

4.2. Fast freie Elektronen

Fourierentwicklung

$$V(\underline{r}) = \sum_{\underline{G}} V(\underline{G}) e^{i\underline{G}\underline{r}}$$

$$\text{O.B.D.A.: } V(0) = 0$$

$$\psi(\underline{r}) = e^{i\underline{k}\underline{r}} \sum_{\underline{G}} F(\underline{k} - \underline{G}) e^{-i\underline{G}\underline{r}}$$

$\underline{G} = 0$: freies El.
(ungestörte ab. Well.)

→ Einsetzen in Schrödingergl.

$$\left(\frac{\hbar^2}{2m} (\underline{k} - \underline{G})^2 - E(\underline{k}) \right) F(\underline{k} - \underline{G}) + \sum_{\underline{G}'} V(\underline{G}' - \underline{G}) F(\underline{k} - \underline{G}') = 0 \quad (*)$$

0. Näherung -: $E(\underline{k}) \approx \frac{\hbar^2 \underline{k}^2}{2m} = E^0(\underline{k})$

$$\rightarrow F(\underline{k} - \underline{G}) = \frac{\sum_{\underline{G}'} V(\underline{G}' - \underline{G}) F(\underline{k} - \underline{G}')}{\frac{\hbar^2}{2m} (\underline{k}^2 - (\underline{k} - \underline{G})^2)}$$

(1. Ordnung
Störungsrechnung)

groß, falls $\underline{k}^2 \approx (\underline{k} - \underline{G})^2$, d.h. Bragg-Bedingung
($\hat{=}$ Rand der Brillouin-Zone)

↓
größte Störung der
Energie $E(\underline{k})$

oder $\underline{G} = 0$ (ungestörter Anteil)

Berücksichtige in (*) nur $F(\underline{k} - \underline{G})$ und $F(\underline{k})$

$$G=0: \left(\frac{\hbar^2}{2m} k^2 - E \right) F(k) + V(G) F(k-G) = 0$$

$$G' = G \text{ in } \Sigma_{G'}$$

$$G \neq 0: \left(\frac{\hbar^2}{2m} (k-G)^2 - E \right) F(k-G) + V(-G) F(k) = 0$$

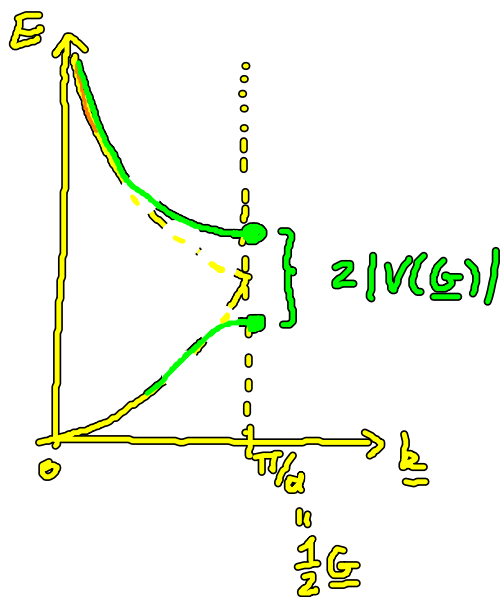
$$G' = 0 \text{ in } \Sigma_{G'}$$

Sekular determinante: (mit $E^0(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$, $E^0(k-G) = \frac{\hbar^2 (k-G)^2}{2m}$)

$$0 = \begin{vmatrix} E^0(k) - E & V(G) \\ V(G) & E^0(k-G) - E \end{vmatrix} \quad \begin{cases} V(G) = V(-G) \\ V(0) = 0 \end{cases}$$

