

kurze WH:

Born-Oppenheimer Näherung: Entkopplung der Elektronen- und Gitterdynamik

Argument: schwere Masse der Ionen  $\rightarrow$  instärkere Anpassung der viel schnelleren Elektronen

$\Rightarrow$   $H_{i,un}$  störungstheoretische Behandlung

$$H = H_0 + H_{i,un}$$

Schrödinger-Gl für Elektronen im statischen Potential

$$H_0 \phi_\alpha^R(r) = \epsilon_\alpha^R \phi_\alpha^R(r)$$

Entwicklung der allg. Wellenfunktion nach  $\phi_\alpha^R(r)$  für jedes  $R$

$$\psi(r, R) = \sum_\alpha \chi_\alpha(R) \phi_\alpha^R(r)$$

↑  
Koeffizienten werden bestimmt

$$(H_0 + \epsilon_\beta^R) \chi_\beta^R = \sum_\alpha A_{\alpha\beta}(R) \chi_\alpha(R) = E \chi_\beta(R)$$

↑  
Übergangsmatrixelemente aufgrund der Ionenbewegung

⇓  
○  
Einfluß der Atomkerne wird vernachlässigt

⇒ Schrödinger-Gl. für die Atomkerne im Potential  $\epsilon_\beta^R$

Fehlerabschätzung:  $A_{\alpha\beta}(R) \sim f\left(\frac{m_e}{m_i}\right) \sim 10^{-1} - 10^{-2}$

Vorgehensweise:

1) Löse für fest vorgegebene Konpositionen  $R$  die Schrödinger-Gl für das Elektronensystem

$$H_0 \phi_\alpha^R(r) = \epsilon_\alpha^R(\phi_\alpha^R) \quad \Rightarrow \text{Kapitel II}$$

2) Löse für jede feste elektr. Quantenzahl  $\alpha$  die Schrödinger-Gl. für die Atomkerne im effektiven Potential  $E_{\alpha}^R$

$$(H_{\text{kin}} + E_{\alpha}^R) \chi_{\alpha}(R) = E \chi_{\alpha}(R) \Rightarrow \text{Kapitel III}$$

3) Elektron-Atomkern-WW  $\Rightarrow$  Kapitel IV

## II Elektronisches Teilsystem

Nicht-WW Elektronen im gitterperiodischen Potential

### 1. Bloch-Theorem

starrs Ionengitter mit streng periodischer Anordnung der Ionen (idealer Kristall)

Lösung des Eigenwertproblems

$$H = H_{e,\text{kin}} + H_{e-1}^{(0)} \leftarrow \text{Elektronenbewegung im statischen Potential der Ionen}$$

$$V(r_i) = \sum_{\alpha=1}^N V_{e-1}(r_i - R_{\alpha}^{(0)})$$

Für ein Elektron im periodischen Gitterpotential

$$H\psi(r) = \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r) \right] \psi(r) = E \psi(r)$$

Das Potential ist translationsinvariant bzgl. der Gittervektor  $R$

$$V(r) = V(r+R)$$

Translationsinvarians  $\rightarrow$  Erhaltungsgröße, d.h.

Translationsoperator  $T_R$  vertauscht mit  $H$

$$[T_R, H] = 0 \quad T_R f(r) = f(r+R)$$

$$\begin{aligned} T_R H f(r) &= T_R \left[ \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r) \right) f(r) \right] \\ &= \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r+R) \right] f(r+R) \\ &= \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r) \right] f(r+R) \\ &= H T_R f(r) \end{aligned}$$

D.h.  $T_R$  und  $H$  besitzen gemeinsame Eigenfunktionen.

$$T_R \psi(r) = \lambda \psi(r) = \psi(r+R)$$

$$\begin{aligned} \text{Normierung: } 1 &= \int |\psi(r)|^2 dr = \int d^3r |\psi(r+R)|^2 \\ &= \int d^3r |\lambda|^2 |\psi(r)|^2 \end{aligned}$$

$$\Rightarrow |\lambda|^2 = 1$$

$$\lambda = e^{ik \cdot R} \quad \text{Phasenfaktor}$$

Eigenfunktionen von  $T_R$  und damit  $H$  erfüllen die Relation

$$\psi(r+R) = e^{ik \cdot R} \psi(r)$$

Ansatz:

$$\psi_k(r) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{ik \cdot r} u_k(r)$$

