

effektives Hamiltonian f. elektronische Struktur im Ionenpotential

$$\underline{H}_{el} = \sum_{uu'} h_{uu'} a_{u'}^\dagger a_u + \sum_{u_1 u_2 u_3 u_4} V_{u_1 u_2 u_3 u_4} a_{u_1}^\dagger a_{u_2}^\dagger a_{u_4} a_{u_3}$$

↑
↑
↑

kinetische Energie
 Ionenpotential
 Coulomb-WW
zw. Elektronen
Vielteilchen-
problem

$$(u, u_s) \rightarrow u$$

2QZ zusammengefaßt

Kann man das VTP auf ein Einteilchenproblem abbilden?

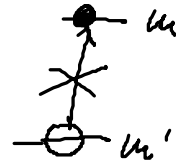
Dichtefunktionaltheorie → Herr Scherz

hier uns "billigste" Näherung

Hartree-Fock Näherung für den \underline{H}_{el} , siehe ÜA.

$$\underline{H}_{el}^{HF} = \sum_{uu'} h_{uu'} a_{u'}^\dagger a_u + \sum_{\substack{uu \\ u'u'}} (V_{u'u'uu'} - \underbrace{V_{uu'u'u'}}_{\Gamma}) a_{u'}^\dagger a_u^\dagger a_u a_{u'}$$

= effektive Einfeldhamiltonian



Erregung und Kräfte

$m \neq m' \hat{=} \text{Übergänge durch externe Felder}$

gibt Grundzustand dem externen Felder

$$\langle a_m^\dagger a_{m'} \rangle = \delta_{mm'} \delta_{S_m' S_m} \underbrace{\langle a_{m S_m}^\dagger a_{m S_m} \rangle}_{\text{Besetzungszahl der EL}}$$

im Zustand m, S_m
 $\hat{=} \text{Fermifunktion } f_{m S_m}$

Matrixelemente aufschreiben

$$\underline{H}_{el} = \sum_{\substack{m m' \\ S_m S_m'}} a_{m' S_m'}^\dagger a_{m S_m} \int d^3 r \varphi_{m'}^*(r) \left\{ \begin{array}{l} n(r) \text{ -- EL-Dichte} \\ *1 \end{array} \right.$$

$$\delta_{S_m S_m'} \left(-\frac{\hbar^2 \Delta}{2m} + V_G(r) + \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0} \int d^3 r' \frac{\sum_{m S_m} |\varphi_{m'}(r')|^2 \rho_{S_m}}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \right) \varphi_m(r) =$$

$$H' \varphi_m = E_m \varphi_m(r) ?$$

$$- \delta_{S_m S_m'} \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0} \int d^3 r' \frac{\sum_m \varphi_m(r') \varphi_m(r)}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \varphi_m(r')$$

Austauschterm, hat nicht Schwächere Struktur

*1 $\hat{=} \text{klassisch WW wie ED}$

$$\underline{H}_{el}^{HF} = \sum_{u, u', s_u} a_{u' s_u}^+ a_{u s_u} \int d^3 r \varphi_{u'}(\vec{r}) \underline{H}_{el}(\vec{r}, \vec{p}) \varphi_u(\vec{r})$$

geht f. alle Terme der 1. Zeile nicht für die 2. Zeile,
man macht es trotzdem weiterempfehle

$$\underline{H}_{el} = -\frac{\hbar^2 \Delta}{2m} + V_a(\vec{r}) + \underbrace{V_H(\vec{r})}_{\substack{\text{klassisch Potential} \\ \text{"Hartree-Term"}}} + V_{exc}(\vec{r})$$

$V_{exc}(\vec{r})$ wird eingeführt um den Austauschterm
analog zum Hartree-Term zu behandeln

(um einen Schrödingergl.