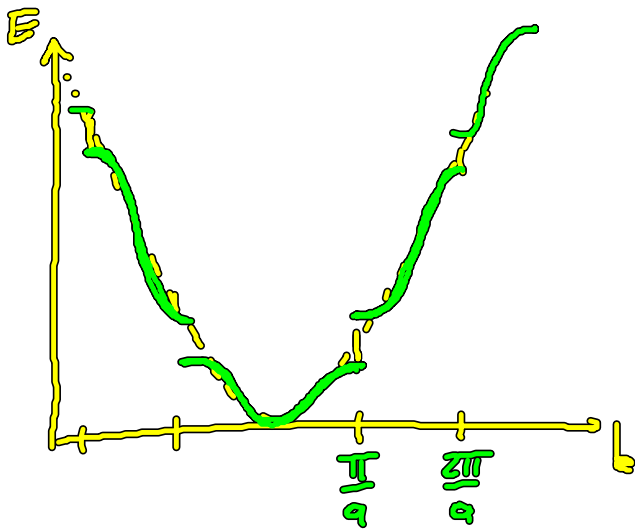
$$= (E^0(k) - E)(E^0(k-G) - E) - V(G)^2$$

$$E(k) = \frac{1}{2} (E^0(k-G) + E^0(k)) \pm \sqrt{\frac{1}{4} (E^0(k-G) - E^0(k))^2 + V(G)^2}$$

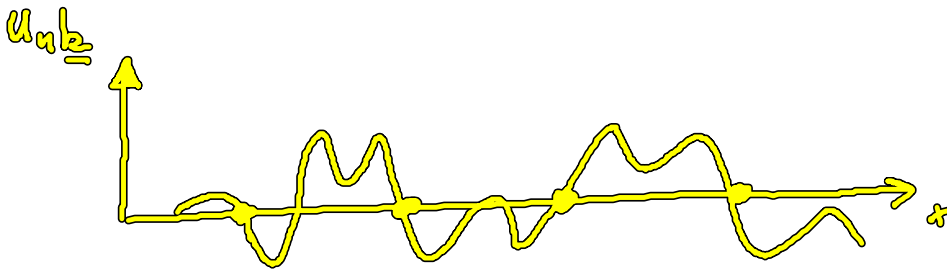


$$E^0(k) = E^0(k-G) \\ \rightarrow E(k) = E^0(k) \pm V(G)$$

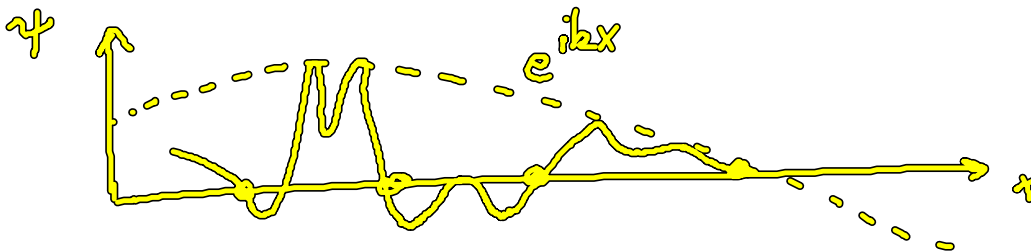
vertikaler Energiebereich
"Energieleiter"



allg.: erlaubte und verbotene Energiebereiche folgen aufeinander



"p-artig"
(= 0 an Gitterpunkten)



4.3. Näherung für stark gebundene Elektronen

(tight binding approximation)

- Festkörper aus schwach WW neutrale Atome zusammengesetzt
 → lineare Superposition von Atomorbitalfunktionen
 (LCAO - linear combination of atomic orbitals)

Schrödinger-Gl. eines freien Atoms am Gitterplatz \underline{R}_m :