Normierung

Anteil der freien  
Bewegung

Blochfaktor  
gitterperiodisch

$$u_k(r+R) = u_k(r)$$

mit  $u_k(r) = e^{-ik \cdot r} \psi_k(r) \sqrt{V}$

$$\begin{aligned} u_k(r+R) &= e^{-ik \cdot (r+R)} \psi_k(r+R) \sqrt{V} \\ &= e^{-ik \cdot (r+R)} e^{ik \cdot R} \psi_k(r) \sqrt{V} \\ &= u_k(r) \end{aligned}$$

**Bloch-Theorem:** Die Eigenfunktionen eines Elektrons in einem unendlich ausgedehnten, strikt periodischem Potential haben die Form von ebenen Wellen, die gitterperiodisch moduliert sind.

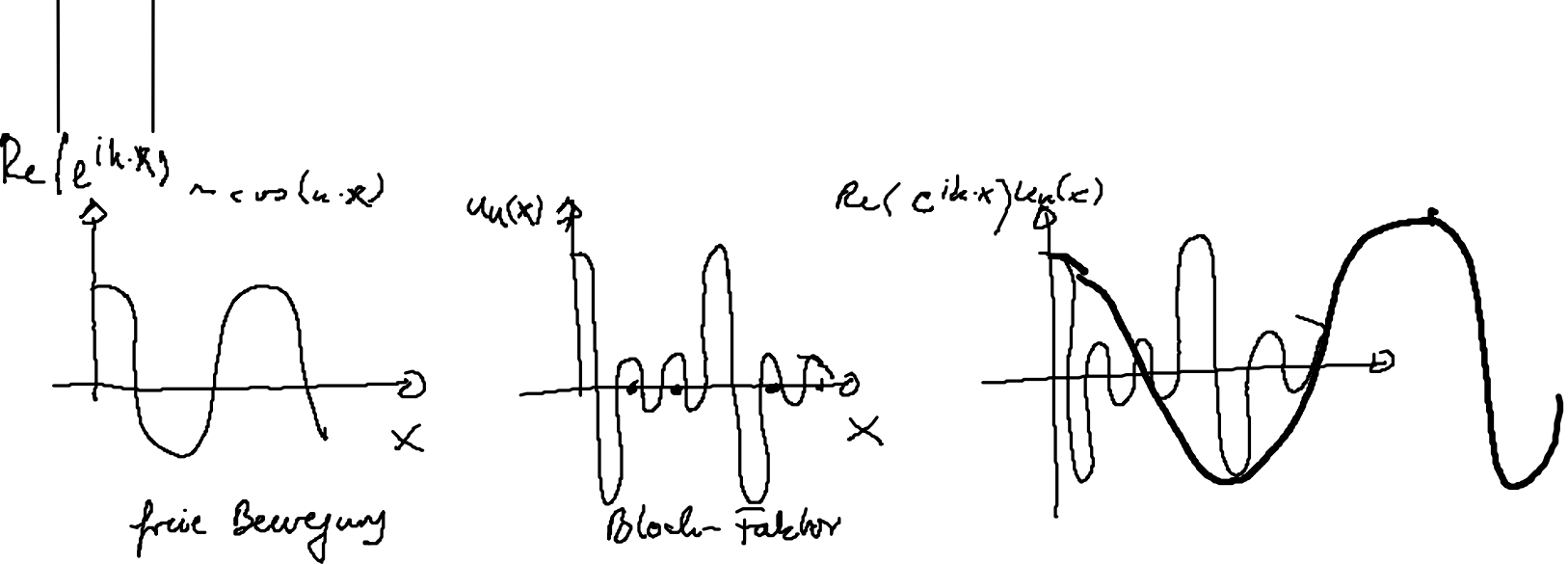
$$V(r) \rightarrow 0 \quad : \quad \psi_k(r) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{ik \cdot r}$$

Teilchen können sich frei bewegen

Blochfunktionen

$$\int \varphi_\alpha^*(r) \varphi_{\alpha'}(r) d^3r = \delta_{\alpha\alpha'}$$

Beispiel



Ziel: Bestimmung der Blochfaktoren

$$\begin{aligned}
 H \psi_k(r) &= \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r) \right] \frac{1}{\sqrt{V}} e^{ik \cdot r} u_k(r) = E_k \frac{1}{\sqrt{V}} e^{ik \cdot r} u_k(r) \\
 &= \frac{\hbar^2}{2m} e^{ik \cdot r} (-k^2 + 2ik \nabla + \nabla^2) \frac{1}{\sqrt{V}} u_k(r) + V(r) \frac{1}{\sqrt{V}} e^{ik \cdot r} u_k(r)
 \end{aligned}$$

