- Wir sehen in (V42), daß $m, \vec{r}$ und $m', \vec{r}'$ immer gemeinsam als Argument u. Index von $\hat{\psi}$ auftreten; wir fassen m und $\vec{r}$ im folgenden als x zusammen. $\int dx$ bedeutet dann Integral über $\int d^3r$ und Summe über m (oder andere diskrete Freiheitsgrade)

$$\hat{H} = \int dx\, \hat{\psi}^+(x) \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\vec{\nabla}^2 + V(\vec{r})\right) \hat{\psi}(x)$$
$$+ \frac{1}{2}\int dx \int dx'\, \hat{\psi}^+(x)\, \hat{\psi}^+(x')\, \frac{e^2}{|\vec{r}-\vec{r}'|}\, \hat{\psi}(x')\, \hat{\psi}(x). \qquad \text{(V45)}$$

- (V43) vereinfacht sich zu

$$\hat{\psi}(x) = \sum_k \hat{a}_k\, \varphi_k(x)$$
$$\hat{\psi}^+(x) = \sum_k \hat{a}_k^+\, \underbrace{\varphi_k^*(x)}_{\text{enthalten Orts- u. Spin-Anteil}} \qquad \text{(V46)}$$

- Annahme: $\varphi_k(x)$ bilden vollst. Satz orthonormierter Funktionen (bzw. Spinoren).

- Man kommt nun zum bereits bekannten Hartree-Fock-Schema, wenn man für einen Zustand

hier kommt die Teilchenzahl rein.

$$|\Phi\rangle = \hat{a}_{k_1}^+ \hat{a}_{k_2}^+ \cdots \hat{a}_{k_N}^+ |0\rangle \quad , \quad \langle\Phi|\Phi\rangle = 1$$

den Erwartungswert $\langle\Phi|\hat{H}|\Phi\rangle$ minimiert.

- Einsetzen von (V46) in (V45) liefert

$$\hat{H} = \sum_{kk'} \hat{a}_k^+ \hat{a}_{k'} \int dx\, \varphi_k^*(x) \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\vec{\nabla}^2 + V\right) \varphi_{k'}(x)$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{\substack{kk'\\ ll'}} \hat{a}_k^+ \hat{a}_{k'}^+ \hat{a}_{l'} \hat{a}_l \int dx \int dx'\, \varphi_k^*(x)\, \varphi_{k'}^*(x')$$

$$\times \frac{e^2}{|\vec{r}-\vec{r}\,'|}\, \varphi_{l'}(x')\, \varphi_l(x) \qquad \text{(V47)}.$$

Man braucht also lediglich

$$\langle \Phi^- | \hat{a}_k^+ \hat{a}_{k'} | \Phi^- \rangle$$

und $\langle \Phi^- | \hat{a}_l^+ \hat{a}_{l'}^+ \hat{a}_{l'} \hat{a}_l | \Phi^- \rangle$

auswerten und gelangt zu den HF-Gleichungen (→ Übung)

$$\langle \Phi^- | \hat{H} | \Phi^- \rangle$$

$$= \sum_{j=1}^{N} \int dx\, \varphi_{k_j}^*(x) \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\vec{\nabla}^2 + V\right) \varphi_{k_j}(x)$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{i,j} \int dx \int dx'\, \varphi_{k_j}^*(x)\, \varphi_{k_i}^*(x')\, \frac{e^2}{|\vec{r}-\vec{r}\,'|}\, \varphi_{k_i}(x')\, \varphi_{k_j}(x)$$

$$- \frac{1}{2} \sum_{i,j} \int dx \int dx'\, \varphi_{k_j}^*(x)\, \varphi_{k_i}^*(x')\, \frac{e^2}{|\vec{r}-\vec{r}\,'|}\, \varphi_{k_j}(x')\, \varphi_{k_i}(x)$$

(V48)

- Alle Summen über die in $|\Phi^-\rangle$ besetzten Einzelteilchenzustände!

Quasiteilchen (Beispiel: Defektelektronen)

- Annahme: voll besetztes Valenzband in einem Festkörper

$$|\Phi_V\rangle = \hat{a}^+_{k_1,V}\,\hat{a}^+_{k_2,V}\cdots\hat{a}^+_{k_N,V}\,|0\rangle . \qquad (V49)$$

- Wir entfernen nun ein Elektron (→ Loch, verhält sich wie Teilchen mit positiver Ladung, wie wir unten zeigen werden)

$$|\Phi_k\rangle = a_{k,V}\,|\Phi_V\rangle . \qquad (V50)$$

- Wir führen nun Erzeugungsop. für Defektelektronen ein

$$\hat{a}_{k,V} = \hat{d}^+_k \,, \quad \hat{a}^+_{k,V} = \hat{d}_k . \qquad (V51)$$

Da $\hat{a}^+_{k,V}|\Phi_V\rangle = 0$ (alle Zustände im Valenzband bereits besetzt (Pauli))

$$\rightarrow \hat{d}_k|\Phi_V\rangle = 0 \qquad (V52)$$

$\Rightarrow |\Phi_V\rangle$ stellt Vakuum für $\hat{d}_k$ dar.

