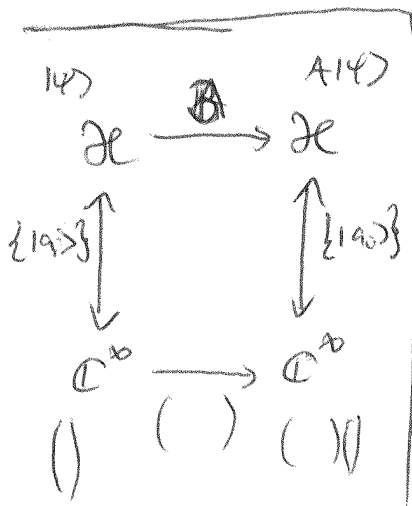
Bsp: H-Atom

v.S.k.O.  $H, L^2, L_z, S_z$

### 1.1.6 Darstellungen

notwendig für konkrete Rechnungen

Zustand  $|\psi\rangle \Leftrightarrow$  Spaltenvektor  $\begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \\ \vdots \end{pmatrix}$



mit  $\psi_i = \langle a_i | \psi \rangle$

$\langle \psi | \Leftrightarrow$  Zeilenvektor  $(\psi_1^*, \psi_2^*, \dots)$

mit  $\psi_i^* = \langle \psi | a_i \rangle$

Operator  $\mathbb{B} \leftrightarrow$  Matrix  $\begin{pmatrix} b_{11} & b_{12} & \dots \\ b_{21} & \dots & \dots \\ \vdots & & \end{pmatrix}$

mit  $b_{ij} = \langle a_i | \mathbb{B} | a_j \rangle$

Darstellung bzgl. einer ONB  $\{ |a_i\rangle \}$

z.B. Eigenbasis eines Observablen  $A$  ( $A |a_i\rangle = a_i |a_i\rangle$ )  
( $^{\wedge}$  "A-Darstellung")

Darstellungen sind strukturverhaltend

Bsp:

$$\begin{aligned} (\mathbb{B} y)_i &= \langle a_i | \mathbb{B} y \rangle = \langle a_i | \mathbb{B} | y \rangle \\ &= \sum_j \langle a_i | \mathbb{B} | a_j \rangle \langle a_j | y \rangle \\ &= \sum_j b_{ij} y_j = \left[ \begin{pmatrix} b_{11} & \dots \\ \vdots & \ddots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} y_1 \\ \vdots \end{pmatrix} \right]_i \end{aligned}$$

ONB's:

$\{ |r\rangle \}$ ,  $\langle r | r' \rangle = \delta(r-r')$  Ortsdarstellung

$\{ |p\rangle \}$ ,  $\langle p | p' \rangle = \delta(p-p')$  Impulsdarstellung

$\{ |E\rangle \}$ ,  $\langle E | E' \rangle = \delta_{EE'}$  Energiedarstellung  
oder  $\delta(E-E')$

## Bsp: Ortsdarstellung

$$|y\rangle \Leftrightarrow \psi(\vec{r}) = \langle \vec{r} | y \rangle \quad \text{"Wellenfunktion"}$$



Elemente einer "Spalte"

( $\vec{r}$ : kontinuierlicher Index)

$$\mathbb{B} \Leftrightarrow \langle \vec{r} | \mathbb{B} | \vec{r}' \rangle$$

---

Ortsoperator:

$$\hat{\vec{r}} \Leftrightarrow \langle \vec{r} | \hat{\vec{r}} | \vec{r}' \rangle = \vec{r}' \langle \vec{r} | \vec{r}' \rangle = \vec{r}' \delta(\vec{r} - \vec{r}') \\ \text{(Diagonal "matrix")}$$

$$\hat{\vec{r}} |y\rangle \Leftrightarrow \int d^3r' \vec{r}' \delta(\vec{r} - \vec{r}') \cdot \psi(\vec{r}') = \vec{r} \cdot \psi(\vec{r}) \\ \text{(wirkt multiplikativ auf Wellenfunktionen)}$$

Impulsoperator:

$$\hat{\vec{p}} \Leftrightarrow \langle \vec{r} | \hat{\vec{p}} | \vec{r}' \rangle = -i\hbar \vec{\nabla}_{\vec{r}'} \delta(\vec{r} - \vec{r}')$$

$$\begin{aligned} \hat{\vec{p}} |y\rangle &\Leftrightarrow \int d^3r' (-i\hbar) \vec{\nabla}_{\vec{r}'} \delta(\vec{r} - \vec{r}') \cdot \psi(\vec{r}') \\ &= - \int d^3r' (-i\hbar) \vec{\nabla}_{\vec{r}'} \delta(\vec{r} - \vec{r}') \psi(\vec{r}') \\ &= \int d^3r' (-i\hbar) \delta(\vec{r} - \vec{r}') \vec{\nabla}_{\vec{r}'} \psi(\vec{r}') \\ &= -i\hbar \vec{\nabla} \psi(\vec{r}) \end{aligned}$$

(wirkt als Differentialoperator auf Wellenfunktionen)

Darstellungswechsel

$|y\rangle$  in A-Darstellung:

$$\begin{aligned} |y\rangle &\Leftrightarrow \langle a_i | y \rangle = y_i^{(a)} \\ &= \sum_j \langle a_i | b_j \rangle \langle b_j | y \rangle \\ &= \sum_j U_{ij}^{(a \rightarrow b)} y_j^{(b)} \end{aligned}$$

Matrix für den  
Wechsel von der  
A- zur B-Darstellung

$|y\rangle$  in B-Darstellung

$(U_{ij}^{(a \rightarrow b)})$  ist unitär

Wechsel von Orts- zu Impulsdarstellung:

$$y(\vec{r}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \int d^3p e^{\frac{i}{\hbar} \vec{p} \cdot \vec{r}} y(\vec{p})$$

d.h.  $U_{\vec{r}, \vec{p}} = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} e^{\frac{i}{\hbar} \vec{p} \cdot \vec{r}}$

Fourier-Transform.

denn  $U_{\vec{r}, \vec{p}} = \langle \vec{r} | \vec{p} \rangle = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} e^{\frac{i}{\hbar} \vec{p} \cdot \vec{r}}$

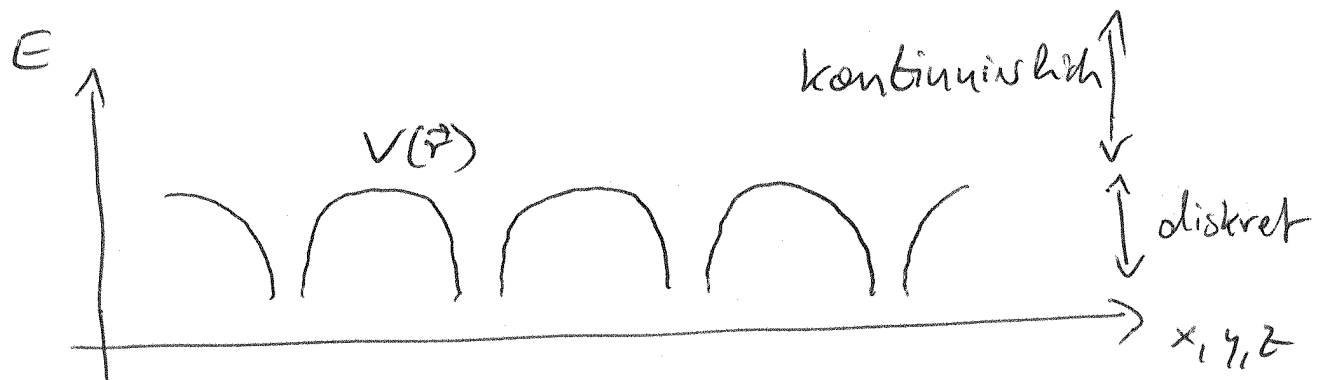
und  $-i\hbar \vec{\nabla} e^{\frac{i}{\hbar} \vec{p} \cdot \vec{r}} = \vec{p} e^{\frac{i}{\hbar} \vec{p} \cdot \vec{r}}$

↑  
Impulseigenzustand  
in Ortsdarstellung

Normierung  $\int d^3r \langle \vec{p}' | \vec{r} \rangle \langle \vec{r} | \vec{p} \rangle = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3r e^{\frac{i}{\hbar} (\vec{p} - \vec{p}') \cdot \vec{r}} = \delta(\vec{p} - \vec{p}')$

## 1.2 Periodische Strukturen

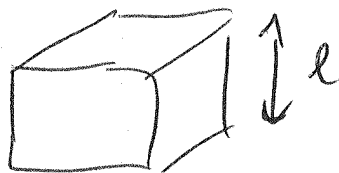
$$H|\psi\rangle = E|\psi\rangle, \quad H = \frac{\vec{p}^2}{2m} + V(\vec{r})$$



abzählbare ONB ?

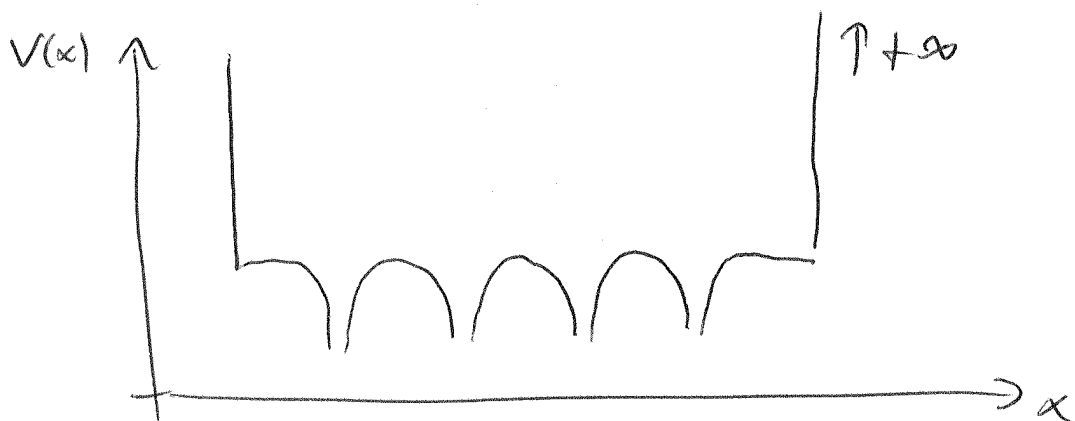
### 1.2.1 Periodische Randbedingungen

System mit endlichem Volumen  $V = l^3$

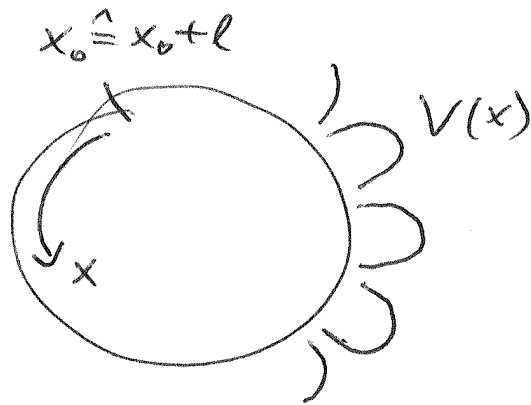


→ Quantisierung des Energiespektrums

offene RB: ( $D=1$ )



## periodische RB:



- für  $V \rightarrow \infty$  ( $V$  makroskopisch):  
Systemeigenschaften von Art der RB  
unabhängig
- periodische RB erhalten die  
Translationsymmetrien des Gitters

Eindeutigkeit der Wellenfunktion,  
periodische RB:

$$\begin{aligned}\psi(x, y, z) &= \psi(x+l, y, z) = \psi(x, y+l, z) \\ &= \psi(x, y, z+l)\end{aligned}$$



