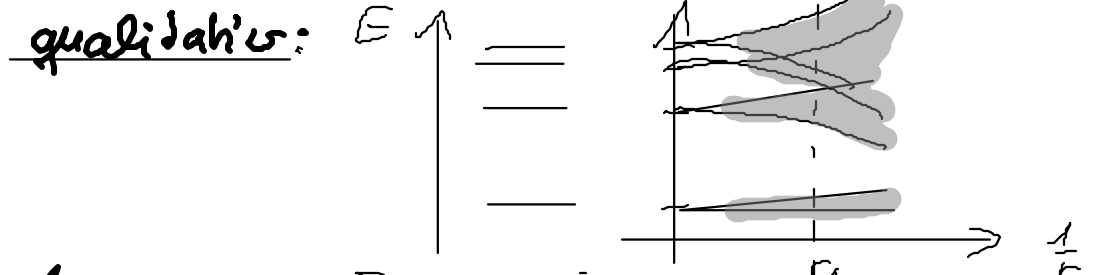


# 8.4 Näherung für stark gebundene Elektronen

Ausgangspunkt: Atomare Wellenfkt. für Elektr., Superposition:  
LACO (Linear Combination of Atomic Orbitals)



Annahme: für freie, isolierte Atome, Schrödinger-Gl. gelöst

$$\mathcal{H}_A(\vec{r}-\vec{R}) \psi_n(\vec{r}-\vec{R}) = E_n \psi_n(\vec{r}-\vec{R})$$

$\vec{R}$ : Position der Kerne  
 $E_n$ : Atomare Energieniveaus

Wieder: 1-Elektron-Näherung: Hamilton Op. für ein Elektron am Atom: ein Potential aller Atome

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + V = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_A(\vec{r}-\vec{R}) + V(\vec{r}-\vec{R})$$

$V_A$ : Potential des isolierten Atoms

$$V(\vec{r}-\vec{R}) = \sum_{j=1}^N V_A(\vec{r}-\vec{R}_j)$$

Näherungsansatz: für Elektronen im Kristall

$$\phi_{n,\vec{k}} = \sum_i q_i \psi_n(\vec{r}-\vec{R}_i) \stackrel{\uparrow}{=} \sum_i e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_i} \psi_n(\vec{r}-\vec{R}_i)$$

Forderung: Bloch Theorem

$$E_n(\vec{k}) \approx \frac{\int \phi_{n,\vec{k}}^* \mathcal{H} \phi_{n,\vec{k}} d\vec{r}}{\int \phi_{n,\vec{k}}^* \phi_{n,\vec{k}} d\vec{r}}$$

Eigenfkt. des atom. Pot.

Nenner:  $\int \phi_{n,\vec{k}}^* \phi_{n,\vec{k}} d\vec{r} = \sum_{ij} e^{i\vec{k}\cdot(\vec{R}_i-\vec{R}_j)} \int \psi_n^*(\vec{r}-\vec{R}_i) \psi_n(\vec{r}-\vec{R}_j) d\vec{r}$

• atomare Wellenfkt stark lokalisiert  $\approx \sum_i \int \psi_n^*(\vec{r}-\vec{R}_i) \psi_n(\vec{r}-\vec{R}_i) d\vec{r} = N$   
• Überlapp für  $j \neq i$  vernachlässigen

$N$ : Anzahl der Atome

$$E_n(\vec{k}) \approx \frac{1}{N} \sum_{ij} e^{i\vec{k}\cdot(\vec{R}_i-\vec{R}_j)} \int \psi_n^*(\vec{r}-\vec{R}_j) (E_n + V(\vec{r}-\vec{R}_i)) \psi_n(\vec{r}-\vec{R}_i) d\vec{r}$$