- Wir schreiben nun den Hamilton-Operator (V47) mithilfe der Operatoren für Defektelektronen um. Dabei treten auf:

$\hat{a}^+_k\,\hat{a}_{k'} \rightarrow \hat{d}_k\,\hat{d}^+_{k'}$

$\hat{a}^+_k\,\hat{a}^+_{k'}\,\hat{a}_{\ell'}\,\hat{a}_\ell \rightarrow \hat{d}_k\,\hat{d}_{k'}\,\hat{d}^+_{\ell'}\,\hat{d}^+_\ell$

- Es ist sinnvoll (warum?) die Vernichtungsoperatoren rechts von den Erz. op. zu haben

$$\hat{d}_k \hat{d}^+_{k'} = \delta_{kk'} - \hat{d}^+_{k'} \hat{d}_k \qquad \text{(V53)}$$

($\hat{d}_k, \hat{d}^+_k$ erfüllen die gleichen Anti-Kommutatorrelationen wie $\hat{a}_k, \hat{a}^+_k$).

$$\hat{d}_k \hat{d}_{k'} \hat{d}^+_{l'} \hat{d}^+_l = \hat{d}_k \left(\delta_{k'l'} - \hat{d}^+_{l'} \hat{d}_{k'} \right) \hat{d}^+_l$$

$$= \delta_{k'l'} \underbrace{\hat{d}_k \hat{d}^+_l}_{\delta_{kl} - \hat{d}^+_l \hat{d}_k} - \underbrace{\hat{d}_k \hat{d}^+_{l'}}_{\delta_{kl'} - \hat{d}^+_{l'} \hat{d}_k} \underbrace{\hat{d}_{k'} \hat{d}^+_l}_{\delta_{k'l} - \hat{d}^+_l \hat{d}_{k'}}$$

$$= \delta_{k'l'} \hat{d}_k \hat{d}^+_l - \delta_{kl'} \delta_{k'l} + \delta_{kl'} \hat{d}^+_l \hat{d}_{k'} + \hat{d}^+_{l'} \hat{d}_k \delta_{k'l} - \hat{d}^+_{l'} \underbrace{\hat{d}_k \hat{d}^+_l}_{\delta_{kl} - \hat{d}^+_l \hat{d}_k} \hat{d}_{k'}$$

$$= \delta_{k'l'} \delta_{kl} - \delta_{kl'} \delta_{k'l} - \delta_{k'l'} \hat{d}^+_l \hat{d}_k + \delta_{kl'} \hat{d}^+_l \hat{d}_{k'} + \delta_{k'l} \hat{d}^+_{l'} \hat{d}_k - \delta_{kl} \hat{d}^+_{l'} \hat{d}_{k'} + \hat{d}^+_{l'} \hat{d}^+_l \hat{d}_k \hat{d}_{k'} \qquad \text{(V54)}$$

- Wir betrachten nun (V47). Setzt man (V53) und (V54) in (V47) ein und läßt die Summen über die Zustände nur über die Valenzbandzustände laufen, so erhält man einen konstanten Energiebetrag E_V aufgrund $\delta_{kk'}$ in (V53) sowie $\delta_{k'l'} \delta_{kl} - \delta_{kl'} \delta_{k'l}$

in (V54):

$$E_V = \sum_k \int dx\, \varphi_k^*(x) \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\vec{\nabla}^2 + V\right) \varphi_k(x)$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{kk'} \int dx \int dx' \frac{e^2 |\varphi_k(x)|^2 \, |\varphi_{k'}(x')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}\,'|}$$

$$- \frac{1}{2} \sum_{kk'} \int dx \int dx' \frac{e^2 \varphi_k^*(x) \varphi_{k'}^*(x') \varphi_k(x') \varphi_{k'}(x)}{|\vec{r} - \vec{r}\,'|} \qquad \text{(V55)}$$

hier gehen die Summen
über alle Valenzbandzustände, egal
ob besetzt oder nicht!