$$\underline{H}_{el} \varphi_u = \epsilon_u \varphi_u \text{ zu erhalten})$$

V_{exc} wurde für homogenes EL-Gas schon berechnet (dort der Austauschterm)

$$V_{exc}(\vec{r}) \rightarrow \langle V_{exc}(\vec{r}) \rangle = -\frac{\epsilon_{Ryd} N}{r_s} 0,91 = 3 \cdot VL$$

$$= -\frac{3e^2}{16\pi\epsilon_0} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} n_0^{4/3} V$$

Elektronendichte Volumen

$$= -\frac{3e^2}{16\sqrt{\pi}\epsilon_0} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \int d^3r u(r)$$

Näherung: Elektronen dichte die in der Rechnung zur Metallbindung konstant war wird jetzt als $u_0 \rightarrow u(r)$ räumlich variierend zugelassen

in der Lagrange dichte taucht dann

$$L \rightarrow L - \frac{3}{16\sqrt{\pi}\epsilon_0} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \left(\psi^*(r,t) \psi(r,t)\right)^{4/3}$$

in der Schrödingergleichung taucht dann

$$\frac{\partial L}{\partial \psi^*} \rightarrow \frac{\partial L}{\partial \psi^*} - \underbrace{\frac{e^2}{4\sqrt{\pi}\epsilon_0} \left(\frac{3}{\pi} u(r,t)\right)^{1/3}}_{V_{ec}(\vec{r})} \psi(r)$$

Man erhält also eine Gleichung für die ψ_n
wobei man nun mit a_n^\dagger quantisiert hat

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V_G(r) + V_H(r) + V_{ec}(r) \right) \psi_n(r) = \epsilon_n \psi_n(r)$$

$$V_G^{\text{eff}}(\vec{r}) \rightarrow V_G(\vec{r})$$

Diese Gleichung bestimmt die Einteilchenenergien E_n eines Elektrons mit φ_n im Potential (Gitterionen, direkte (klass.) WW des Elektrons und Austauscheffekte)

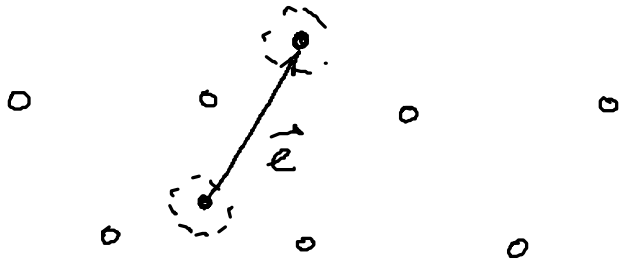
↳ kann verbessert werden durch Korrelationssterke

2. Elektron in gitterperiodische Potentiale

Ziel: $\varphi_n(\vec{r})$ zu berechnen um später em. Felder anzulegen, bzw. Elektron-Phonon WW zu berechnen (z.B. Leitfähigkeit)

Annahme: Gitterionen sind starr, ideales Festkörper als Kristall mit streng periodischer Anordnung der Ionen:
 $V_G(\vec{r})$ trägt diese Periodizität

○ ○ ○ f. periodische Verschieb. $\vec{\ell}$



darf sich Physik nicht

ändern

$\hat{=}$ dieselbe Umgebung

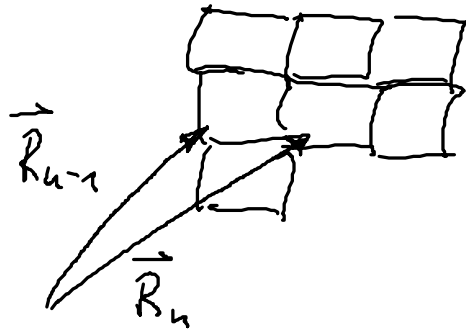
$$V(\vec{r}) = V_0(\vec{r} + \vec{l})$$

Begriffe: ideale Kristall: periodische Anordnungsweise
von identischen Bausteinen (nicht l.i.a.)

