

effektives Hamiltonian f. elektronische Struktur im Ionpotential

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

↑
↑
↑

kritisch Energie
 Ionpotential
 Coulomb-WW
zw. Elektronen
Vielteilchen-
problem

$(u, u_3) \rightarrow u$
2QZ zusammengefaßt

Kann man das VTP auf ein Einteilchenproblem abbilden?

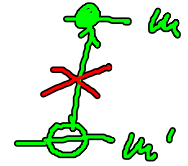
Dichtefunktionaltheorie → Herr Schenz

hier nur „billigste“ Näherung

Hartree-Fock Näherung für das \underline{H}_{el} , siehe Lit.

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

= effektive Einfeldhamiltonian



Energie und Kräftig.

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

gibt Grundzustand ohne externe Felder

$$\langle a_u^\dagger a_{u'} \rangle = \sum_{S_{u u'}} \delta_{S_{u u'}} S_u \underbrace{\langle a_{u S_u}^\dagger a_{u S_u} \rangle}$$

Berechnungszahl der EL
im Zustand u, S_u
 $\hat{=} \text{Fermifunktion } f_{u S_u}$

Matrixelemente aufschreiben

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

$$\delta_{S_u S_u'} \left(-\frac{\hbar^2 \Delta}{2m} + V_G(r) + \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0} \int d^3 r' \frac{\sum_{u S_u} |\varphi_{u'}(r')|^2 f_{u S_u}}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \right) \varphi_u(r)$$

$H' \varphi_u = E_u \varphi_u(r) ?$

$$- \delta_{S_u S_u'} \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0} \int d^3 r' \frac{\sum_u \varphi_u(r') \varphi_u(r)}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \varphi_u(r')$$

Austauschterm, hat nicht Schwächere Platte

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

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

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

$$H_{el} = -\frac{\hbar^2 \Delta}{2m} + V_a(\vec{r}) + \underset{\substack{\uparrow \\ \text{klassisch Potential} \\ \text{"Hartree-Term"}}}{V_H(\vec{r})} + V_{ec}(\vec{r})$$

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

(um eine Schrödingergl.

$$H_{el} \varphi_u = \epsilon_u \varphi_u \text{ zu erhalten})$$

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

$$V_{ec}(\vec{r}) \rightarrow \langle V_{ec}(\vec{r}) \rangle = -\frac{\epsilon_{2yd} N}{r_s} 0,91 = 3 \cdot V_L$$

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

\uparrow \downarrow
Elektronendichte Volumen

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

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

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

in der Schrödingergleichung taucht dann

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

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

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

$$V_G^{\#}(\vec{r}) \rightarrow V_G(\vec{r})$$

Diese Gleichung bestimmt die Ein-Elektron-Energien E_n ein Elektron mit φ_n im Potential (gitterion, direkte (klass.) WW des Elektrons und Austauscheffekte)

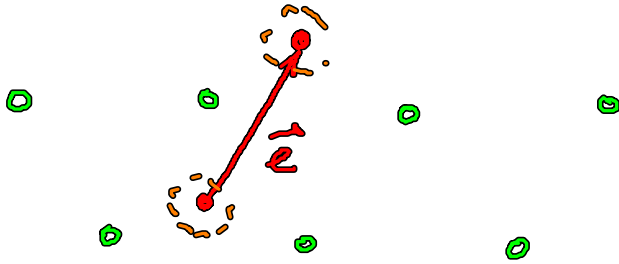
← kann übersert werden durch Korrelationssterms

2. Elektron in gitterperiodische Potential

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, ideale 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