– Nun die Glieder mit jeweils einem Erzeuger
und Vernichter:

$$- \sum_{kk'} \hat{d}_{k'}^{+} \hat{d}_k \int dx\, \varphi_k^*(x) \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\vec{\nabla}^2 + V\right) \varphi_{k'}(x)$$

$$- \frac{1}{2} \sum_{kk'} \sum_{l} \hat{d}_l^{+} \hat{d}_k \int dx \int dx'\, \varphi_k^*(x) \varphi_{k'}^*(x') \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}\,'|} \times \varphi_{k'}(x') \varphi_l(x)$$

$$+ \ldots + \ldots - \ldots$$

$$\overset{k \leftrightarrow l}{=} - \sum_{kk'} \hat{d}_{k'}^{+} \hat{d}_k \int dx\, \varphi_k^*(x) \Big\{ \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\vec{\nabla}^2 + V\right) \varphi_{k'}(x) + \sum_l \int dx'\, \varphi_l^*(x') \frac{e^2}{|\vec{r}-\vec{r}\,'|} \varphi_l(x') \varphi_{k'}(x) - \sum_l \int dx'\, \varphi_l^*(x') \frac{e^2}{|\vec{r}-\vec{r}\,'|} \varphi_{k'}(x') \varphi_l(x) \Big\} \qquad \text{(V56)}$$

- Im Ausdruck in der geschweiften Klammer erkennen wir den HF-Hamiltonian, den wir mit $\hat{H}_{eff}$ abkürzen, also

$$- \sum_{kk'} \hat{d}^{\dagger}_{k'} \hat{d}_k \int dx\, \varphi_k^*(x)\, \hat{H}_{eff}\, \varphi_{k'}(x). \qquad (V57)$$

- Wiederum laufen die Summen über alle Valenzbandzustände.
- Wir nehmen an, wir hätten das HF-Problem <u>für das voll besetzte Valenzband</u> gelöst, also

$$\hat{H}_{eff}\, \varphi_{k'}(x) = E^{(v)}_{k'}\, \varphi_{k'}(x). \qquad (V58)$$

Energie eines Elektrons im Valenzband

$$\Rightarrow \quad - \sum_{kk'} \hat{d}^{\dagger}_{k'} \hat{d}_k\, E^{(v)}_{k'} \underbrace{\int dx\, \varphi_k^*(x)\, \varphi_{k'}(x)}_{\delta_{kk'}}$$

$$= - \sum_k E^{(v)}_k \underbrace{\hat{d}^{\dagger}_k \hat{d}_k}_{\hat{n}^{(d)}_k} \qquad (V59)$$

$\hat{n}^{(d)}_k \leftarrow$ Defektel.-Besetzungszahl

- (V59) hat die Form eines Hamiltonians für <u>nicht-WW Teilchen</u> (keine Korrelation, nur HF).
- Der letzte Beitrag in (V57) verantwortlich für WW zwischen Defektelektronen:

$$\frac{1}{2}\sum_{kk'}\sum_{ll'} \hat{d}^+_{l'}\hat{d}^+_{l}\hat{d}_{k}\hat{d}_{k'} \underbrace{\int dx \int dx'\, \varphi_k^*(x)\, \varphi_{k'}(x') \times \frac{e^2}{|\vec{r}-\vec{r}'|}\, \varphi_{l'}(x')\, \varphi_l(x)}_{W(kk',l'l)}$$

$$= \frac{1}{2}\sum_{\substack{kk'\\ll'}} \hat{d}^+_{l'}\hat{d}^+_{l}\hat{d}_{k}\hat{d}_{k'}\, W(kk',l'l) \qquad \text{(V60)}.$$

- Wir haben also als Hamiltonoperator für Defektelektronen

$$\hat{H} = E_V - \sum_k E_k^{(v)} \hat{d}^+_k \hat{d}_k + \frac{1}{2}\sum_{\substack{k_1k_2\\k_3k_4}} \hat{d}^+_{k_1}\hat{d}^+_{k_2}\hat{d}_{k_3}\hat{d}_{k_4} \times W(k_3k_4, k_1k_2). \qquad \text{(V61)}$$

- Im folgenden lassen wir die WW zwischen Defektelektronen außer acht.

<u>Einschub: Bänder und eff. Massen</u>

- Gitterperiodisches Potential

$$V(\vec{r}+\vec{l}) = V(\vec{r}) \qquad \text{(V62)}$$

- Einteilchen-Schrödinger-Gl.

$$\hat{H}\varphi = \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\vec{\nabla}^2 + V(\vec{r})\right)\varphi = E\varphi \qquad \text{(V63)}$$

hat Lösungen der Form

$$\varphi_{\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}\, u_{\vec{k}}(\vec{r}) \qquad \text{(V64)}$$

wobei $\qquad u_{\vec{k}}(\vec{r}+\vec{l}) = u_{\vec{k}}(\vec{r})\,, \qquad$ (V65)

also $u_{\vec{k}}(\vec{r})$ selbst periodisch ist

Hingegen ist $\quad \varphi_{\vec{k}}(\vec{r}+\vec{l}) = e^{i\vec{k}\cdot(\vec{r}+\vec{l})}\, u_{\vec{k}}(\vec{r}+\vec{l})$

$$= e^{i\vec{k}\cdot\vec{l}}\, \varphi_{\vec{k}}(\vec{r})\,. \qquad \text{(V66)}$$

($\rightarrow$ Bloch - Theorem).