↑  
Produktregel

$\Rightarrow$  Schrödinger-Gl für Blochfaktoren

$$H u_k(r) = \left[ \frac{\hbar^2}{2m} (-i \nabla + k)^2 + V(r) \right] u_k(r) = E_k u_k(r)$$

## 2. Bandstruktur

Bestimmung der Eigenwerte  $E_k$

### 2.1. Freie Elektronen

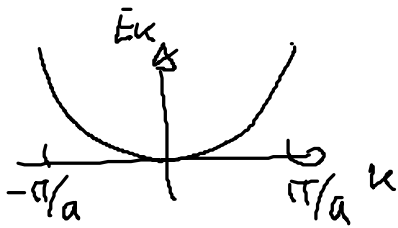
$V(r) = 0$  und  $u_k(r) = \text{const.}$

$$\Rightarrow \psi_k(r) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{ik \cdot r}$$

$$\frac{\hbar^2}{2m} (-i\nabla + k)^2 u_k(r) = E_k u_k(r)$$

$$\left( E_k - \frac{\hbar^2}{2m} k^2 \right) u_k(r) = \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - i \frac{\hbar^2}{m} k \nabla \right) u_k(r) = 0$$

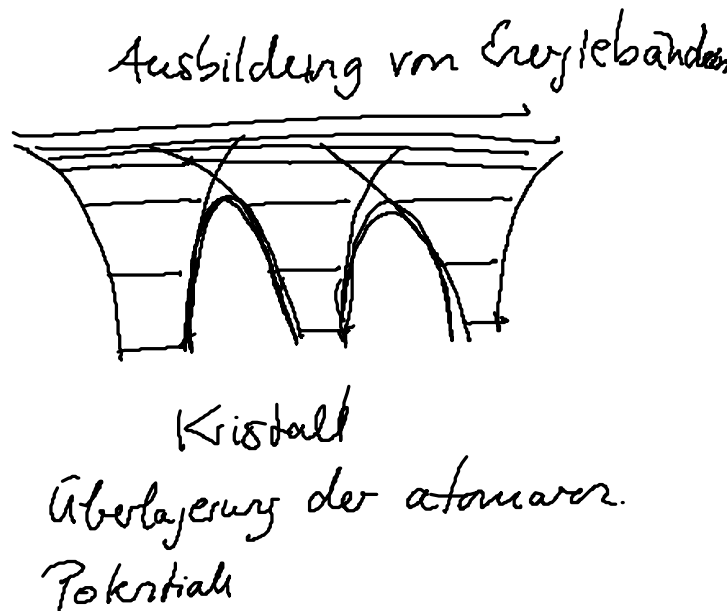
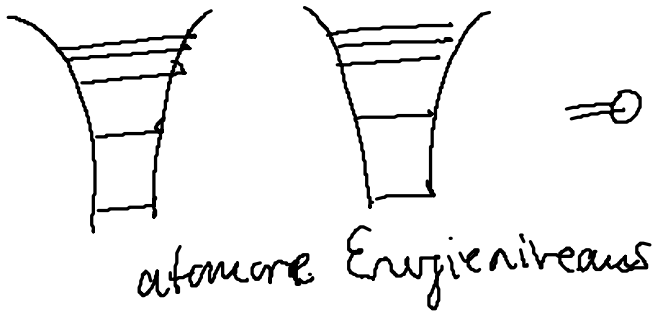
$$\Rightarrow E_k = \frac{\hbar^2}{2m} k^2$$



## 2.2. Tight-Binding-Modell

Elektronen stark gebunden an die Atomkerne

Startpunkt: isolierte Atome



Eigenfunktionen des Hamiltonian für Elektronen im Kristall (Blochfunktionen) werden nach Atomorbitalen der isolierten Atome entwickelt

Orbitale

$$\psi_k(r) = \frac{1}{\sqrt{N_0}} \sum_{R_n} e^{ik \cdot R_n} \sum_i c_{ik}^i \phi_i(r - R_n) \quad \text{Orbitalfkt.}$$