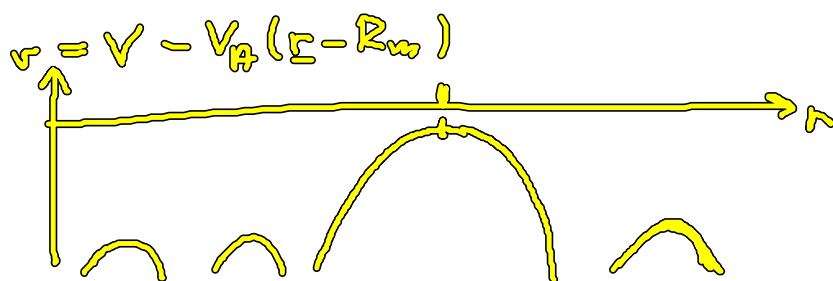
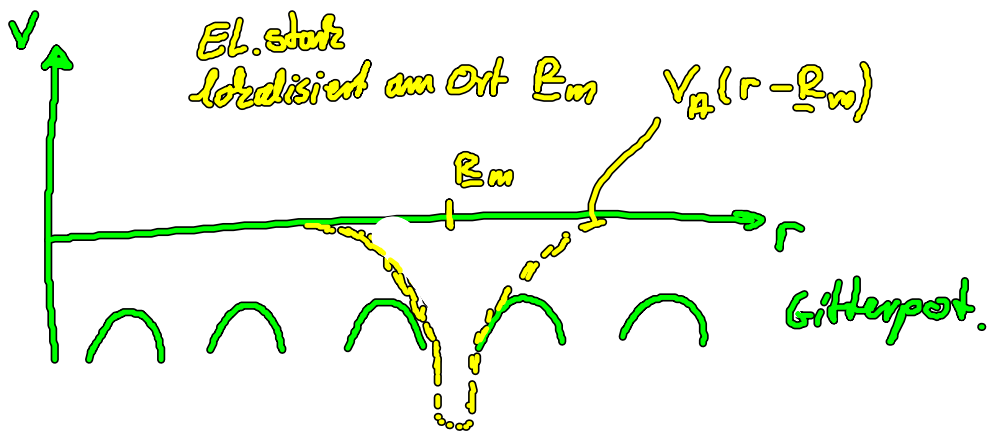
$$H_A(\underline{r} - \underline{R}_m) \psi_n(\underline{r} - \underline{R}_m) = E_n \psi_n(\underline{r} - \underline{R}_m) \quad \psi_n \text{ Atom-Funktion}$$

Schrödinger-Gl. eines Elektrons im Gesamtpot. aller Atome

$$\boxed{H \psi_{nk} = E(k) \psi_{nk}} \quad \psi_{nk} \text{ Bloch-Fkt.}$$

mit $H = H_A + \overset{V}{\text{(Störung)}}$

$$= \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V_A(\underline{r} - \underline{R}_m)}_{H_A} + \underbrace{\sum_{m' \neq m} V_A(\underline{r} - \underline{R}_{m'})}_{V}$$



Lösungsansatz

- muss Bloch-Theorem erfüllen

$$\psi_{nk}(\underline{r}) := \sum_{m=1}^N a_m \psi_n(\underline{r} - \underline{R}_m)$$

spez. Wahl
=
Atom

$$\sum_{\underline{R}'} e^{i\underline{k} \cdot \underline{R}'} \underbrace{\psi_n(\underline{r} - \underline{R}')}_{\substack{\text{Atomfunktion} \\ \text{lokalisiert bei } \underline{R}'}}$$

Block Theorem:

$$\begin{aligned} \psi_{nk}(\underline{r} + \underline{R}) &= \sum_{\underline{R}'} e^{i\underline{k} \cdot \underline{R}'} \psi_n(\underline{r} + \underline{R} - \underline{R}') \\ &= e^{i\underline{k} \cdot \underline{R}} \left[\sum_{\underline{R}'} e^{i\underline{k} \cdot (\underline{R}' - \underline{R})} \psi_n(\underline{r} - \underbrace{(\underline{R}' - \underline{R})}_{\underline{R}''}) \right] \\ &= e^{i\underline{k} \cdot \underline{R}} \psi_{nk}(\underline{r}) \end{aligned}$$

✓

Die ψ_{nk} sind nur Näherungslösungen

(existiert, falls $v=0$ überall, wo $\psi_{nk} \neq 0$)