$\rightarrow$ Lösungen von (V63) sind also ebene Wellen, die noch gitterperiodisch moduliert sind.

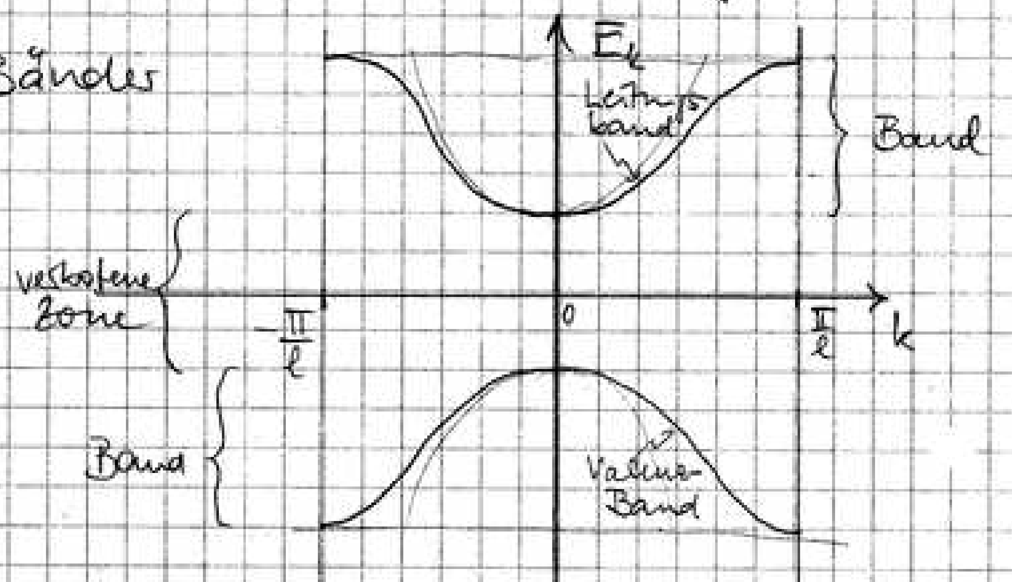
- Einsetzen von (V64) in (V63)

$$\Rightarrow \left(\frac{\hbar^2}{2m}\left(k^2 - 2i\,\vec{k}\cdot\vec{\nabla} - \vec{\nabla}^2\right) + V\right) u_{\vec{k}} = E_{\vec{k},j}\; u_{\vec{k}} \qquad \text{(V67)}$$

für vorgegebenes $\vec{k}$ finden wir Eigenenergie $E_{\vec{k},j}$, wobei j alle Quantenzahlen zusammenfasse.

$\Longrightarrow$ $E_{\vec{k}}$ (für unendlich ausgedehnten Festkörper) kontinuierlich in $\vec{k}$ und diskret in j

$\Rightarrow$ Bänder



- Bänder werden gemäß Pauli aufgefüllt
- An Bandkanten (bei uns bei $k=0$) kann man entwickeln:

$$E_{k,j} = E_{0,j} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} \tag{V68}$$

- Sieht aus, wie für freie Elektronen, aber für effektive Masse m^*
- Aber: bei vollem Band keine Leitfähigkeit, da bereits alle Zustände besetzt
- Außerdem: WW vernachlässigt

- Wir gehen nun zum Hamiltonian (V61) (ohne Defektel.-WW) zurück: Vorzeichen?

$$\hat{H} = E_v - \sum_{\vec{k}} E_{\vec{k}}^{(v)} \hat{d}_{\vec{k}}^{+} \hat{d}_{\vec{k}} \tag{V69}$$

bezeichnen Zustände mit Wellenv. $\vec{k}$ im Valenzband

Entwickeln wir für das Valenzband um die Bandkante bei $k=0$ (s. Abbildung)

$$E_{\vec{k}}^{(v)} = E_0^{(v)} - \frac{\hbar^2 k^2}{2m_v} \qquad m_v > 0 \tag{V70}$$

und lassen die konst. Energie E_v weg

$$\Rightarrow \quad \hat{H}^{(d)} = \sum_{\vec{k}} \left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m_v} - E_0^{(v)} \right) \hat{d}_{\vec{k}}^{+} \hat{d}_{\vec{k}} \tag{V71}$$

$\rightarrow$ Defektelektronen verhalten sich wie gewöhnliche Teilchen mit mit Masse m_v (pos. kin. Energie).