Elementarzelle

(die kleinste El-Zelle $\hat{=}$ „primitive“ El-Zelle)

Gittervektore: zeigen auf die n -te El-Zelle



$$u = (u_x, u_y, u_z)$$

$$(u_1, u_2, u_3)$$

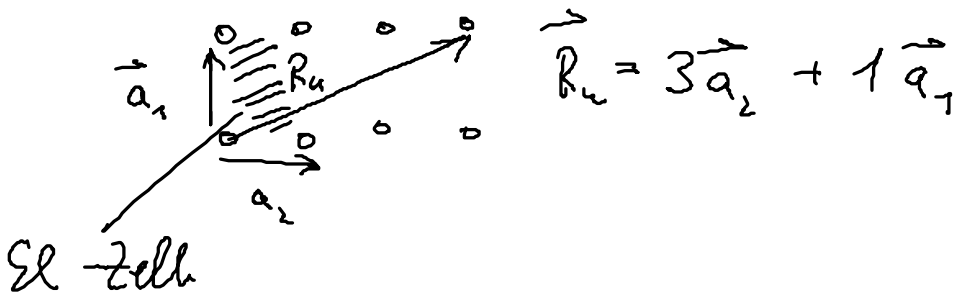
f. 3d

dadurch wird ein Kristallgitter definiert

$\{\vec{R}_n\} =$ kann durch Basisvektoren aufgespannt werden

$$\vec{R}_n = \sum_i^3 u_i \vec{a}_i, \quad \vec{a}_i \text{ spannen die El-Zelle auf}$$

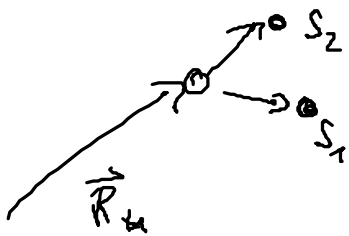
o o o o



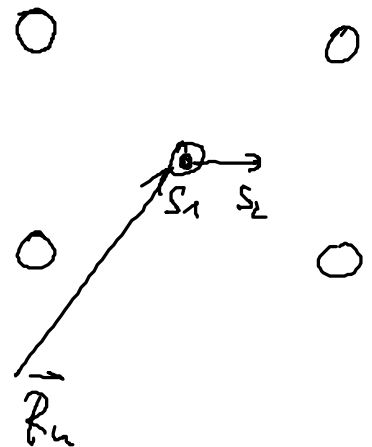
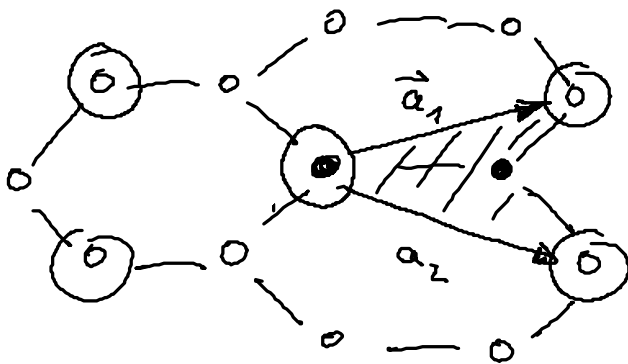
es liegen im allgemeinen mehrere Ionen in einer
 El-Zelle vor, so ehvor nennt man gitter mit Basis

lone position: $\vec{R}_{us} = \vec{R}_n + \delta \vec{R}_{us}$

5-te Ion in der unteren Zelle



einfaches Beispiel Graphen Schicht von C-Atomen (○)