- umso besser, je stärker lokalisiert die ψ_n sind

Verallgemeinerung

$$\psi(\underline{r}) = \sum_{\underline{R}} e^{i\underline{k} \cdot \underline{R}} \phi(\underline{r} - \underline{R})$$

$$\phi(\underline{r}) = \sum_n b_n \psi_n(\underline{r})$$

NB.: mit geeigneten ϕ (Wannier Funktionen f_n)
Raum ψ exakt dargestellt werden

$$\psi_{nk}(\underline{r}) = \sum_{\underline{R}} f_n(\underline{R}, \underline{r}) e^{i\mathbf{k}\cdot\underline{R}}$$

$$\text{mit } f_n(\underline{R}, \underline{r}) = \frac{1}{\Omega_{BZ}} \int d^3k e^{-i\mathbf{k}\cdot\underline{R}} \psi_{nk}(\underline{r})$$

$$\text{Aus } H|\psi\rangle = (H_A + v)|\psi\rangle = E(\mathbf{k})|\psi\rangle$$

$$\text{und } \langle \psi_m | H_A | \psi \rangle = E_m \langle \psi_m | \psi \rangle$$

$$\begin{aligned} \text{folgt } \langle \psi_m | H - H_A | \psi \rangle &= (E(\mathbf{k}) - E_m) \langle \psi_m | \psi \rangle \quad (\text{I}) \\ &= \langle \psi_m | v | \psi \rangle \end{aligned}$$

$$\psi(\underline{r}) = \sum_{\underline{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\underline{R}} \sum_n b_n \psi_n(\underline{r} - \underline{R}) \quad \text{eingesetzt in (I)}$$

$$(E(\mathbf{k}) - E_m) \sum_n b_n \sum_{\underline{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\underline{R}} \underbrace{\int \psi_m^*(\underline{r}) \psi_n(\underline{r} - \underline{R}) d^3r}_{\text{Überlapp-Integrale} \propto m_n(\underline{R})}$$

$$= \sum_n b_n \sum_{\underline{R}} e^{i\underline{k}\underline{R}} \underbrace{\int \psi_m^*(\underline{r}) \vee \psi_n(\underline{r}-\underline{R}) d^3r}_{-\gamma_{mn}(\underline{R})}$$

Für hinreichend stark bei $\varepsilon=0$ lokalisierte Atomfunktionen ψ_n ist $\alpha_{mn}(\underline{R})$, $\gamma_{mn}(\underline{R})$ für $\underline{R} \neq 0$ klein sowie $\gamma_{mn}(0)$ klein.

(da \vee nur für große r Werte stark liefert)

Mit $\int \psi_m^*(\underline{r}) \psi_n(\underline{r}) d^3r = \alpha_{mn}(0) = \delta_{mn}$ folgt

$$(E(\underline{k}) - E_m) b_m = - (E(\underline{k}) - E_m) \sum_n \left(\sum_{\underline{R} \neq 0} e^{i\underline{k}\underline{R}} \alpha_{mn}(\underline{R}) \right) b_n - \sum_n \left(\gamma_{mn}(0) + \sum_{\underline{R} \neq 0} e^{i\underline{k}\underline{R}} \gamma_{mn}(\underline{R}) \right) b_n$$

0. Näherung : $(E(\underline{k}) - E_m) b_m = 0$ V_m

$\Rightarrow E(\underline{k}) \approx E_{m_0}$, $b_{m_0} \neq 0$
 $b_m \approx 0$ für alle $m \neq m_0$ } Resonanzen bei den Atom-Niveaus

1. Näherung: (ohne Entartung) $n=m$ in R.S. von (I)

$$(E(k) - E_m) b_m = - (E(k) - E_m) \sum_{R \neq 0} e^{ikR} \alpha_{mm}(R) b_m \\ - (\gamma_{mm}(0) + \sum_{R \neq 0} e^{ikR} \gamma_{mm}(R)) b_m$$

$$E(k) \approx E_m - \frac{\gamma_{mm}(0) + \sum_{R \neq 0} e^{ikR} \gamma_{mm}(R)}{1 + \sum_{R \neq 0} e^{ikR} \alpha_{mm}(R)}$$

Beispiel: m sei atomares s -Niveau
 \Rightarrow s -Band

(i) $\psi_m(\underline{r}) = \psi_0(|\underline{r}|) \quad \forall R \rightarrow \alpha_{mm}(-R) = \alpha_{mm}(R)$