## 1.2.2 Diskrete Wellenvektoren

---

abzählbare ONB von  $\mathcal{H}$  gegeben z.B. durch Eigenbasis von

$$H_0 = \frac{\vec{p}^2}{2m}$$

Eigenwertgleichung in Ortsdarstellung:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi_0(\vec{r}) = \varepsilon_0 \psi_0(\vec{r})$$

Lösung:

$$\psi_0(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{k}\vec{r}} = \psi_{\vec{k},0}(\vec{r})$$

mit  $\vec{k} \in \mathbb{R}^3$  beliebig

Normierung:

$$\int_V d^3r \psi_{\vec{k},0}(\vec{r})^* \psi_{\vec{k},0}(\vec{r}) = 1 \quad \checkmark$$

Eigenenergien:

$$\varepsilon_0(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m}$$

periodische RB:

$$\frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{k}(x+\ell), y, z} \stackrel{!}{=} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{k}(x, y, z)}$$

⋮

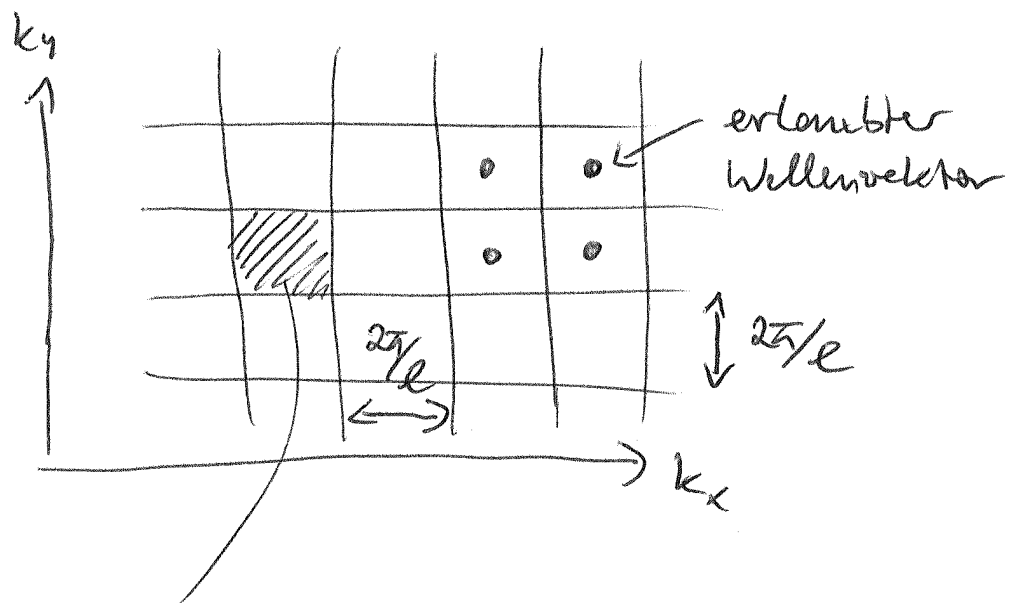
✓  $x, y, z$

$$\Rightarrow e^{i k_x l} = 1, \dots$$

$$\Rightarrow k_x l = 2\pi \cdot n_x, \quad n_x \in \mathbb{Z}, \dots$$

also, erlaubte Wellenvektoren:

$$k_j = \frac{2\pi}{l} \cdot n_j \quad n_j \in \mathbb{Z} \quad j = x, y, z$$



$$\text{Rastervolumen } \Delta^3 k = \left(\frac{2\pi}{l}\right)^3 = \frac{(2\pi)^3}{V}$$

$$\Delta^3 k \rightarrow 0 \text{ für } V \rightarrow \infty$$

$$\text{pro } \vec{k} \text{ ein Zustand } \psi_{\vec{k}_0}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{k}_0 \cdot \vec{r}}$$

$$\text{ONB } \{ |\psi_{\vec{k}_0}\rangle \}$$

$$\epsilon_0(\vec{k}) = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{(2\pi)^3}{V} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \cdot \frac{(2\pi)^2}{l^2}$$

### 1.2.3 Freie Zustandsdichte

---

Zahl der Zustände  $|\Psi_{E,0}\rangle$  mit

$$E < \varepsilon_0(\mathbf{k}) < E + dE$$

$$= \rho_0(E) dE \quad \rho_0(E): \text{freie Zustandsdichte}$$

---

$$\rho_0(E) dE = \sum_{\mathbf{k}} \cdot 1$$

$\mathbf{k} \swarrow$  erlaubte Wellenvektoren

$$= \sum_{\mathbf{k}} \left[ \Theta(E + dE - \varepsilon_0(\mathbf{k})) - \Theta(E - \varepsilon_0(\mathbf{k})) \right]$$

$$= \frac{1}{\Delta^3 \mathbf{k}} \sum_{\mathbf{k}} \Delta^3 \mathbf{k} \left[ \dots \right]$$

$$\underbrace{V/(2\pi)^3} \quad \rightarrow \quad \int_{\mathbb{R}^3} d^3 \mathbf{k} \quad \text{für } V \rightarrow \infty$$

$$= \frac{V}{(2\pi)^3} \int_V d^3 \mathbf{k} \underbrace{\frac{\Theta(E + dE - \varepsilon_0(\mathbf{k})) - \Theta(E - \varepsilon_0(\mathbf{k}))}{dE}}_{\delta(E - \varepsilon_0(\mathbf{k}))} dE$$

$$\rho_0(E) = \frac{V}{(2\pi)^3} \int_V d^3 \mathbf{k} \delta(E - \varepsilon_0(\mathbf{k}))$$

beachte: für beliebige Funktionen  $F(\mathbb{R})$  ist

$$\sum_{\mathbb{D}} F(\mathbb{D}) = \frac{V}{(2\pi)^3} \int_{\mathbb{V}} d^3k F(\mathbb{R}) \quad (V \rightarrow \infty)$$

## 1.2.4 Direktes Gitter

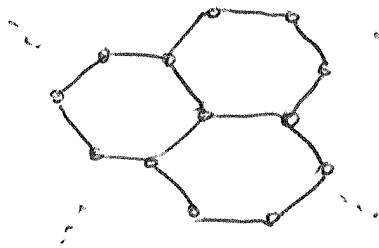
Kristall - Gitter, Bravais - Gitter:

periodische Anordnung von Gitterpunkten im Raum:

$$\vec{R}_i = \sum_{s=1}^3 n_s \vec{a}_s \quad \text{mit } n_s \in \mathbb{Z}$$

$\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ : Basisvektoren

and:  $\vec{R}_i$  Translationsvektor



kein Kristallgitter!

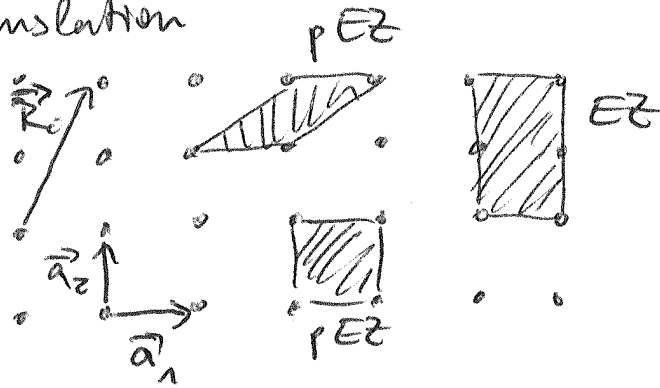
primitive Einheitszelle (pEZ)

Gebiet, das unter Ausnutzung aller Translationen  $\vec{R}_i$  den Raum parkettiert

Einheitszelle (EZ)

analog, aber nur Untermenge aller Translationen

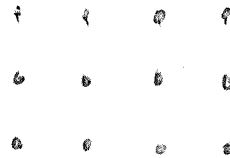
Translation



Klassifizierung der Gitter anhand von Symmetrien

Bsp. für  $D=2$

1) quadratisch



Symmetrien: Translationen ( $\checkmark$ , def. Gitter)

Drehungen ( $90^\circ, 180^\circ, 270^\circ$ )

Spiegelungen (~~4~~ Achsen)

Raumversion

Identität (trivial)

weitere Symmetrien, die sich aus diesen aufbauen

2) rechteckig



andere Symmetrien

(z.B. Drehung um  $90^\circ = \frac{1}{2}$ )

### 3 hexagonal



### 4 schiefwinklig



---

### Symmetriegruppe:

Gruppe der abstandserhaltenden Operationen,  
die die Gitterpunkte in sich selbst überführen

Operationen, die  
einen Gitterpunkt  
fix lassen  
↓

Punktsymmetrien  
↓

Punktgruppe

Translationen  
↓

Translationssymmetrien  
↓

Translationsgruppe

Raumgruppe = Translationsgruppe  $\otimes$  Punktgruppe

Klassifizierung in Kristallsysteme

anhand (nur) der Punktgruppen

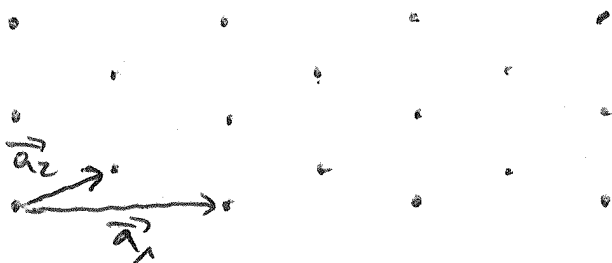
Klassifizierung in Kristallgitter / Bravais - Gitter

(s.o.) anhand der Raumgruppen

	$D=2$	$D=3$
# Punktgruppen, Kristallsysteme	4	7
# Raumgruppen, Bravais - Gitter	5	14

5. Bravais - Gitter in  $D=2$  ?

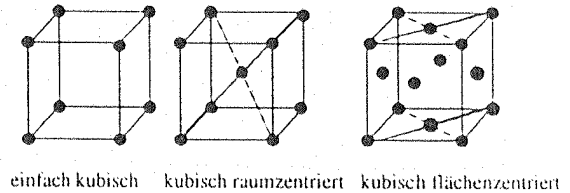
5) rechtwinklig - flächenzentriert



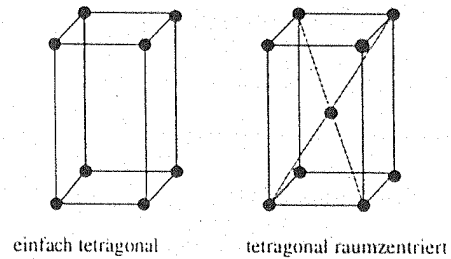
Punktgruppe wie beim rechtwinkligen Kristallgitter

Raumgruppe verschieden (andere primitive Translationen)

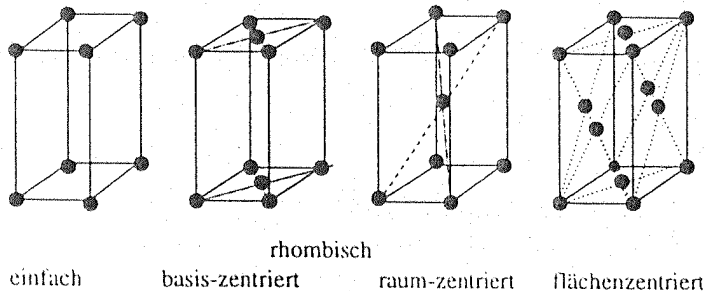
1. das **kubische** System mit einem Würfel als (konventioneller) Einheitszelle, d.h.  $a_1 = a_2 = a_3 = a, \alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = 90^\circ$ , und 3 zugehörigen Bravais-Gittern (einfach-kubisch *sc*, kubisch-flächenzentriert *fcc*, kubisch raumzentriert *bcc*),