$\nearrow$  Normierung  
 Zahl der Einheitszellen

$\uparrow$  Entwicklungskoeffizienten  
 für i-tes Orbital

TB-Funktionen erfüllen das Bloch-Theorem

$$\psi_k(r+R) = e^{ik \cdot R} \psi_k(r)$$

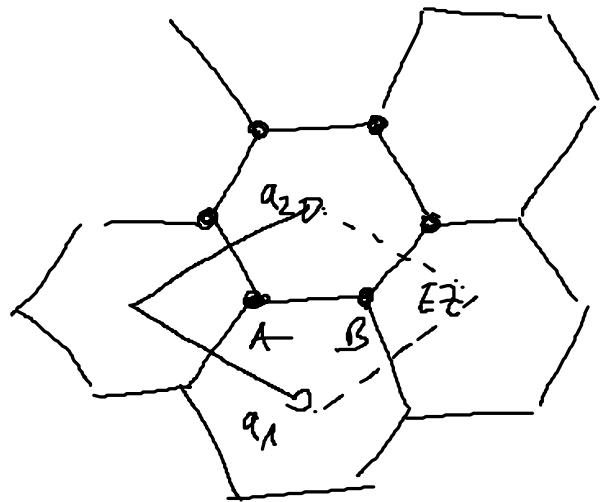
$$\psi_k(r+R) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{R_n} e^{ik \cdot R_n} \sum_i c_{ik}^i (r - R_n + R)$$

$$\begin{aligned} &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{R_n} e^{ik \cdot R_n} e^{ik \cdot R} \sum_i c_{ik}^i \phi_i(r - R_n) \\ &\stackrel{R_n \rightarrow R_n + R}{=} e^{ik \cdot R} \psi_k(r) \end{aligned}$$

Berechnung der Bandstruktur für Graphen  
 (einstufige Graphitschicht)

$p_z$ -Orbitale spielen eine entscheidende Rolle für die optischen und elektrischen Eigenschaften

$$c_k^i \rightarrow c_{A,k}^{p_z}, c_{B,k}^{p_z}$$



$$\psi_k(r) = \sum_i c_k^i \phi_k^i(r)$$

$$\text{mit } \phi_k^i(r) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{R_n} e^{ik \cdot R_n} \phi_i(r - R_n)$$

Einsetzen in die Schrödinger-Gl.



$$H \sum_i C_k^i \phi_k^i(r) = E_k \sum_i C_k^i \phi_k^i(r) \quad \left| \phi_k^{A*} \int d^3r \right.$$

$$C_k^A \underbrace{\langle \phi_k^A | H | \phi_k^A \rangle}_{H_{kk}^{AA}} + C_k^B \underbrace{\langle \phi_k^A | H | \phi_k^B \rangle}_{H_{kk}^{AB}} = E_k C_k^A \underbrace{\langle \phi_k^A | \phi_k^A \rangle}_{S_{kk}^{AA}} + E_k C_k^B \underbrace{\langle \phi_k^A | \phi_k^B \rangle}_{S_{kk}^{AB}}$$

$$C_k^A [H_{kk}^{AA} - E_k S_{kk}^{AA}] + C_k^B [H_{kk}^{AB} - E_k S_{kk}^{AB}] = 0$$

$$C_k^A [H_{kk}^{BA} - E_k S_{kk}^{BA}] + C_k^B [H_{kk}^{BB} - E_k S_{kk}^{BB}] = 0 \quad \text{analog für } (\phi_k^{B*}(r) \int d^3r$$

System hat eine Lösung, wenn

$$\det [\hat{H} - E \hat{S}] = 0$$

Die beiden Atome A, B sind gleichwertig  $\Rightarrow$

$$H_{AA} = H_{BB}, \quad S_{AA} = S_{BB}, \quad H_{AB} = H_{BA}^*, \quad S_{AB} = S_{BA}^*$$

$$E_{k\lambda} = \frac{-\alpha \pm \sqrt{\alpha^2 - 4\beta}}{2\gamma}$$

$$\alpha = -2 H_{kk}^{AA} S_{kk}^{AA} + 2 \operatorname{Re} [S_{kk}^{AB} H_{kk}^{AB*}]$$

$$\beta = ((H_{kk}^{AA})^2 - |H_{kk}^{AB}|^2) ((S_{kk}^{AA})^2 - |S_{kk}^{AB}|^2)$$

$$\gamma = (S_{kk}^{AA})^2 - |S_{kk}^{AB}|^2$$

$\lambda = \pm$  , + Valenzband  
 - Leitungsband

Vernachlässigt man den Überlapp zwischen Wellenfunktion, die um verschiedene Atome zentriert sind, d.h.  $S_k^{AB} \Rightarrow 0$   
 $[S_n^{AA} = 1]$