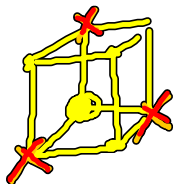
(ii) Inversionsymm. des Bravais-Gitter $\rightarrow v(-r) = v(r)$
 $\rightarrow \gamma_{mm}(R) = - \int \psi^*(|r|) v(r) \psi(|r-R|) d^3r$
 $= \gamma_{mm}(-R)$

(iii) $\left| \sum_{R \neq 0} e^{ikR} \alpha_{mm}(R) \right| \ll 1$

(iv) nur nächste Nachbar WW (nn) in $\sum_{\underline{R}}$

$$\rightarrow E(\underline{k}) \approx E_s - \mu_{ss}(0) - 2 \sum_{\substack{m \\ R > 0}} \mu_{ss}(R) \cos(\underline{k} \cdot \underline{R})$$

primitiv - kubischer Kristall: $\underline{R} = (\underbrace{a, 0, 0}, \underbrace{0, a, 0}, \underbrace{0, 0, a})$

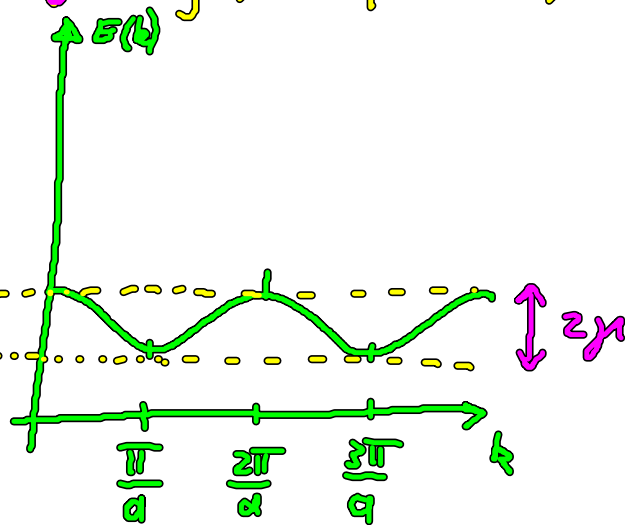
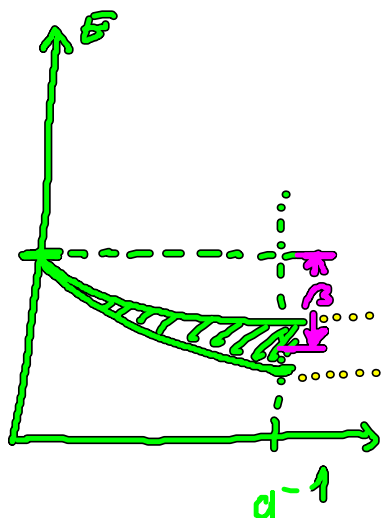
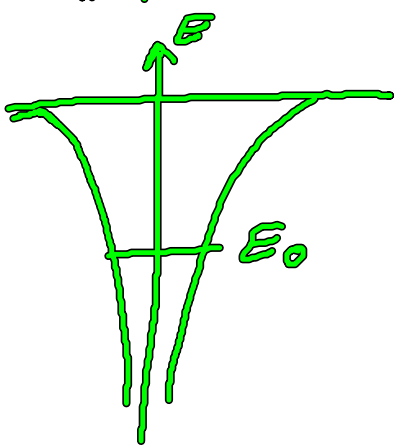


$$E(\underline{k}) = E_s - \beta - 2\gamma (\cos k_x a + \cos k_y a + \cos k_z a)$$

$$\beta := - \int |\psi_0|^2 v d^3r$$

$$\gamma = - \int \psi_0^*(r) \psi_0(r - \underline{R}) v d^3r$$

Atom



Bemerkungen

(i) Tight-binding-Näherung liefert schmale Bänder;

(ii) für $|ka| \ll 1$ (beim Γ Punkt)

$$E(k) = E_0 - \beta - \gamma + \gamma a^2 k^2$$

isotropes parabol. Band