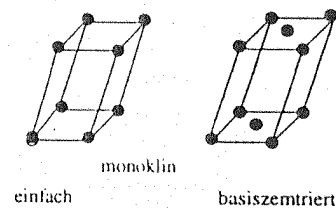
2. das **tetragonale** System mit einem Quader mit quadratischer Grundfläche als Einheitszelle, d.h.  $a_1 = a_2 \neq a_3, \alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = 90^\circ$ , und zwei Bravais-Gittern (einfach tetragonal und tetragonal raumzentriert),



3. das (**ortho**)**rhombische** System mit einem beliebigen Quader als Einheitszelle, d.h.  $a_1 \neq a_2 \neq a_3, \alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = 90^\circ$ , und vier Bravais-Gittern (einfach, basiszentriert, raumzentriert und flächenzentriert),



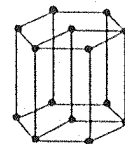
4. das **monokline** System mit einem Parallelepiped mit rechtwinkliger Grundfläche als Einheitszelle, d.h.  $a_1 \neq a_2 \neq a_3, \alpha_1 = \alpha_3 = 90^\circ \neq \alpha_2$ , und zwei Bravais-Gittern (einfach oder „primitiv“ und basiszentriert),



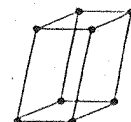
5. das **rhomboedrische** System mit einem Rhomboeder als Einheitszelle (mit gleichseitigen Rauten als Seitenflächen), d.h.  $a_1 = a_2 = a_3, \alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 \neq 90^\circ$ , und nur einem zugehörigen Bravais-Gitter,



6. das **hexagonale** System mit einem Parallelepiped mit 2 gleichseitigen Rauten und 4 Rechtecken als Seitenflächen, d.h.  $a_1 = a_2 \neq a_3, \alpha_1 = \alpha_2 = 90^\circ, \alpha_3 = 120^\circ$  und nur einem Bravais-Gitter,



7. das **trikline** System mit einem beliebigen Parallelepiped als Einheitszelle, d.h.  $a_1 \neq a_2 \neq a_3, \alpha_1, \alpha_2, \alpha_3 \neq 90^\circ$  und nur einem Bravais-Gitter





verschiedene Bravais - Gitter innerhalb  
 eines Kristallsystems durch zusätzliche Punkte  
 in der konventionellen EZ

Bsp: Kubisches System:

- einfach SC
- raumzentriert bcc
- flächenzentriert fcc
- basiszentriert



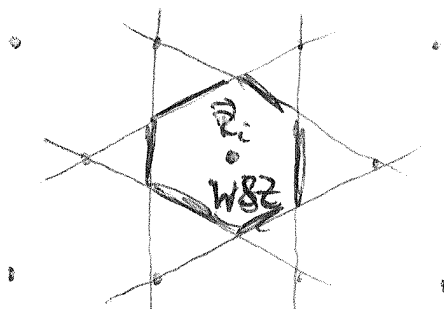
würde Punktgruppe ändern

Wigner - Seitz - Zelle

WSZ um  $\vec{R}_i$ : alle Raumpunkte, die näher an  
 $\vec{R}_i$  als an allen anderen  $\vec{R}_i$  liegen

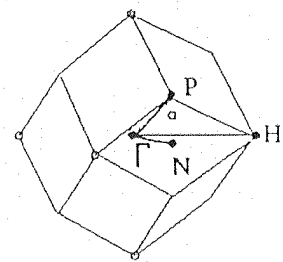
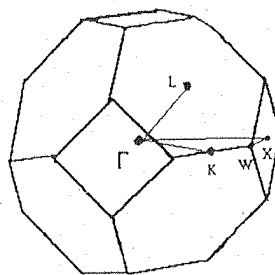
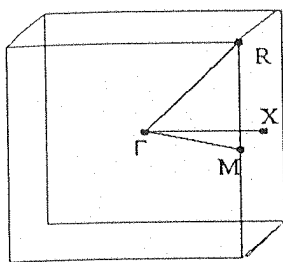
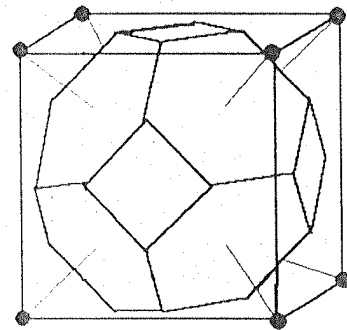
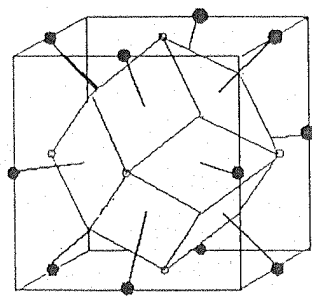
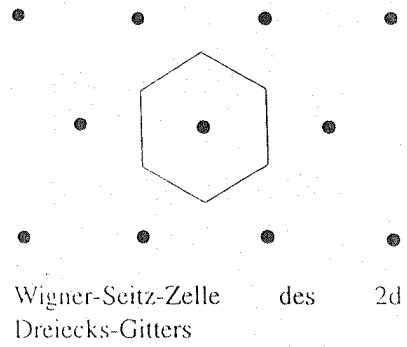
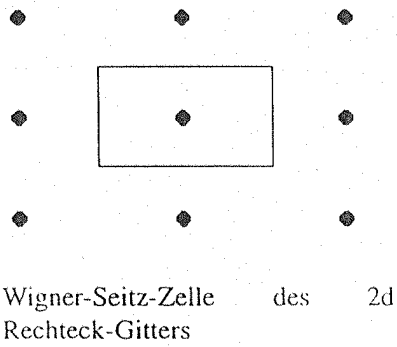
- die WSZ ist eine pEZ
- besonders hohe Symmetrie

Bsp:



auch für nicht-  
 periodische Strukturen  
 definierbar!

→ Voronoy-Polyeder



**Bild 1.1** Die erste Brillouinzone für das einfach-kubische, das fcc- und das bcc- Gitter; eingezeichnet sind auch die speziellen Symmetriepunkte, zwischen denen man den Verlauf von Phononen-Dispersionen und elektronischen Energiebändern meist darstellt

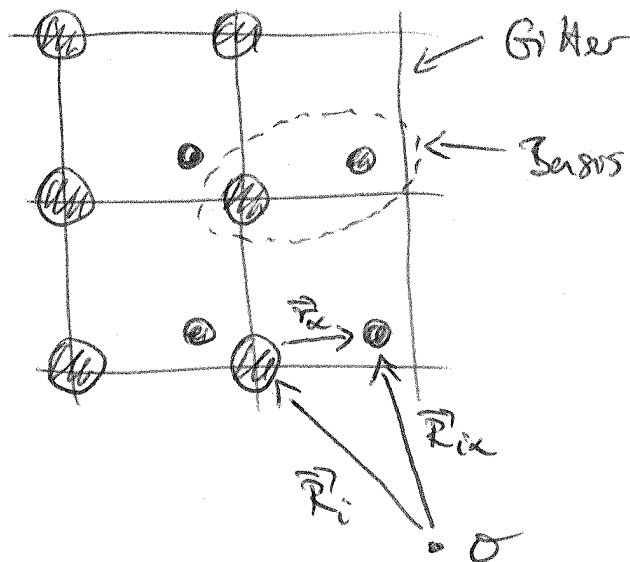
# 1.2.5 Kristallstruktur

bislang: abstraktes Gitter, Translationen, Punkttransformationen, ...

jetzt: Was wird periodisch angeordnet?

Kristallstruktur = Bravaisgitter + Basis

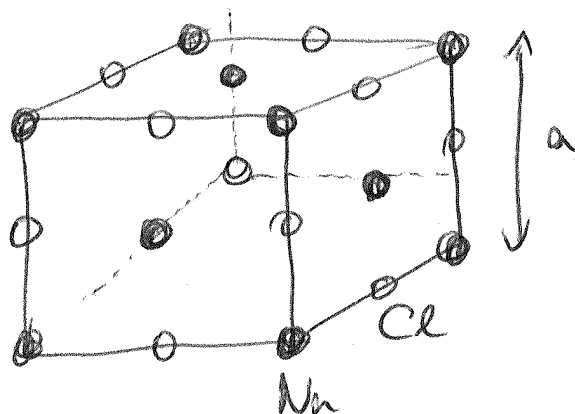
Bsp:



mehrere Atome pro EZ

Bsp: NaCl - Struktur:

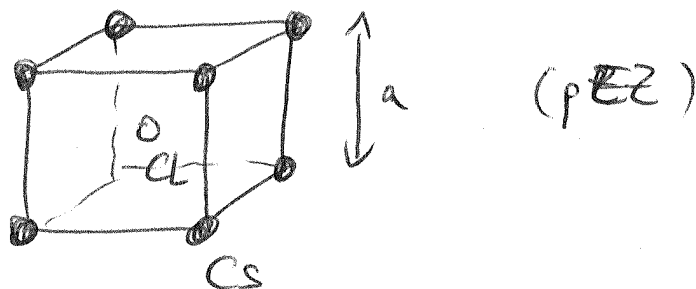
fcc - Gitter mit Basis  $\vec{r}_1 = (0, 0, 0)$ ,  $\vec{r}_2 = (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}) \cdot a$



(kEZ)

4 Na und 4 Cl-Atome in der konv. EZ!

Bsp: CsCl-Struktur

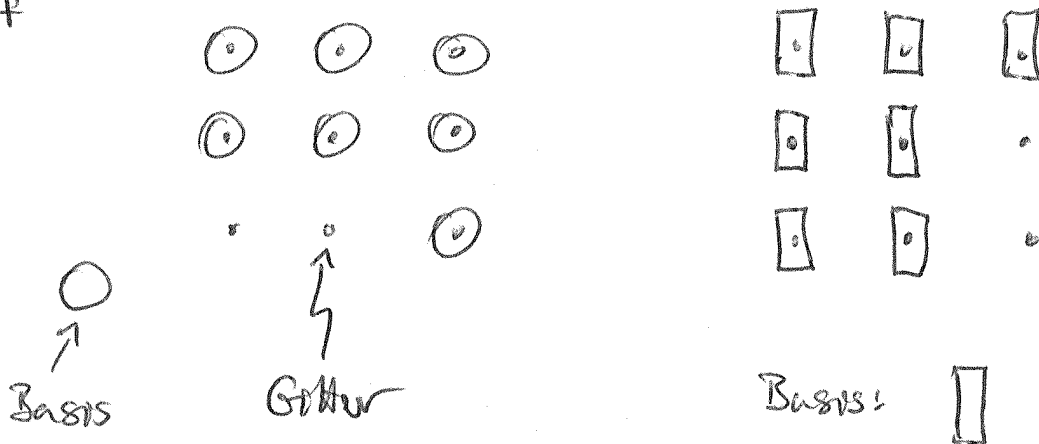


sc - Gitter, 2-atomige Basis  $\vec{r}_1 = (0,0,0)$   
 $\vec{r}_2 = (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})a$

Klassifikation der Kristallstrukturen:

D=3	ohne Basis	Kristallstruktur
# Punktgruppen	7 Kristallsysteme	32 kristallografische Punktgruppen
# Raumgruppen	14 Bravais-Gitter	230 Raumgruppen

Bsp:



Kristallstrukturen mit verschiedenen Punktsymmetrien

## 1.2.6 Reziprokes Gitter

$\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ : Basisvektoren eines direkten Gitters

definiere reziprokes Gitter durch die Basisvektoren

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{V_{\text{PE}}} \vec{a}_2 \times \vec{a}_3$$

$$\vec{b}_2 = \frac{2\pi}{V_{\text{PE}}} \vec{a}_3 \times \vec{a}_1$$

$$\vec{b}_3 = \frac{2\pi}{V_{\text{PE}}} \vec{a}_1 \times \vec{a}_2$$

Punkte des reziproken Gitters:

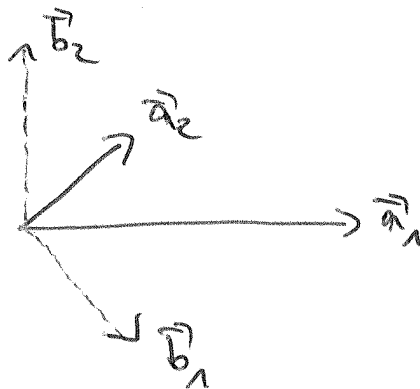
$$\vec{G} = k_1 \vec{b}_1 + k_2 \vec{b}_2 + k_3 \vec{b}_3 \quad k_1, k_2, k_3 \in \mathbb{Z}$$

es gilt:

$$\vec{a}_r \cdot \vec{b}_s = 2\pi \cdot \delta_{rs}$$

(liefert auch eine Definition der  $\vec{b}_i$  für beliebige Dim.!) )

D=2:



Volumen der pEZ des reziproken Gitters:  $V_{rEZ}$

$$V_{rEZ} = |\vec{b}_1 \cdot \vec{b}_2 \times \vec{b}_3| = \frac{(2\pi)^3}{V_{pEZ}}$$

$$\boxed{V_{pEZ} V_{rEZ} = (2\pi)^D} \quad (D \text{ beliebig!})$$

Skalarprodukt zwischen Vektoren des direkten und des reziproken Gitters:

$$\begin{aligned} \vec{R}_i \cdot \vec{G} &= \left( \sum_{r=1}^3 n_r \vec{a}_r \right) \left( \sum_{s=1}^3 k_s \vec{b}_s \right) \\ &= \sum_{r,s} n_r k_s \cdot 2\pi \delta_{rs} = 2\pi \cdot \underbrace{\sum_r n_r k_r}_{eZ} \end{aligned}$$

also:

$$\boxed{e \cdot \vec{G} \cdot \vec{R}_i = 1}$$

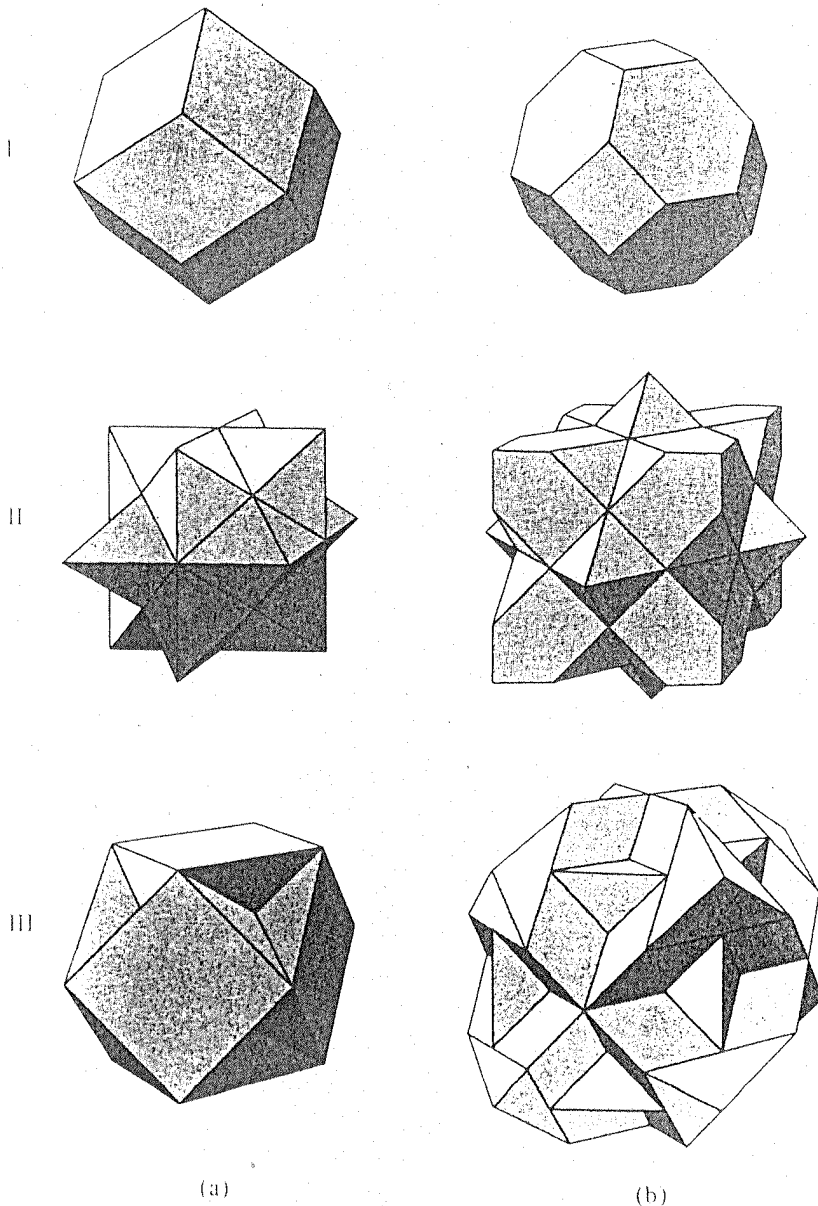
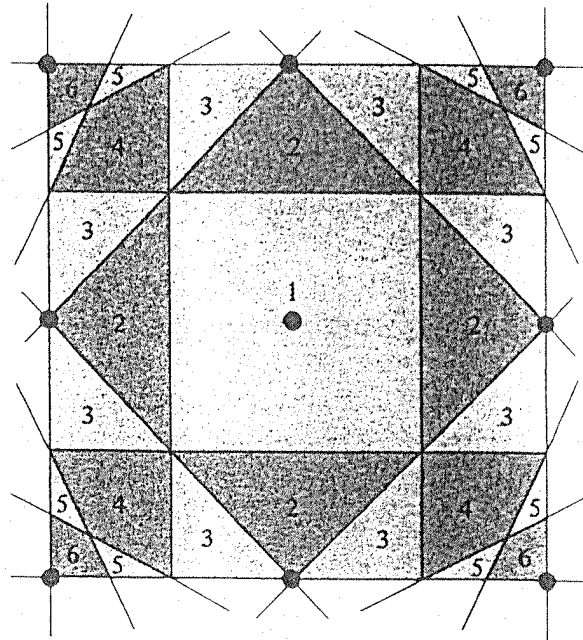
## 1. Brillouin-Zone

$1BZ = WSZ$  des reziproken Gitters

$$\boxed{V_{WSZ} \cdot V_{1BZ} = (2\pi)^3}$$

**Figure 9.7**

Illustration of the definition of the Brillouin zones for a two-dimensional square Bravais lattice. The reciprocal lattice is also a square lattice of side  $b$ . The figure shows all Bragg planes (lines, in two dimensions) that lie within the square of side  $2b$  centered on the origin. These Bragg planes divide that square into regions belonging to zones 1 to 6. (Only zones 1, 2, and 3 are entirely contained within the square, however.)



**Figure 9.8**

Surfaces of the first, second, and third Brillouin zones for (a) body-centered cubic and (b) face-centered cubic crystals. (Only the exterior surfaces are shown. It follows from the definition on page 163 that the interior surface of the  $n$ th zone is identical to the exterior surface of the  $(n - 1)$ th zone.) Evidently the surfaces bounding the zones become increasingly complex as the zone number increases. In practice it is often simplest to construct free electron Fermi surfaces by procedures (such as those described in Problem 4) that avoid making use of the explicit form of the Brillouin zones. (After R. Lück, doctoral dissertation, Technische Hochschule, Stuttgart, 1965.)

## 1.2.7 Periodische Funktionen

$f(\vec{r})$  gitterperiodische Funktion,

$$f(\vec{r} + \vec{R}_i) = f(\vec{r}) \quad \forall i$$

es gilt:

$$f(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} e^{i\vec{G}\vec{r}} \cdot f_{\vec{G}} \quad \text{mit}$$

$$f_{\vec{G}} = \frac{1}{V_{\text{PEZ}}} \int_{\text{PEZ}} d\vec{r} e^{-i\vec{G}\vec{r}} f(\vec{r})$$

(3D-Verallgemeinerung der Fourierreihe)

Beweis mithilfe der kontinuierlichen

Fourier-Transformation

$$f(\vec{r}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d^3k e^{i\vec{k}\vec{r}} f(\vec{k})$$

$$f(\vec{k}) = \int d\vec{r} e^{-i\vec{k}\vec{r}} f(\vec{r})$$

es gilt:

$$\frac{1}{(2\pi)^3} \int d\vec{r} e^{+i\vec{k}\vec{r}} \underbrace{f(\vec{r})}_{f(\vec{r})} = f(\vec{r}) = f(\vec{r} + \vec{R}_i)$$

$$= \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\vec{r} e^{i\vec{k}\vec{r}} \underbrace{e^{i\vec{k}\vec{R}_i}}_{f(\vec{r})} f(\vec{r}) \quad \forall \vec{r} \quad \forall i$$



$$\Rightarrow e^{i\vec{R}\vec{R}_0} f(\vec{R}) = f(\vec{R}) \quad \forall \vec{R} \quad \forall \vec{0}$$

$$\Rightarrow f(\vec{R}) \neq 0 \quad \text{nur für } e^{i\vec{R}\vec{R}_0} = 1 \quad \forall \vec{0}$$

also:  $\vec{R}\vec{R}_0 = 2\pi \cdot m, \quad m \in \mathbb{Z}$

Schreibe  $\vec{R} = \sum_r x_r \vec{b}_r \quad x_r \in \mathbb{R}$

und  $\vec{R}_0 = \sum_s u_s \vec{a}_s \quad u_s \in \mathbb{Z}$

es ist:  $2\pi m = \vec{R} \cdot \vec{R}_0 = \sum_{r,s} x_r u_s \underbrace{\vec{b}_r \cdot \vec{a}_s}_{2\pi \delta_{rs}} = 2\pi \sum_r x_r u_r$

bzw.  $m = \sum_r x_r u_r \quad \forall u_r \in \mathbb{Z}$

und somit  $x_r \in \mathbb{Z}$  (wähle  $u = (1, 0, 0), (0, 1, 0), (0, 0, 1)$ )

also:

$$\Rightarrow f(\vec{R}) \neq 0 \quad \text{nur für } \vec{R} \in \vec{\mathcal{G}} \quad (\text{rez. Gittervektor})$$

also:

$$f(\vec{r}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d^3k e^{i\vec{k}\vec{r}} f(\vec{k})$$