Integral mit  $E_n$ : Überlapp wieder vernachlässigen

Integral mit  $V$ : Überlapp (nur) für nächsten Nachbar vernachlässigen

$$E_n(\vec{k}) \approx E_n - A - \sum_j B_j e^{i\vec{k}\cdot(\vec{R}_i-\vec{R}_j)}$$

$$A = - \int \psi_n^*(\vec{r}-\vec{R}_i) V(\vec{r}-\vec{R}_i) \psi_n(\vec{r}-\vec{R}_i) d\vec{r}$$

$$B_j = - \int \psi_n^*(\vec{r}-\vec{R}_i) V(\vec{r}-\vec{R}_i) \psi_n(\vec{r}-\vec{R}_{i+j}) d\vec{r}$$

$\sum_j$  über nächste Nachbarn

Wenn  $V < 0$  ergibt sich s-Welle (überall positiv) = Energieabsenkung gegenüber isoliertem Atom

identische nächste Nachbarn:  $B_j = B$  Maß für Bandbreite ( $\ell$ -Abhängigkeit)

$n$ : Bandindex (leitet sich aus Quantenzahlen des isolierten Atoms ab)

**Beispiel:** einfach kubisches Gitter (Übung)

**Rem:** Bandbreite umso größer, je größer der Überlapp

② für kleine  $|\ell|$  ist  $E \propto \ell^2$  wie für freie Elektronen

③ jeder atomare Zustand ist mit max. 2 Elektronen ( $m_s = \pm \frac{1}{2}$ ) ein Band das durch  $L$  (AO von  $N$ -Atomen) entsteht. max  $2N$  Elstr. (wie für Elstr. im schwachen Potential)

④ Aber: im Allgemeinen Bahn- und Spinzustand nicht unabh.

Wannanher: Spin-Bahn-Kopplung

⇒ im Allgemeinen eine Aufhebung der Entartung der Zustände mit gleichem  $\ell$

• S-B-Koppl. nimmt mit  $Z^4$  zu  $Z$ : Kernladungszahl

Zusammenfassung Kap 8: Hier zwei „Extremfälle“

(schwaches, starkes Potential) diskutiert.

**Hauptproblem:** Vermeidung starker Oszillationen von atom.

Wellenfunktion: mit „glatten“ Verlauf zw. Atomen

## 9. Halbklassische Dynamik von Kristallelektronen

„Dynamik“ wie verhalten sich Bloch-Elstr. in äußeren Feldern?

**Zwei Fragen:** a) Natur der Stöße

b) Bewegung zwischen Stößen

Zu a) Bloch-Theorie: Bloch-Zustände sind Eigenzustände des

period. Potentials. Elektron bleibt in reinem Zustand

trotz  $\hbar\omega$  und perfekte periodischen Gitter

⇒ Leitfähigkeit eines perfekten periodischen Kristalls =

Ursache für unendl. Leitfähigkeit (d.h. Widerstand) vor

Metalle: Abkürzung von starrer Gitterperiode  $\Delta \vec{k}$

- Gitterfehler
- Gitterschwingungen

Zunächst: Beziehung zwischen Stoffen

## 9.1 Halbklassische Bewegungsgleichungen

Wellenpaket von Blochzuständen (im Band  $n$ ):

$$\Psi_n(\vec{r}, t) = \sum_{\vec{k}} g(\vec{k}) \psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) e^{-i\omega_{n\vec{k}} t} \quad \text{mit } \omega_{n\vec{k}} = \frac{E_n(\vec{k})}{\hbar}$$

und  $g(\vec{k}) \propto 0$  für  $|\vec{k} - \vec{k}'| > \Delta \vec{k}$

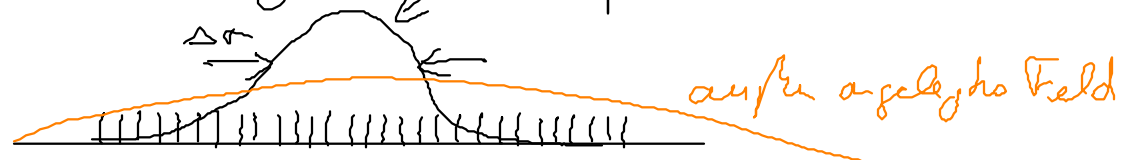
$\vec{k}, \vec{r}$ : mittl. Wellenvektor und Ort des Wellenpakets mit Ausdehnung  $\Delta \vec{k}, \Delta \vec{r}$

mit  $\Delta \vec{k} \ll k_0 \approx \frac{2\pi}{a} \hat{=}$  Durchmesser 1. BZ,  $a$ : Gitterkonstante

