

Aufgabe 9.1 Bandstruktur in Hartree-Fock Näherung

Ein Festkörper wird in der QM durch ein Vielteilchenproblem mit Hamiltonoperator

$$H = T_e + T_k + V_{ee} + V_{ek} + V_{kk} \quad (1)$$

beschrieben (wobei V das Coulombpotential und T die kinetische Energie bezeichnet; 'e' und 'k' stehen für Elektronen bzw. Kerne). Wie für die Behandlung der Moleküle wird auch hier die Born-Oppenheimer-Approximation verwendet. Dies führt auf das Elektronen-Problem beschrieben durch den Hamiltonoperator

$$H = T_e + V_{ee} + V_{ek} \quad (2)$$

(T_k wird vernachlässigt und V_{kk} erzeugt für das e^- -Problem nur eine konstante Energieverschiebung, weil die Gitterpositionen der Kerne in diesem ersten Schritt als fix angenommen werden). Im Formalismus der zweiten Quantisierung ist die Hartree-Fock-Näherung eine übliche Approximation. In der zweit-quantisierten Sprache erzeugt nämlich die Minimierung von

$$\langle \dots n_i \dots | H | \dots n_i \dots \rangle \quad (3)$$

bzgl. der mit den Besetzungszahlen n_i assoziierten Einteilchenfunktionen ϕ_i die HF-Näherung. Ist dies immer eine gute Approximation? Als Beispiel wollen wir die Elektronenstruktur für Natrium untersuchen, wobei wir das Jellium-Modell benutzen, bei dem das Ionengitter als eine homogene Ladung der Dichte n betrachtet wird.

- Berechne die Fermienergie in der Approximation freier Elektronen ($n_{\text{Na}} = 2.65 \cdot 10^{22} / \text{cm}^3$) und vergleiche das Resultat mit dem experimentellen Ergebnis ($\varepsilon_{\text{exp}} \approx 3.2 \text{eV}$).
- Löse die Hartree-Gleichung und bestimme die neue Fermienergie $\varepsilon_{\text{Hartree}}$.

Damit haben wir verstanden, dass die freien Wellen eine gute Approximation für Band-Elektronen im Natrium sind. Jetzt versuchen wir, unser Ergebnis zu verbessern, indem wir die Hartree-Fock-Approximation benutzen.

- Verifiziere, dass die Einteilchen-Wellenfunktionen $\phi_i(\vec{r}) := e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}}$ die HF-Gleichungen lösen.
- Bestimme die Einteilchenenergien $\varepsilon_{\text{HF}}(k)$ und zeichne die Dispersion in HF-Approximation.
- Ist die HF-Approximation eine gute Näherung, um die Fermienergie zu bestimmen? Wie lässt sich diese Situation erklären und verbessern?