2.1. Bloch Theorem

T sei ein Translationsoperator mit Eigenschaft

$$T F(\vec{r}) = F(\vec{r} + \vec{e})$$

$$T H_{el}(\vec{r}, \vec{p}) = H_{el}(\vec{r} + \vec{e}, \vec{p}) \stackrel{\uparrow}{=} H_{el}(\vec{r}, \vec{p})$$

p invariant gegen $\rightarrow \vec{e}$, $V_G(\vec{r}) = V_G(\vec{r} + \vec{e})$
denn es ist eine Ableitung

$$\underline{\underline{T(H_{el}(\vec{r}) \varphi(\vec{r})) = H_{el}(\vec{r} + \vec{e}) \varphi(\vec{r} + \vec{e}) = H_{el}(\vec{r}) T \varphi(\vec{r})}} \underline{\underline{}}$$

$$\underbrace{[T, H_{el}] \varphi(\vec{r}) = 0}$$

$= 0 \rightarrow T$ und H_{el} haben dieselbe Eigenfunktion

Eigenwertproblem für T :

$$T \varphi(\vec{r}) = \lambda \varphi(\vec{r}), \text{ Definition von } T:$$

$$\varphi(\vec{r} + \vec{e}) = \lambda \varphi(\vec{r})$$

$$\underline{|\varphi(\vec{r} + \vec{e})|^2 = |\lambda|^2 |\varphi(\vec{r})|^2}$$

physikal. Eigenschaften dürfen sich bei Gittertranslation um \vec{e} nicht ändern, insbesondere nicht die Aufenthaltswahrscheinlichkeit

$$\rightarrow |\lambda|^2 = 1 \rightarrow \lambda = e^{i f(\vec{e})}$$

↑
Phase von \vec{e}

Grenzfall freies Elektron soll in der Wahl von λ erhalten sein ($e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$)

$$\lambda = e^{i\vec{k}\cdot\vec{e}}$$

$$\boxed{\varphi(\vec{r} + \vec{e}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{e}} \varphi(\vec{r})} \quad \text{Felix Bloch}$$

durch die Änderung von $\vec{r} \rightarrow \vec{r} + \vec{e}$ wird eine

Phase aufgesammelt. (manchmal „Bloch Theorem“)

Bemerkung:

a) man setzt $\varphi(\vec{r})$ an als $\varphi(\vec{r}) = \frac{e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}}{\sqrt{V}} u_{\vec{k}}(\vec{r})$

$e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$ „simuliert“ freie Elektronen,

das Gitter steckt in der $u_{\vec{k}}(\vec{r})$

$$\varphi(\vec{r} + \vec{e}) = \frac{e^{i\vec{k}(\vec{r} + \vec{e})}}{\sqrt{V}} u_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{e}) = \frac{e^{i\vec{k}\cdot\vec{e}}}{\sqrt{V}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{\vec{k}}(\vec{r})$$

$$\rightarrow u_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{e}) = u_{\vec{k}}(\vec{r})$$

$u_{\vec{k}}$ beinhaltet die Gittersymmetrie,

ist eine gitterperiodische Funktion

Bloch'sche Theorem

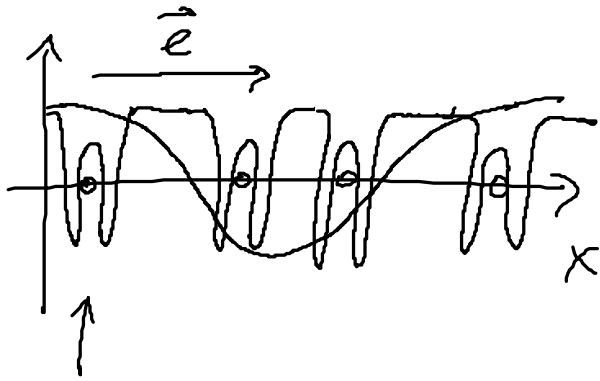
Die Eigenfunktionen in einem ∞ ausgedehnten periodisch Gitterpotential haben die Form von

eben Wellen die gitterperiodisch moduliert sind:

$$\varphi_k(\vec{r}) = u_k(\vec{r}) \frac{e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}}{\sqrt{V}}$$

↑
Quantenzahl

$u_k(x)$



$\text{Re}(e^{ikx})$

↑
besonders
stark an

beginnt moduliert

— Produkt $\cos(kx) \cdot u_k(x)$