Ortsunschärfe:  $\Delta \vec{r} \approx \frac{1}{\Delta \vec{k}} \gg a$

### Halbklass-Modell

elektromagnet. Felder variieren langsam über räuml. Ausdehnung des Wellenpakets



Halb-klassisch: • außen Felder klassisch

• period. Potential quantenmechanisch

• Im folgenden: „Elektron“  $\hat{=}$  Wellenpaket

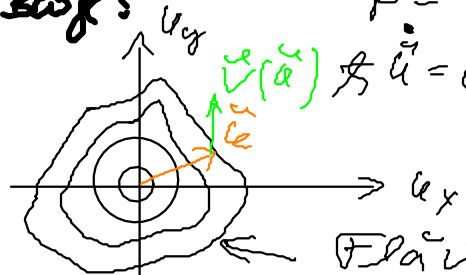
• mittlere Geschw. eines Elektr. im Bloch-Zustand  $\Psi_{n\vec{k}}$ :

Gruppengeschw. des Wellenpakets  $\vec{v}_n(\vec{k}) = \nabla_{\vec{k}} \omega_{n\vec{k}} = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\vec{k}} E_n(\vec{k})$

• Halbklass-Modell: Wellenpaket mit Ort  $\vec{r}$ , Wellenpaket  $\vec{k}$ , Bandindex  $n$

Für Änderungen von  $\vec{r}, \vec{k}$  und  $n$  in äußeren Feldern  $\vec{E}$  und  $\vec{B}$  soll gelten: (Eichersche Stoffen)

1. Bewf:  $\dot{\vec{r}} = \vec{v}_n(\vec{k}) = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\vec{k}} E_n(\vec{k})$  (aber  $\hbar \dot{\vec{k}} \neq \text{Impuls}$ )  
 $\hbar \dot{\vec{k}} = e(\vec{E}(\vec{r}, t) + \vec{v}_n(\vec{k}) \times \vec{B}(\vec{r}, t))$  ( $\hat{=}$  Newton  $\dot{\vec{p}} = \vec{F}$ )



in allgemeiner  $\vec{v}_n(\vec{k}) \hat{=} \vec{k}$

Flächen mit  $E(\vec{k}) = \text{const}$

2. Bandlücke konstant (d. h. „Interbandübergänge“ vernachlässigt)

3.  $\vec{k}$  eines Elektrons definiert modulo reZ. (giltes  $\vec{k}$  ist  $\vec{k} + \vec{G}$ )

6. Für geg. Verteilung des Elektrons in den Bändern gilt Fermi-Dirac-Verteilung

Folgerungen:

• volle Bänder liefern keinen Beitrag zum elektr. oder therm. Strom (vgl.  $\vec{j} = -ne\vec{v}$ ) elektr. Stromdichte

$$\vec{j} = -e \int_{\text{BZ}} \frac{d\vec{k}}{4\pi^3} v(\vec{k}) = -e \int_{\text{BZ}} \frac{d\vec{k}}{4\pi^3} \frac{1}{\hbar} \nabla_{\vec{k}} E(\vec{k}) \quad (\text{wegen } z(\vec{k}) = \frac{v}{8\pi^3})$$

• periodische Funktion  $\int_{\text{BZ}} \nabla f(\vec{k}) d\vec{k} = 0$

$\Rightarrow \vec{j} = 0$  für volles Band, entsprechend Energiebanddicke

$$j_{\vec{k}} = \int_{\text{BZ}} \frac{d\vec{k}}{4\pi^3} E(\vec{k}) \frac{1}{\hbar} \nabla_{\vec{k}} E(\vec{k})$$