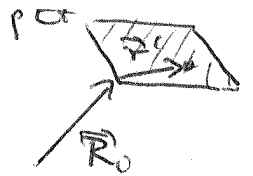
$$= \frac{1}{(2\pi)^3} \frac{(2\pi)^3}{V} \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{R}\vec{r}} f(\vec{R}) \quad (V \rightarrow \infty)$$

$$= \frac{1}{V} \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{R}\vec{r}} f(\vec{R})$$

definiere  $f_{\vec{R}} \equiv \frac{1}{V} f(\vec{R})$  dann ist

$$f(\vec{r}) = \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{R}\vec{r}} \cdot f_{\vec{R}} \quad \checkmark$$

weiter geht



$$\begin{aligned} f_{\vec{r}} &= \frac{1}{V} f(\vec{r}) = \frac{1}{V} \int d^3r' e^{-i\vec{G}\vec{r}} f(\vec{r}') \\ &= \frac{1}{V} \sum_{\vec{p} \in Z} \int d^3r' e^{-i\vec{G}(\vec{r}'+\vec{R}_0)} f(\vec{r}'+\vec{R}_0) \\ &= \frac{1}{V} \sum_{\vec{p} \in Z} \int d^3r' e^{-i\vec{G}\vec{r}'} f(\vec{r}') \end{aligned}$$

denn  $f$  ist gitterperiodisch und  $\vec{R}_i \cdot \vec{G} = 2\pi \cdot m$ ,  $m \in \mathbb{Z}$

$$= \frac{L}{V} \int d^3r' (\dots) \quad L: \text{Anzahl der Gitterplätze bzw. } \vec{p} \in Z \text{'en}$$

$$= \frac{1}{V_{\vec{p} \in Z}} \int_{\vec{p} \in Z} d^3r' e^{-i\vec{G}\vec{r}'} f(\vec{r}') \quad \checkmark$$

$\{ e^{i\vec{G}\vec{r}} \}$  : vollständiger, orthogonaler  
Funktionensatz auf dem Raum  
der gitterperiodischen Funktionen

Orthogonalität:

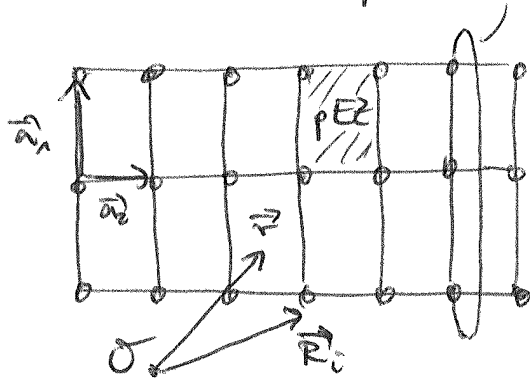
$$\int_{\vec{p} \in Z} d^3r e^{-i\vec{G}\vec{r}} e^{i\vec{G}'\vec{r}} = V_{\vec{p} \in Z} \cdot \delta_{\vec{G}\vec{G}'}$$

Vollständigkeit:

$$\sum_{\vec{G}} e^{i\vec{G}\vec{r}} e^{-i\vec{G}'\vec{r}} = V_{\vec{p} \in Z} \delta(\vec{r}-\vec{r}')$$

# direktes und reziprokes Gitter:

periodische RB

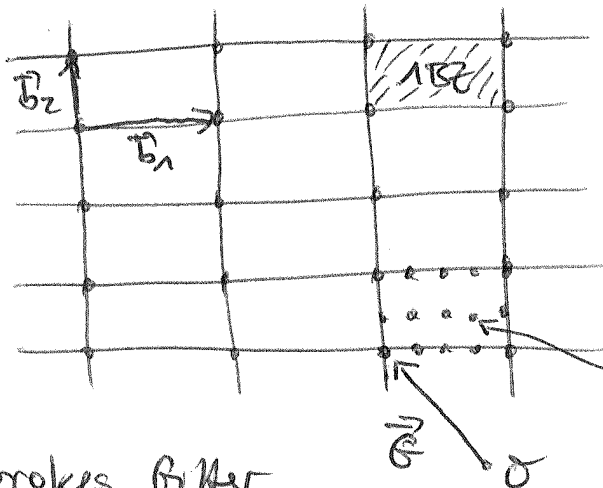


$$V = L \cdot V_{PEZ}$$

$V < \infty$ , aber groß

Kontinuierlicher Raum

direktes Gitter



unbeschränkte Ausdehnung

diskreter Raum

erlaubte  $\vec{k}$ -Werte

reziprokes Gitter

Anzahl der erlaubten  $\vec{k}$ -Punkte in der 1BZ

$$= \frac{V_{1BZ}}{\Delta^3 k} = \frac{V_{1BZ} \cdot V}{(2\pi)^3} = \frac{V_{1BZ} V_{PEZ} \cdot L}{(2\pi)^3} = L =$$

Anzahl primitiver Einheitszellen  $\mathcal{P}$

## 1.3 Elektronische Bandstruktur

$$H \psi(\vec{r}) = \varepsilon \psi(\vec{r}) \quad \text{mit} \quad H = \frac{\vec{p}^2}{2m} + V(\vec{r})$$

$$V(\vec{r} + \vec{R}_i) = V(\vec{r})$$

### 1.3.1 Bloch-Theorem

definiere den Translationsoperator  $T_i$

$$T_i \psi(\vec{r}) = \psi(\vec{r} + \vec{R}_i) \quad \text{für } i = 1, \dots, L$$

es gilt:

$$\begin{aligned} \psi(\vec{r} + \vec{R}_i) &= \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{k!} (\vec{R}_i \cdot \vec{\nabla})^k \psi(\vec{r}) \\ &= \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{k!} \left( \frac{i}{\hbar} \vec{R}_i \cdot \vec{p} \right)^k \psi(\vec{r}) \quad \vec{p} = -i\hbar \vec{\nabla} \\ &= e^{\frac{i}{\hbar} \vec{R}_i \cdot \vec{p}} \psi(\vec{r}) \end{aligned}$$

also

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

Eigenwerte von  $\vec{p}$ :  $\hbar \vec{k}$  mit  $\vec{k} \in \mathbb{R}^3 \cdot \frac{2\pi}{L}$

Eigenwerte von  $T_i$ :  $e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_i}$

es gilt:  $[T_0, T_{i0}] = 0$

$$\left( e^{\frac{i}{\hbar} \vec{R}_{i0} \cdot \vec{p}} e^{\frac{i}{\hbar} \vec{R}_{i0}' \cdot \vec{p}} = e^{\frac{i}{\hbar} (\vec{R}_{i0} + \vec{R}_{i0}') \cdot \vec{p}} = e^{\frac{i}{\hbar} \vec{R}_{i0} \cdot \vec{p}} e^{\frac{i}{\hbar} \vec{R}_{i0}' \cdot \vec{p}} \right)$$

es gilt  $[T_0, H] = 0$

$$\begin{aligned} (T_0 H \psi(\vec{r})) &= T_0 \frac{\vec{p}^2}{2m} \psi(\vec{r}) + T_0 V(\vec{r}) \psi(\vec{r}) \\ &= \frac{\vec{p}^2}{2m} T_0 \psi(\vec{r}) + V(\vec{r} + \vec{R}_{i0}) \psi(\vec{r} + \vec{R}_{i0}) \\ &= \left( \frac{\vec{p}^2}{2m} + V(\vec{r}) \right) T_0 \psi(\vec{r}) = H T_0 \psi(\vec{r}) \end{aligned}$$

$H, T_0$  ( $\forall i$ ) besitzen OVB gemeinsamer Eigenzustände

$$T_0 \psi_{R_i}(\vec{r}) = e^{i \vec{R}_i \cdot \vec{p}} \psi_{R_i}(\vec{r}) \quad \forall i=1, \dots, L$$

gemeinsame Eigenfunktionen aller  $T_i$

ein Unterraum zu jedem Eigenwert, zu festem  $\vec{k}$ :

$$H \psi_{R_m}(\vec{r}) = \epsilon_m(\vec{k}) \psi_{R_m}(\vec{r})$$

- Energieeigenzustände sind Eigenzustände von  $T_i$  ( $\forall i$ )
- Energieeigenzustände können durch  $\vec{k}$  charakterisiert werden
- beachte  $[\vec{p}, H] \neq 0$  ! (keine Impuls-EZ)

m: Bandindex

codifiziert Eigenwerte / -zustände zu festem  $\vec{k}$

$E_m(\vec{k})$ : Bandstruktur

---

Sei  $\psi_{\vec{k}m}(\vec{r})$  ein Energieeigenzustand

(und gleichzeitig Eigenzustand aller  $T_i$ 's zu  $\vec{k}$ )

definiere:

$$u_{\vec{k}m}(\vec{r}) = e^{-i\vec{k}\vec{r}} \psi_{\vec{k}m}(\vec{r})$$

Block-Funktion

es gilt:

$$u_m(\vec{r} + \vec{R}_0) = T_0 u_m(\vec{r}) = T_0 (e^{-i\vec{k}\vec{r}} \psi_{\vec{k}m}(\vec{r}))$$

$$= e^{-i\vec{k}(\vec{r} + \vec{R}_0)} \psi_{\vec{k}m}(\vec{r} + \vec{R}_0)$$

$$= e^{-i\vec{k}\vec{r}} e^{-i\vec{k}\vec{R}_0} T_0 \psi_{\vec{k}m}(\vec{r})$$

$$= e^{-i\vec{k}\vec{r}} \cancel{e^{-i\vec{k}\vec{R}_0}} \cancel{e^{i\vec{k}\vec{R}_0}} \psi_{\vec{k}m}(\vec{r})$$

$$= u_m(\vec{r})$$

$$\psi_{\vec{R}m}(\vec{r}) = e^{i\vec{R}\vec{r}} u_{\vec{R}m}(\vec{r}) \quad \text{mit}$$

$$u_{\vec{R}m}(\vec{r} + \vec{R}_i) = u_{\vec{R}m}(\vec{r}) \quad \forall i$$

Block-Theorem

### 1.3.2 Reduziertes Zonenschema

$\psi_{\vec{R}m}(\vec{r})$  :  $m$ -ter Eigenzustand von  $H$   
im Unterraum der Eigenzustände  
der  $T_i$  mit Eigenwerten  $e^{i\vec{R}\vec{R}_i}$

$$\psi_{\vec{R}+\vec{G}m}(\vec{r}) : \quad \sim \quad e^{i(\vec{R}+\vec{G})\vec{r}} = e^{i\vec{R}\vec{r}}$$

also:

$$\psi_{\vec{R}+\vec{G}m}(\vec{r}) = \psi_{\vec{R}m}(\vec{r})$$

$$E_m(\vec{R}+\vec{G}) = E_m(\vec{R})$$

$\forall$  reziproken Gittervektoren  $\vec{G}$

sei  $\vec{k}$  beliebig  $\rightarrow$  es gibt genau ein  $\vec{R}$

mit  $\vec{k} - \vec{R} \in \text{BZ}$

$\vec{R} \in \text{BZ}$  ist ausreichend, "reduziertes Zonenschema"

$$\sum_{\mathbb{R}} \sum_m \psi_{\mathbb{R}m}(\vec{r}) \psi_{\mathbb{R}'m'}^*(\vec{r}') = \delta(\vec{r}-\vec{r}')$$

$$\int d^3r \psi_{\mathbb{R}m}^*(\vec{r}) \psi_{\mathbb{R}'m'}(\vec{r}) = \delta_{\mathbb{R}\mathbb{R}'} \delta_{mm'}$$

$\mathbb{R}, \mathbb{R}' \in \mathbb{R}^3$

### 1.3.3 Schrödinger-Gleichung im Fourier-Raum

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}) \right) \psi_{\mathbb{R}m}(\vec{r}) = \epsilon_m(\mathbb{R}) \psi_{\mathbb{R}m}(\vec{r})$$

$V$  gitterperiodisch  $\rightarrow$

$$V(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} e^{i\vec{G}\vec{r}} V_{\vec{G}} \quad \left( V_{\vec{G}} = \frac{1}{V_{\text{PEZ}}} \int_{\text{PEZ}} d^3r e^{-i\vec{G}\vec{r}} V(\vec{r}) \right)$$

