Serie 4: Wigner–Seitz Methode

Abgabe: 23. November, 2005

Einer der spektakulären frühen Erfolge der Quantenmechanik war die Berechnung der Gitterkonstante, der Kohäsionsenergie und der Kompressibilität von metallischem Natrium durch E. Wigner und F. Seitz (Phys. Rev. **43**, 804 (1933), "On the Constitution of Metallic Sodium"). Ihre Idee bestand darin, die Brillouin-Zelle des bcc-Gitters als sphärisch zu approximieren, sodass der Grundzustand in ihrem Modell aus $3s$-Wellenfunktionen besteht, deren Ableitung am Rand der (sphärischen) Brillouin-Zelle verschwindet.

Aufgabe 4.1 Wellenfunktionen im Leitungsband

Sei $\psi_\Gamma(\mathbf{r})$ die (periodische) Wellenfunktion des $3s$-ähnlichen Elektrons am Γ-Punkt des Leitungsbands, wobei die Wellenfunktion normiert sei, d.h. $\langle\psi_\Gamma|\psi_\Gamma\rangle = 1$. Wir wollen annehmen, dass die Wellenfunktionen der Elektronen im Leitungsband beschrieben werden durch $\psi_\mathbf{k}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{kr}}\psi_\Gamma(\mathbf{r})$. Zeige, dass die Wellenfunktionen für verschiedene $\mathbf{k}$ orthogonal sind, $\langle\psi_\mathbf{k}|\psi_\mathbf{q}\rangle = \delta_{\mathbf{k},\mathbf{q}}$.
Zeige ebenfalls, dass die Energie des Zustandes $|\psi_\mathbf{k}\rangle$ durch

$$\langle\psi_\mathbf{k}|H|\psi_\mathbf{k}\rangle = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + E_\Gamma(r_s), \tag{1}$$

gegeben ist, wobei E_Γ die Energie am Γ-Punkt ist. Zeige, dass die mittlere Energie eines Elektrons im Fermi-See (im besetzten Teil des Leitungsbands) durch

$$E(r_s) = \frac{9\pi}{10}\left(\frac{3}{2\pi}\right)^{1/3}\frac{1}{r_s^2} + E_\Gamma(r_s) \tag{2}$$

gegeben ist. Das Volumen pro Natrium-Atom sei $(4\pi/3)\,{r_s}^3$. In der obigen Formel messen wir die Längen in Bohrradien ($a_B = \hbar^2/(me^2)$) und die Energie in Rydberg ($Ry = e^2/(2a_B)$).

Aufgabe 4.2 Form der $3s$-Funktionen und Energien

Das Na Atom hat ein einziges Valenzelektron und ist deshalb wasserstoffähnlich, d.h. die Zustände des Valenzelektrons können aus einem effektiven Potential berechnet werden. Das effektive Potential ist das durch die Kernelektronen abgeschirmte Coulombpotential des Atomkerns.
Skizziere die radiale $3s$-Wellenfunktion für ein freies Atom und für ein Atom in der (sphärisch approximierten) Wigner–Seitz-Einheitszelle. Die Randbedingung für die radiale Wigner–Seitz Wellenfunktion ist das Verschwinden der Ableitung bei r_s. Sollten wir die $3s$ Wellenfunktion mit Wigner–Seitz-Randbedingung tendenziell bei höherer oder tieferer Energie erwarten als die freie $3s$ Wellenfunktion?

Aufgabe 4.3 Differentialgleichung

Zeige, dass mit $\psi_\Gamma(r) = f(r)/r$ die Schrödingergleichung in der Form

$$f''(x) - [V(x) - \epsilon]\, f(x) = 0 \tag{3}$$

geschrieben werden kann. Zeige, dass die Randbedingungen die folgenden sind: $f(0) = 0$ und $f'(r_s) = f(r_s)/r_s$.

Aufgabe 4.4 Numerische Lösung mit Hilfe eines Pseudopotentials

Wir werden nun MATHEMATICA benutzen, um die Differentialgleichung (3) zu lösen. Ein entsprechendes MATHEMATICA-Programm findet ihr auf

`http://www.itp.phys.ethz.ch/lectures/FKP2`

Das abgeschirmte Potential des Natriumkerns, welches schon von Wigner und Seitz verwendet wurde und welches aus spektralen Daten des Natriums abgeleitet wurde, wollen wir (gleich in der Syntax von MATHEMATICA) angeben.

```
V[x_]:=-2Q[x]/x^2
Q[x_]:=               11      x          /; (0.00 <= x < 0.01)
Q[x_]:=-26.4    x^2 + 11.53   x - 0.00264 /; (0.01 <= x < 0.15)
Q[x_]:= -2.84   x^2 +  4.46   x + 0.5275  /; (0.15 <= x < 1.00)
Q[x_]:=  1.508  x^2 -  4.236  x + 4.876   /; (1.00 <= x < 1.55)
Q[x_]:=  0.1196 x^2 +  0.2072 x + 1.319   /; (1.55 <= x < 3.30)
Q[x_]:=  0.0005 x^2 +  0.9933 x + 0.0222  /; (3.30 <= x < 6.74)
Q[x_]:=                       x           /; (6.74 <= x < Infinity)
```

Dieses Potential ist stetig differenzierbar und hat die richtige Asymptotik für $r \to \infty$ und für $r \to 0$ (Warum?).

Lade das MATHEMATICA-Programm herunter, lasse es laufen und versuche es zu verstehen. Es ist natürlich nicht verboten, selbst ein eigenes (besseres) Programm zu schreiben.

Aufgabe 4.5 Gitterkonstante, Kohäsionsenergie und Kompressibilität

Benutze das MATHEMATICA-Programm um die Gitterkonstante $a = (8\pi/3)^{1/3} r_s$, die Kohäsionsenergie λ und die Kompressibilität κ zu berechnen. Die Kohäsionsenergie λ des Natriumkristalls ist definiert als die Differenz zwischen der Energie $E(r_s)$ und der Energie des freien Ions. Zeige, dass die Kompressibilität durch

$$\kappa^{-1} = \frac{E''(r_s)}{12\pi r_s}$$

gegeben ist. Vergleiche die Resultate mit den experimentellen Werten $a = 4.23$ Å, $\lambda = 26.9$ kcal/mol und $\kappa = 1.67 \times 10^{-11}$ c.g.s..

Aufgabe 4.6 Elektron-Elektron Wechselwirkung

Die Wigner–Seitz Methode ist erstaunlich erfolgreich, obwohl sie im wesentlichen unabhängige Elektronen beschreibt. Überlege, warum die Elektron-Elektron Wechselwirkung, die in dieser Methode nur rudimentär behandelt wird, keinen grsseren Einfluss hat.