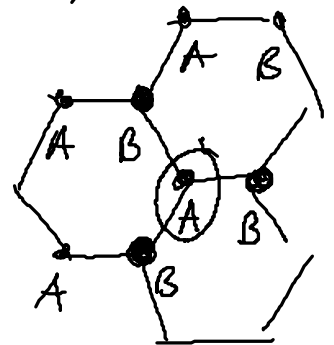
$\Rightarrow$   
 $E_{k\lambda} = H_k^{AA} \pm |H_k^{AB}|$

Bestimmung der Matrixelemente innerhalb der Nächste-Nachbar-Näherung (Überlapp nimmt mit Abstand ab)

$$H_k^{AA} = \langle \phi_k^A | H | \phi_k^B \rangle$$

$$= \frac{1}{N} \sum_{R_A} \sum_{R_{A'}} \langle e^{ik \cdot R_A} \varphi_A(r - R_A) | H | e^{ik \cdot R_{A'}} \varphi_{A'}(r - R_{A'}) \rangle$$

läuft über die nächsten Nachbarn da diese vom Typ B sind hat die Summe nur einen Summanden  $R_{A'} = R_A$



$$= \frac{1}{N} \sum_{R_A} e^{ik(R_A - R_A)} \langle \varphi_A(r - R_A) | H | \varphi_A(r - R_A) \rangle$$

$= E_{2p_z}$  Energie des  $p_z$ -Orbitals modifiziert durch das periodische Potential

$$H_{\mu}^{AB} = \langle \phi_{\mu}^A | H | \phi_{\mu}^B \rangle$$

$$= \frac{1}{N} \sum_{R_A} \sum_{R_B} e^{ik \cdot (R_A - R_B)} \langle \phi_A(r-R_A) | H | \phi_B(r-R_B) \rangle$$

3 nächste  
Nachbarn

$$R_B^1, R_B^2, R_B^3$$

$$= \sum_{i=1}^3 e^{ik \cdot (R_A^0 - R_B^i)} \langle \phi_A(r-R_A^0) | H | \phi_B(r-R_B^i) \rangle$$

$\gamma_0$  C-C-WW Energie

TB Integral

$$= \gamma_0 \left( e^{-\frac{1}{3} ik \cdot (a_1 + a_2)} \right) \left( e^{ik \cdot a_1} + e^{ik \cdot a_2} + 1 \right)$$

$$|H_{\mu}^{AB}|^2 = \gamma_0^2 \left( 3 + 2 \cos(ka_1) + 2 \cos ka_2 + 2 \cos k(a_1 - a_2) \right)$$

$f(k)$

gilt für  $\delta_0 = 0$

$$\begin{aligned} E_{k\lambda} &= H_{\mu}^{AA} \pm |H_{\mu}^{AB}| \\ &= \epsilon_{2p_z} \pm \gamma_0 \sqrt{f(k)} \end{aligned}$$

$$R_A^0 = \frac{1}{3} (a_1 + a_2), \quad R_B^1 = \frac{1}{3} (2a_1 - a_2), \quad R_B^2 = \frac{1}{3} (2a_2 - a_1)$$