Eigenfunktionen:

$$\psi_{\mathbb{R}m}(\vec{r}) = e^{i\mathbb{R}\vec{r}} u_{\mathbb{R}m}(\vec{r}) \quad \text{mit } u_{\mathbb{R}m} \text{ gitterperiodisch}$$

$$u_{\mathbb{R}m}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} e^{-i\vec{G}\vec{r}} u_{\mathbb{R}m, \vec{G}}$$

$$(-: \text{Konvention}, u_{\mathbb{R}m, \vec{G}} = \frac{1}{V_{\text{PEZ}}} \int_{\text{PEZ}} d^3r e^{+i\vec{G}\vec{r}} u_{\mathbb{R}m}(\vec{r}))$$

jetzt gilt

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi_{\mathbb{R}m}(\vec{r}) &= -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \sum_{\vec{G}} e^{i(\mathbb{R}-\vec{G})\vec{r}} u_{\mathbb{R}m, \vec{G}} \\ &= \sum_{\vec{G}} e^{-i\vec{G}\vec{r}} \underbrace{e^{i\mathbb{R}\vec{r}} \frac{\hbar^2(\mathbb{R}-\vec{G})^2}{2m}}_{\text{}} u_{\mathbb{R}m, \vec{G}} \end{aligned}$$



und

$$V(\vec{r}) \psi_{E_m}(\vec{r}) = \sum_{\vec{r}'} e^{i\vec{k}' \cdot \vec{r}'} V_{\vec{r}'} \sum_{\vec{r}} e^{i(\vec{r}-\vec{r}') \cdot \vec{k}} \psi_{E_m}(\vec{r})$$

$$= \sum_{\vec{r}} \sum_{\vec{r}'} e^{i(\vec{r}-\vec{r}'+\vec{r}') \cdot \vec{k}} V_{\vec{r}'} \psi_{E_m}(\vec{r})$$

$$\uparrow \sum_{\vec{r}'} e^{i(\vec{r}-\vec{r}') \cdot \vec{k}} V_{\vec{r}'} \psi_{E_m}(\vec{r}+\vec{r}')$$

$\vec{r}' \rightarrow \vec{r}+\vec{r}'$

$$\uparrow \sum_{\vec{r}'} e^{i(\vec{r}-\vec{r}') \cdot \vec{k}} V_{\vec{r}-\vec{r}'} \psi_{E_m}(\vec{r})$$

$\vec{r}' \rightarrow \vec{r}'-\vec{r}$

$$= \sum_{\vec{r}'} e^{-i\vec{r}' \cdot \vec{k}} e^{i\vec{r} \cdot \vec{k}} \sum_{\vec{r}} V_{\vec{r}-\vec{r}'} \psi_{E_m}(\vec{r})$$

---

und

$$E_m(\vec{r}) \psi_{E_m}(\vec{r}) = \sum_{\vec{r}'} e^{-i\vec{r}' \cdot \vec{k}} e^{i\vec{r} \cdot \vec{k}} \underbrace{E_m(\vec{r}') \psi_{E_m}(\vec{r}')}$$

mit Vollständigkeit und Orthogonalität von  $\{e^{-i\vec{r}' \cdot \vec{k}}\}$   
folgt  $[\times e^{i\vec{r}' \cdot \vec{k}}, \int d\vec{r}', \dots]$ :

$$\frac{\hbar^2 (\vec{r}-\vec{r}')^2}{2m} \psi_{E_m}(\vec{r}) + \sum_{\vec{r}'} V_{\vec{r}-\vec{r}'} \psi_{E_m}(\vec{r}') = E_m(\vec{r}) \psi_{E_m}(\vec{r})$$

oder:

$$\sum_{\vec{r}'} \left[ \frac{\hbar^2 (\vec{r}-\vec{r}')^2}{2m} \delta_{\vec{r}\vec{r}'} + V_{\vec{r}-\vec{r}'} \right] \psi_{E_m}(\vec{r}') = E_m(\vec{r}) \psi_{E_m}(\vec{r})$$

Schrödinger-Gleichung im Fermi-Resonanzraum

$$\underline{H}(\vec{k}) \cdot \underline{u}_{\vec{k}m} = \varepsilon_m(\vec{k}) \underline{u}_{\vec{k}m} \quad \forall \vec{k}$$

reines algebraisches Eigenwertproblem mit

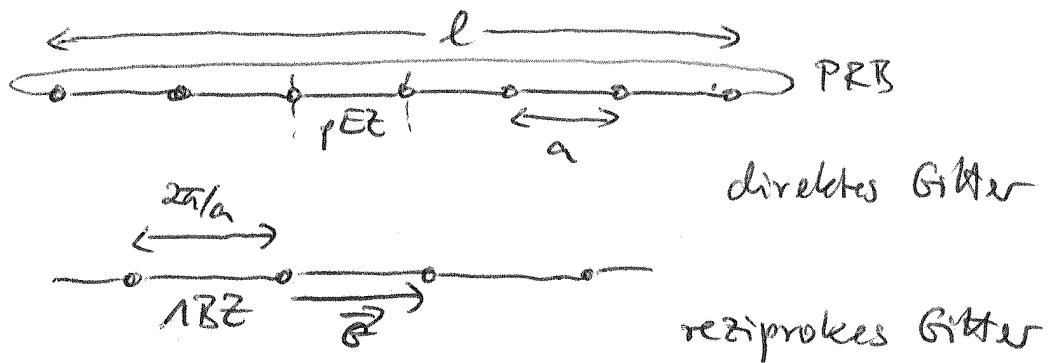
$$H_{\vec{k}\vec{k}'}(\vec{k}) = \frac{\hbar^2(\vec{k}-\vec{k}')^2}{2m} \delta_{\vec{k}\vec{k}'} + V_{\vec{k}-\vec{k}'}$$

### 1.3.4 Freie Bandstruktur

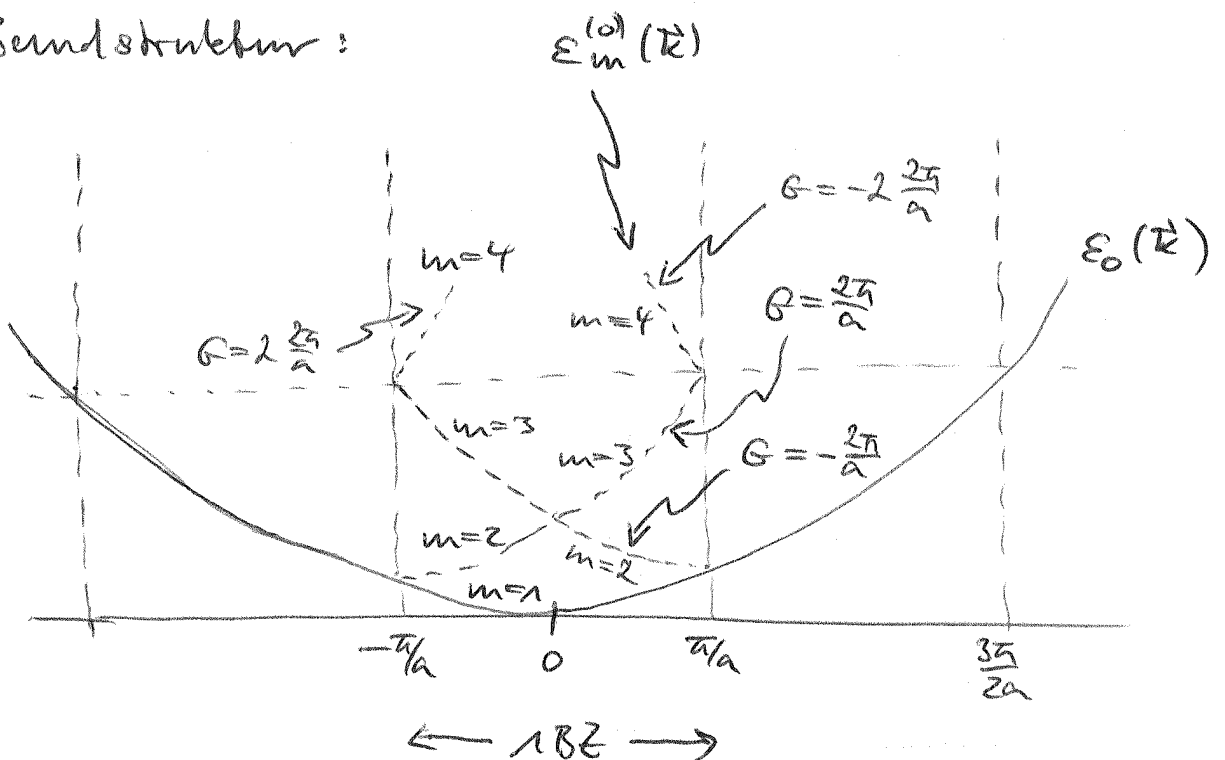
$$V(\vec{r}) \equiv 0, \text{ "Leergitter", } \varepsilon_0(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m}$$

Wier:  $\underline{H}(\vec{k})$  diagonal  $m \hat{=} \vec{k}$ ,  $\varepsilon_{\vec{k}}^{(0)}(\vec{k}) = \frac{\hbar^2(\vec{k}-\vec{k}')^2}{2m}$

D=1:



Bandstruktur:



# 1.3.5 Näherung fast freier Elektronen

$$V(\vec{r}) \equiv 0 \quad \checkmark$$

$V(\vec{r})$  klein  $\rightarrow$  Störungstheorie

allgemein:

$$H = H_0 + H_1$$

$$H |n\rangle = \varepsilon_n |n\rangle \quad (?)$$

$$H_0 |n^{(0)}\rangle = \varepsilon_n^{(0)} |n^{(0)}\rangle \quad (\checkmark)$$

es ist:

$$\varepsilon_n = \varepsilon_n^{(0)} + \langle n | H_1 | n \rangle^{(0)} + \sum_{n' \neq n} \frac{|\langle n | H_1 | n' \rangle^{(0)}|^2}{\varepsilon_n^{(0)} - \varepsilon_{n'}^{(0)}} + \mathcal{O}(H_1^3)$$

bei entartetem  $\varepsilon_n^{(0)}$ :

$$(H_0 |n, r\rangle = \varepsilon_n^{(0)} |n, r\rangle)$$

$$\varepsilon_{n\alpha} = \varepsilon_n^{(0)} + \varepsilon_{n\alpha}^{(1)} + \dots$$

mit:

$$\det \left( \langle n, r | H_1 | n, r' \rangle^{(0)} - \varepsilon_{n\alpha}^{(1)} \delta_{rr'} \right)_{rr'} \stackrel{!}{=} 0$$

wir:

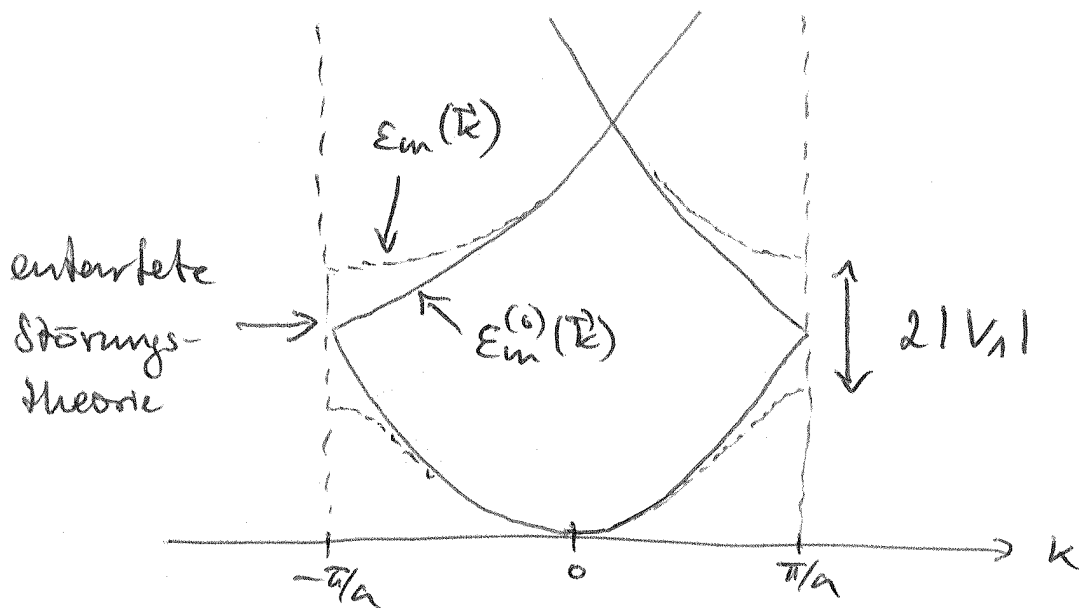
$$\varepsilon_m(\vec{k}) = \varepsilon_m^{(0)}(\vec{k}) + \sum_{\vec{k}'} \frac{u_{\vec{k}, \vec{k}'}^{(0)} \neq}{\varepsilon_{\vec{k}, \vec{k}'}^{(0)}} V_{\vec{k}-\vec{k}'} u_{\vec{k}, \vec{k}'}^{(0)}$$

$$+ \sum_{m' \neq m} \frac{\left| \sum_{\vec{k}, \vec{k}'} \frac{u_{\vec{k}, \vec{k}'}^{(0)} \neq}{\varepsilon_{\vec{k}, \vec{k}'}^{(0)}} V_{\vec{k}-\vec{k}'} u_{\vec{k}, \vec{k}'}^{(0)} \right|^2}{\varepsilon_m^{(0)}(\vec{k}) - \varepsilon_{m'}^{(0)}(\vec{k})} + \dots$$

$$= \underbrace{\epsilon_m^{(0)}(k)}_{u_{km}^{(0)} = \delta_{m,0}} + \underbrace{V_0}_{\text{const} = 0} + \sum_{m' \neq m} \frac{|V_{m-m'}|^2}{\epsilon_m^{(0)}(k) - \epsilon_{m'}^{(0)}(k)} + \dots$$

große Korrektur  $\sim \frac{V^2}{\Delta E}$   
am Bandenrand,  $\Delta E \rightarrow 0$

D=1



### 1.3.6 Methoden zur Berechnung der Bandstruktur

Schrödinger - Gleichung

$$H |\psi_{\mathbb{R}}\rangle = \epsilon(k) |\psi_{\mathbb{R}}\rangle$$

Bloch - Bedingung

$$T_c |\psi_{\mathbb{R}}\rangle = e^{i\mathbb{R}k} |\psi_{\mathbb{R}}\rangle$$

→ diskretes Spektrum  $\epsilon_m(k)$ ,  $|\psi_{km}^{(0)}\rangle$   
zu gegebenem  $\mathbb{R}$

Basis im System  $\mathcal{R}$  :  $\{ |R, n\rangle \}$

( jedes  $|R, n\rangle$  erfüllt die Bloch-Bedingung,  
Basis im gemeinsamen Eigenraum aller  $T_i$   
zu den Eigenwerten  $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_i}$  )

Entwickeln:

$$|\Psi_{\mathcal{R}}\rangle = \sum_n u_{\mathcal{R},n} |R, n\rangle$$

sonit

$$\sum_n u_{\mathcal{R},n} H |R, n\rangle = \varepsilon(\mathcal{R}) \sum_n u_{\mathcal{R},n} |R, n\rangle$$

$\times \langle R, n' |$

$$\sum_n u_{\mathcal{R},n} \langle R, n' | H |R, n\rangle = \varepsilon(\mathcal{R}) \sum_n u_{\mathcal{R},n} \langle R, n' | R, n\rangle$$

oder

$$\boxed{\underline{H}(\mathcal{R}) \cdot \underline{u}_{\mathcal{R}} = \varepsilon(\mathcal{R}) \underline{S}(\mathcal{R}) \underline{u}_{\mathcal{R}}}$$

generalisiertes Eigenwertproblem

Hamilton-Matrix

$$H_{nn'}(\mathcal{R}) = \langle R, n' | H |R, n\rangle$$

Überlapp-Matrix

$$S_{nn'}(\mathcal{R}) = \langle R, n' | R, n\rangle$$

$\underline{S}(\mathcal{R})$  diagonal nur für orthogonale Basis

## PW - Methode:

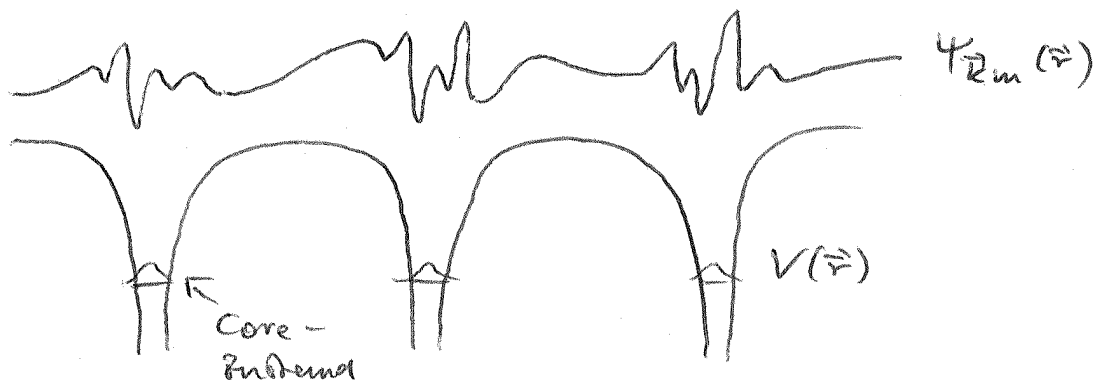
ebene - Wellen - Basis (ONB!)  $\{ | \vec{R}, n \rangle \}$

$$\langle \vec{r} | \vec{R}, n \rangle = \langle \vec{r} | \vec{R}, \vec{e} \rangle = \frac{1}{\sqrt{V_{\vec{R}\vec{e}}}} e^{i(\vec{R} + \vec{e}) \cdot \vec{r}}$$

Blochbedingung: ✓

Hamilton - Matrix

$$H_{\vec{e}\vec{e}'}(\vec{R}) = \frac{\hbar^2(\vec{R} - \vec{e})^2}{2m} \delta_{\vec{e}\vec{e}'} + V_{\vec{e} - \vec{e}'}$$



→ starke Oszillationen bei dem  $\vec{R}$ : im Bereich des Core-Potentials

(da die Eigenzustände zueinander orthogonal sein müssen bzw. da das Potential sehr stark variiert für  $\vec{r} \rightarrow \vec{R}$ :)

→ sehr viele ( $\sim 10^3 - 10^6$ ) Basiszustände für gute Resultate notwendig

### 1.3.7 LCAD - Methode

sei  $\{\psi_\alpha(\vec{r})\}$  eine atomare ONB

(Vollständigkeit, kontinuierlicher Bereich des Spektrums<sup>2)</sup>)

Bloch-Basis:  $\{|R, \alpha\rangle\}$

$$\langle \vec{r} | R, \alpha \rangle = \frac{1}{\sqrt{L}} \sum_i e^{i\vec{R}\vec{R}_i} \psi_\alpha(\vec{r} - \vec{R}_i)$$

Bloch-Bedingung

$$\langle \vec{r} + \vec{R}_j | R, \alpha \rangle = \frac{1}{\sqrt{L}} \sum_i e^{i\vec{R}\vec{R}_i} \psi_\alpha(\vec{r} + \vec{R}_j - \vec{R}_i)$$

$$\stackrel{\uparrow}{=} \frac{1}{\sqrt{L}} \sum_i e^{i\vec{R}(\vec{R}_i + \vec{R}_j)} \psi_\alpha(\vec{r} - \vec{R}_i)$$

$$\vec{R}_i \mapsto \vec{R}_i + \vec{R}_j$$

$$= e^{i\vec{R}\vec{R}_j} \langle \vec{r} | R, \alpha \rangle \quad \checkmark$$

Hamilton-Matrix:

$$H_{\alpha\alpha'}(\vec{R}) = \int d^3\vec{r} \langle R, \alpha | \vec{r} \rangle \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}) \right) \langle \vec{r} | R, \alpha' \rangle$$

$$= \int d^3\vec{r} \frac{1}{L} \sum_{i,i'} e^{-i\vec{R}\vec{R}_i} \psi_\alpha^*(\vec{r} - \vec{R}_i) (\dots) e^{i\vec{R}\vec{R}_{i'}} \psi_{\alpha'}(\vec{r} - \vec{R}_{i'})$$

$$\stackrel{\uparrow}{=} \frac{1}{L} \sum_{i,i'} e^{-i\vec{R}(\vec{R}_i - \vec{R}_{i'})} \int d^3\vec{r} \psi_\alpha^*(\vec{r} + \vec{R}_{i'} - \vec{R}_i) (\dots) \psi_{\alpha'}(\vec{r})$$

$$\vec{r} \mapsto \vec{r} + \vec{R}_{i'}$$

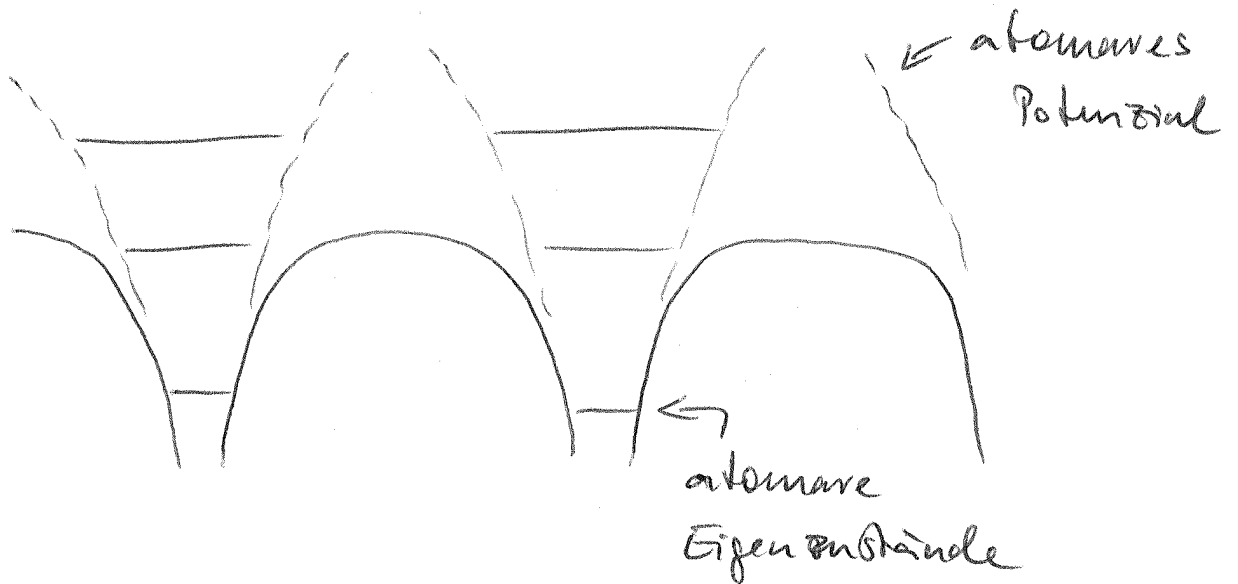
$$\begin{aligned} &= \sum_i e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_i} \int d^3r y_{\alpha}^k(\mathbf{r}-\mathbf{R}_i) \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right) y_{\alpha'}(\mathbf{r}) \\ &\quad \uparrow \qquad \qquad \qquad \uparrow \qquad \qquad \uparrow \\ &\mathbf{R}_i \mapsto \mathbf{R}_0 + \mathbf{R}_i' \end{aligned}$$