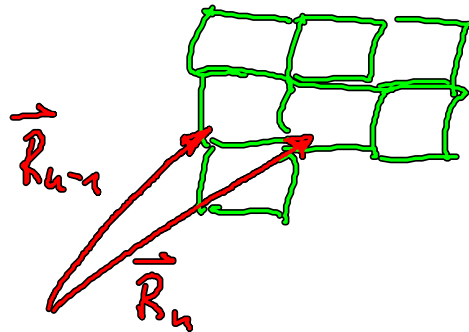
$\circ \hat{=}$ dieselbe Umgebung

$$V_G(\vec{r}) = V_a(\vec{r} + \vec{r})$$

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

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

Gittervektoren: zeigen auf die n -te El-Zelle



$$u = (u_x, u_y, u_z) \\ (u_1, u_2, u_3)$$

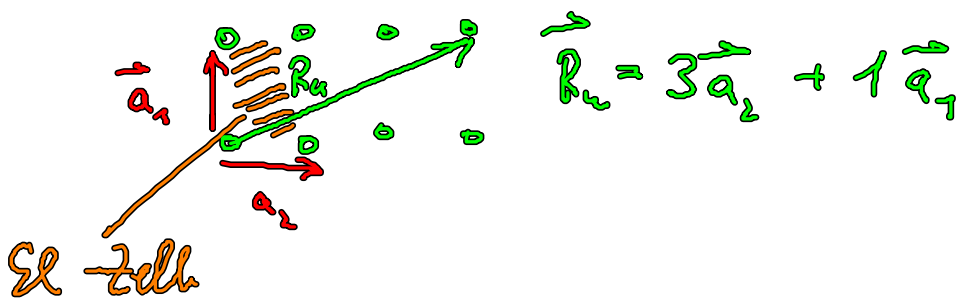
$\{ \cdot \} \subset \mathbb{R}^3$

dadurch wird ein Kristallgitter definiert

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

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



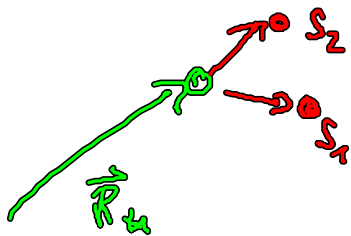


es liegt im allgemeinen untere Ionen in einer
EL-Zelle vor, so etwa nennt man lücke mit Basis

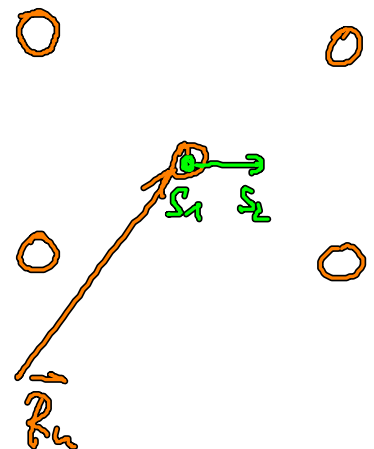
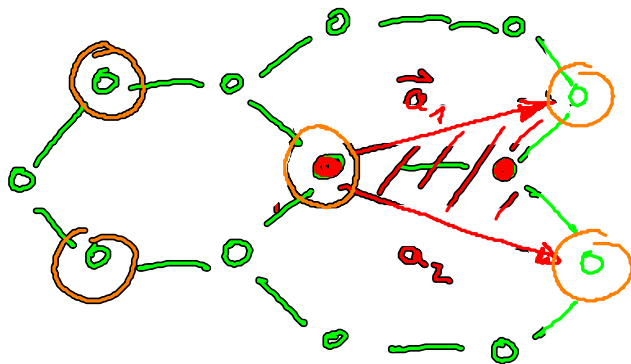
lücke position: $\vec{R}_{lks} = \vec{R}_n + \delta \vec{R}_{lks}$

↑

S-klebe oder u-kle 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 geze $\rightarrow \vec{e}$,
den es ist eine Ableitung

$$V_G(\vec{r}) = V_G(\vec{r} + \vec{e})$$

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

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

$= 0 \rightarrow T$ 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. Eigenschaft darf 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 $\varphi(\vec{r}) = \frac{e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}}{\sqrt{V}} u_k(\vec{r})$

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

das Gitter stellt in der $u_k(\vec{r})$

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

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

u_k beinhaltet die Gittersymmetrie,
ist ein gitterperiodische Funktion

Blochsches Theorem

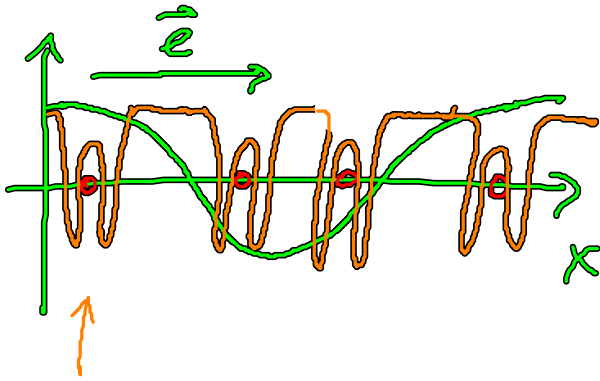
Die Eigenfunktionen in einem ∞ ausgedehnten
periodisch Gitterpotential haben die Form von

ebenfalls die gitterperiodisch modifiziert sind:

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

↑
Quantenzahl

$u_k(x)$



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

besonderes

Start an

100% modifiziert

— Produkt $\cos(kx) \cdot u_k(x)$