$$R_B^3 = \frac{1}{3} (2a_1 + a_2)$$

3 freie Parameter

$$\delta_0 \approx 0.07$$

$\epsilon_{2p_z}$   $2p_z$ -Orbital

$$\gamma_0 = -2.84$$

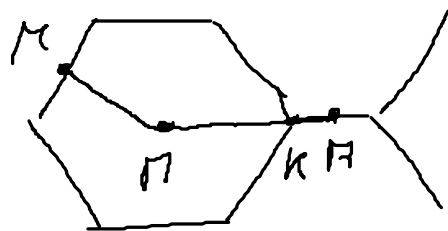
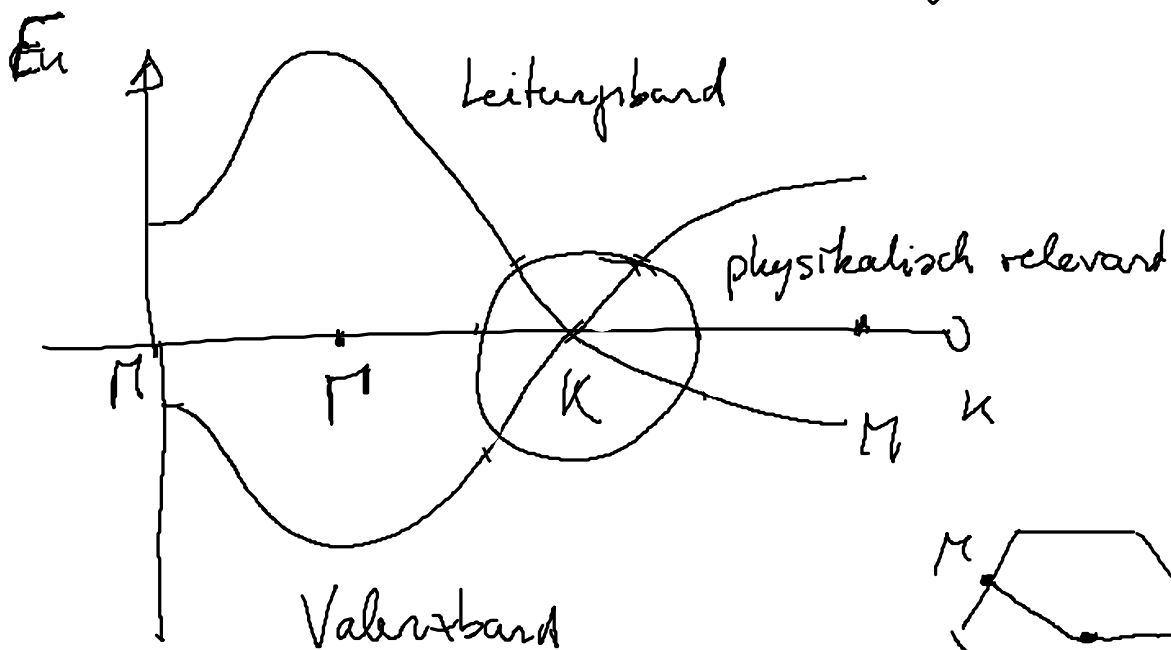
$\gamma_0$  WW-Energie

$$\epsilon_{2p_z} = 0$$

$S_0$  Überlapp

wenn  $S_0$  wichtig, dann

$$E_{\pm} = \frac{\epsilon_2 p^2 \pm \gamma_0 \sqrt{f(k)}}{1 \pm S_0 \sqrt{f(k)}}$$



Aus der Bandstruktur von Graphen kann man auf die der Kohlenstoff-Nanoröhre kommen

Randbedingung

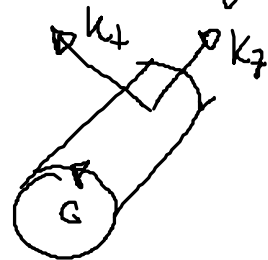
$$k_{\perp} \cdot d = m \cdot 2\pi$$



$$\text{Quantisierung von } k_{\perp} = m \frac{2\pi}{d}$$

$$\vec{k} \rightarrow (k_z, m)$$

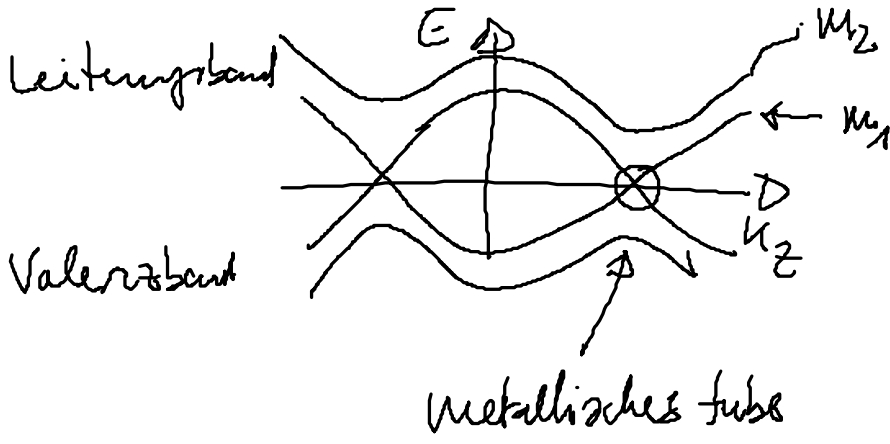
$\uparrow$  Subbandindex



Durchmesser

(6,6) nanotube (armchair)

12 Subbänder



(10,0) zigzag tube

10 Subbänder