3-Zentren-Integrale

2-Zentren-Integrale

Überlapp-Matrix:

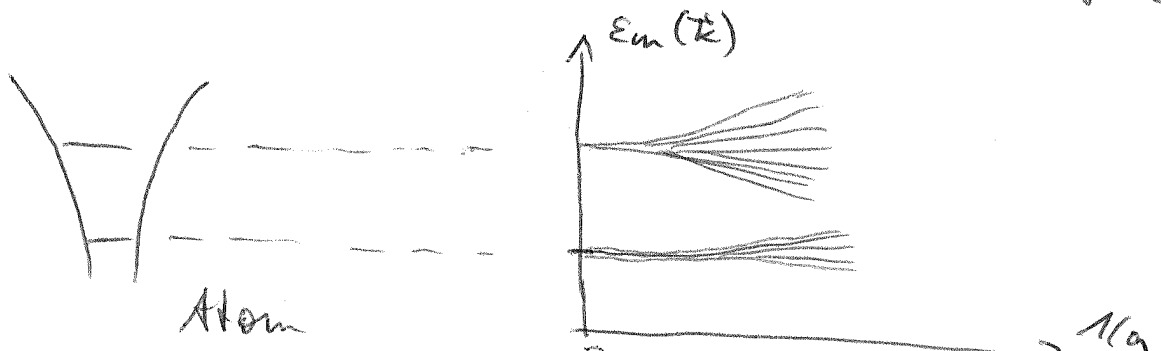
$$S_{\alpha\alpha'}(\mathbf{k}) = \sum_i e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_i} \int d^3r y_{\alpha}^k(\mathbf{r}-\mathbf{R}_0) y_{\alpha'}(\mathbf{r})$$



Linear-combination of atomic orbitals (LCAO)

Tight-Binding (TB)

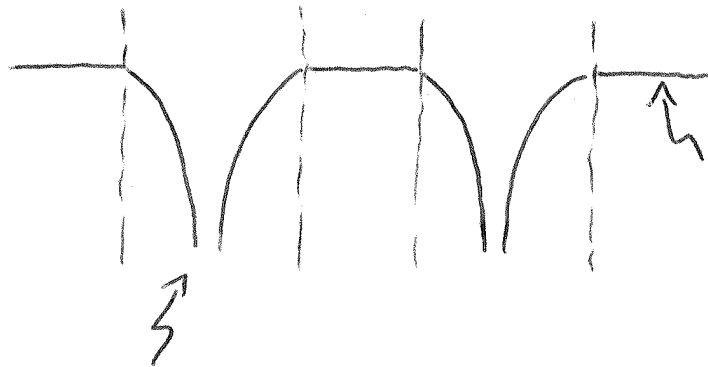
- gut für Bänder, die aus stark lokalisierten Orbitalen entstehen (d-Bänder von Übergangsmet.)





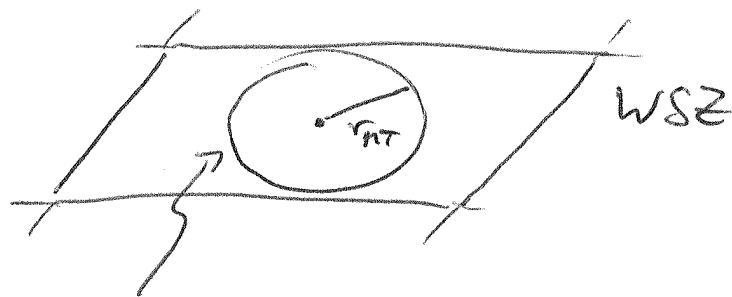
## 1.3.8 APW - Methode

### Muffin-Tin - Approximation



konstantes  
Potential  
im Interstitial

sphärisch-symmetrisches  
Potential im Core-Bereich



Muffin-Tin-Kugel, Radius  $r_{MT}$

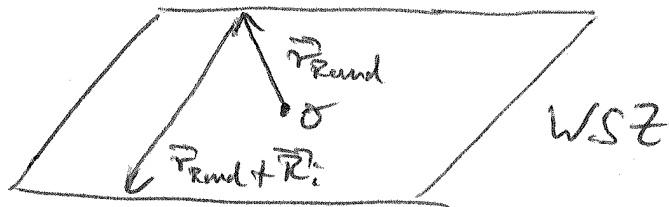
### Zellen-Methode:

Lösung der Schrödinger-Gleichung

$$H \psi_{\mathbf{R}}(\vec{r}) = \epsilon(\mathbf{R}) \psi_{\mathbf{R}}(\vec{r})$$

innerhalb einer WSZ mit (zur Bloch-Bedingung)  
äquivalenten RB

$$\psi_{\mathbf{R}}(\vec{r}_{\text{Rand}} + \vec{R}_i) = e^{i\mathbf{k} \cdot \vec{R}_i} \psi_{\mathbf{R}}(\vec{r}_{\text{Rand}})$$



beachte:

$$e^{i\vec{k}\vec{r}} \quad \text{für } \vec{r} \in \text{WSZ}, \quad r > r_{\text{HT}}$$

ist Lösung der Schrödingergleichung  
und erfüllt die RB !

APW (augmented plane wave):

$$\psi_{\vec{k}}^{(\text{APW})}(\vec{r}) = \begin{cases} e^{i\vec{k}\vec{r}} & r > r_{\text{HT}} \\ \text{Lsg. der Schr. Bly.} & r < r_{\text{HT}} \end{cases}$$

stetig bei  $r = r_{\text{HT}}$  !

Bloch-Bedingung per Konstruktion erfüllt

$$r < r_{\text{HT}} : \quad V(\vec{r}) = V(r)$$

Separationsansatz

$$\psi(\vec{r}) = \psi_{\text{ulm}}(\vec{r}) = R_{\text{ul}}(r) Y_{\text{ul}}(\vec{r}, \gamma)$$

wobei

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d}{dr} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right) + V(r) \right] R_{nl}(r) = E_{nl} R_{nl}(r)$$

für das atomare Problem ist zu fordern:

- $R_{nl}(r)$  beschränkt f.  $r \rightarrow 0$
  - $R_{nl}(r) \rightarrow 0$  für  $r \rightarrow \infty$
  - $\int_0^{\infty} dr r^2 |R_{nl}(r)|^2 = 4\pi = 1$
- } → diskretes Spektrum (DGL 2. Ordnung!)

hier zunächst nur:

- $R_{nl}(r)$  beschränkt für  $r \rightarrow 0$

somit  $\exists$  eine reguläre Lösung  $\forall E \forall l$   
der radialen DGL

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d}{dr} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right) + V(r) \right] R_l(r, E) = E R_l(r, E)$$

(eindeutig bei zusätzlicher Normierungsbedingung)

allg. reguläre Lsg. für  $r < r_{\text{HT}}$  zu gegebenem  $E = E(\mathbb{Z})$

$$\psi_{\mathbb{Z}}(\vec{r}, E(\mathbb{Z})) = \sum_{l, m} a_{lm}(\mathbb{Z}) R_l(r, E(\mathbb{Z})) Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$$



freie Koeffizienten

Stetigkeit in der WSE  $\rightarrow$

Stetigkeit für  $r = r_{NT}$

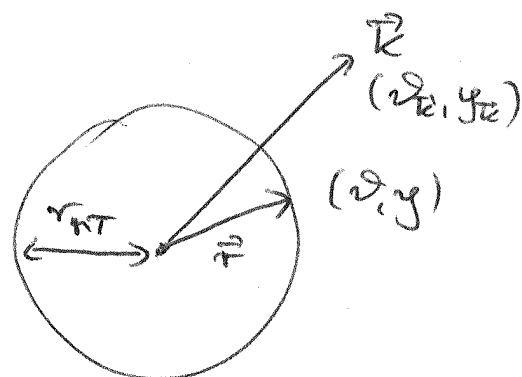
$$\sum_{l,m} a_{lm}(k) \operatorname{Re}(r_{NT}, \epsilon(k)) Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$$

$$\left. e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \right|_{r_{NT}}$$

$$\stackrel{!}{=} 4\pi \sum_{l,m} i^l j_l(kr_{NT}) Y_{lm}^*(\vartheta_{\mathbf{k}}, \varphi_{\mathbf{k}}) Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$$



sphärische  
Bessel-Funktionen



Koeffizientenvergleich:

(Orthogonalität der Kugelharmonischen!)

$$a_{lm}(k) = 4\pi i^l Y_{lm}^*(\vartheta_{\mathbf{k}}, \varphi_{\mathbf{k}}) \frac{j_l(kr_{NT})}{\operatorname{Re}(r_{NT}, \epsilon(k))}$$

somit ist  $y_{\mathbf{r}}^{(APW)}(\mathbf{r}, \epsilon(k))$

- konstruierbar
- Lösung der S.Gl. zu  $\epsilon(k)$  bzw. zu  $\frac{\hbar^2 k^2}{2m}$
- regulär für  $r \rightarrow 0$
- stetig in der WSE
- erfüllt die Bloch-Bedingung

verbleibende Probleme:

1) stetige Differenzierbarkeit bei  $r = r_{HT}$

2) keine Lösung der Schr.-Glg. falls  $\epsilon(\mathbb{E}) \neq \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$

aber: APW's zu  $\mathbb{R} + \mathbb{G}$  bilden eine vollständige Basis (da  $e^{i(\mathbb{R} + \mathbb{P})z}$  im Integral)

also:

$$\psi_{\mathbb{R}}(\mathbb{r}) = \sum_{\mathbb{G}} u_{\mathbb{R}, \mathbb{G}} \psi_{\mathbb{R} + \mathbb{G}}^{(APW)}(\mathbb{r}, \epsilon(\mathbb{E}))$$

somit

$$\underline{H}(\mathbb{R}, \epsilon(\mathbb{E})) \cdot \underline{u}_{\mathbb{R}} = \epsilon(\mathbb{E}) \underline{S}(\mathbb{R}, \epsilon(\mathbb{E})) \cdot \underline{u}_{\mathbb{R}}$$

- komplizierte Ausdrücke für  $H$  und  $S$
- verallgemeinertes Eigenwertproblem mit energieabhängigen Matrizen  $H$  und  $S$

$$\det(\underline{H}(\mathbb{E}) - \epsilon \underline{S}(\mathbb{E})) \stackrel{!}{=} 0 \quad \text{numerisch nicht effizient lösbar}$$

→ "lokalisierte" Verfahren (LAPW)

→ Kuffner-Tün-Approximation aufgeben:

$$V(\mathbb{r}) = \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$$

"full potential"-Methoden (FLAPW)

Siehe z.B. [www.wien2k.at](http://www.wien2k.at), [ebert.cup.uni-muenchen.de](http://ebert.cup.uni-muenchen.de)  
[www.fkf.mpg.de/~andreas](http://www.fkf.mpg.de/~andreas)