

# Bloch Theorem

$$\| e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_n} \psi_{\lambda,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \psi_{\lambda,\mathbf{k}}(\mathbf{r}+\mathbf{R}_n) \|$$

## Bloch Wellenfunktion

$$\| \psi_{\lambda,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}}{\sqrt{V}} u_{\lambda\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \|$$

Wie kann man die Bloch fkt bestimmen?

$$H = \frac{p^2}{2m} + V(\mathbf{r})$$

$$H \psi_{\lambda,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \left( \frac{p^2}{2m} + V(\mathbf{r}) \right) \psi_{\lambda,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = E_{\lambda\mathbf{k}} \psi_{\lambda,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow \sum_j \frac{\partial^2}{\partial x_j^2} \psi_{\lambda,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) &= \sum_j \frac{\partial^2}{\partial x_j^2} \frac{e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}}{\sqrt{V}} u_{\lambda\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \leftarrow \text{Produktregel} \\ &= -\mathbf{k}^2 \psi_{\lambda,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) + 2i \sum_j k_j \frac{e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}}{\sqrt{V}} \frac{\partial u_{\lambda\mathbf{k}}}{\partial x_j} + \frac{e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}}{\sqrt{V}} \sum_j \frac{\partial^2 u_{\lambda\mathbf{k}}}{\partial x_j^2} \\ &= \frac{e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}}{\sqrt{V}} (\nabla + i\mathbf{k})^2 u_{\lambda\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \end{aligned}$$

$$\| \left[ -\frac{\hbar^2}{2m_0} (\nabla + i\mathbf{k})^2 + V(\mathbf{r}) \right] u_{\lambda\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = E_{\lambda}(\mathbf{k}) u_{\lambda\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \|$$

Die Wellenfkt sollten orthonormal sein

$$\int_V d^3\mathbf{r} \psi_{\lambda\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) \psi_{\lambda'\mathbf{k}'}(\mathbf{r}) = \delta_{\lambda\lambda'} \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}$$

Bandindex  $\lambda$   $\swarrow$  Kristallimpuls  $\mathbf{k}$

$\Downarrow$

$$\| 1 = \frac{1}{V} \int d^3\mathbf{r} |u_{\lambda\mathbf{k}}(\mathbf{r})|^2 \|$$

$$\Rightarrow V = N\Omega \quad \Rightarrow \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d^3v |u_{\lambda, k}(v)|^2 = 1$$

periodische Randbedingungen

Trick zur Behandlung von beliebigen Formen großer Kristalle

$\Rightarrow$  minimiert Oberfläche

Also:

$$\psi_{\lambda, k}(\underline{r} + N_i \underline{a}_i) = \psi_{\lambda, k}(\underline{r})$$

Wegen

$$e^{i\underline{k} \cdot (\underline{R}_m + N_i \underline{a}_i)} = e^{i\underline{k} \cdot \underline{R}_m}$$

folgt

$$\underline{k} \cdot N_i \underline{a}_i = 2\pi M \quad \leftarrow \text{Ganzzahl}$$

$$\underline{k} = k_1 \underline{a}_1 + k_2 \underline{a}_2 + k_3 \underline{a}_3$$

$$\Rightarrow \underline{k} = \frac{2\pi}{N_i} (h, l, l) \quad h, l, l \in \mathbb{Z}$$

bestimmt Anzahl der möglichen  $\underline{k}$  Vektoren fest.

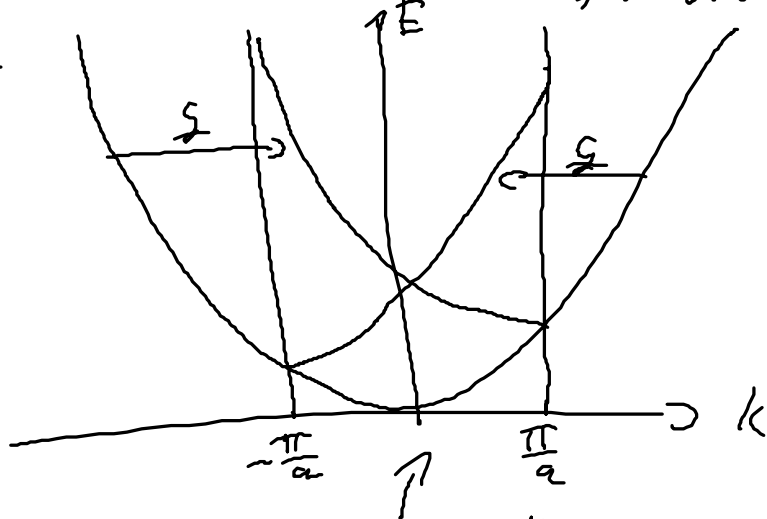
### III. 2 Fast ungebundene Elektronen

Idee: schwach gebundene Elektronen verhalten sich fast wie freie Elektronen.

$$E_{\lambda, k} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

$$E_{\lambda, k} = \frac{\hbar^2 (k + \delta)^2}{2m}$$

für alle  $\delta$



Wir betrachten jetzt, das Potential  $V(\underline{r})$  als Störung:  $\uparrow$  1. Brillouin Zone

$$V(\underline{r}) = \sum_{m \neq 0} V(\underline{k}_m) e^{i\underline{k}_m \cdot \underline{r}}$$

Wir stellen jetzt auch den Blockanteil in  $\underline{k}$ -Raum dar:

$$u_{\lambda, k}(\underline{r}) = \sum_m u(\underline{k}_m) e^{i\underline{k}_m \cdot \underline{r}}$$

$$\sum_m \left( \frac{\hbar^2}{2m} (k+k_m)^2 - E_x(k) + \sum_l V(k_l) e^{i(k_l \cdot k)} \right) u(k_m) e^{i k_m \cdot k} = 0$$

(Mit  $e^{-i k_n \cdot k}$  multiplizieren und  $\int dV$ )

$$\left( \frac{\hbar^2}{2m} (k+k_n)^2 - E(k) \right) u(k_n) + \sum_m V(k_n - k_m) u(k_m) = 0$$

Wir lösen die Gl. in Störungstheorie:

1) Bandstruktur weicht wenig um der freien Dispersionsrelation ab:

$$E^{(0)}(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

2) Die  $u$  ist naturgemäß konstant  $u^{(0)} = 1$

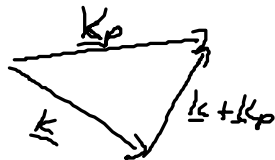
$$\Rightarrow u^{(0)}(k \neq 0) = 0$$

Dann

$$\left( \frac{\hbar^2}{2m} (k+k_m)^2 - \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \right) u^{(1)}(k_n) + V(k_n) u^{(0)}(0) \stackrel{k \ll 1}{=} 0$$

$$u^{(1)}(k_n) = - \frac{V(k_n)}{\left( \frac{\hbar^2}{2m} (k+k_m)^2 - \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \right)}$$

Der Nenner wird groß am Rand der Brillouinzone  
 $\| (k+k_p)^2 = k^2 \|$

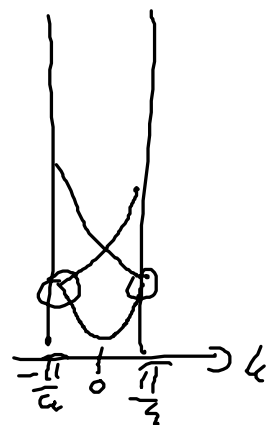


für große Störung der Blochwellen

Damit der größte Beitrag um  $k_m = 0$

und  $k_m = k_p$  erfolgen sollte

$$k_m = 0$$

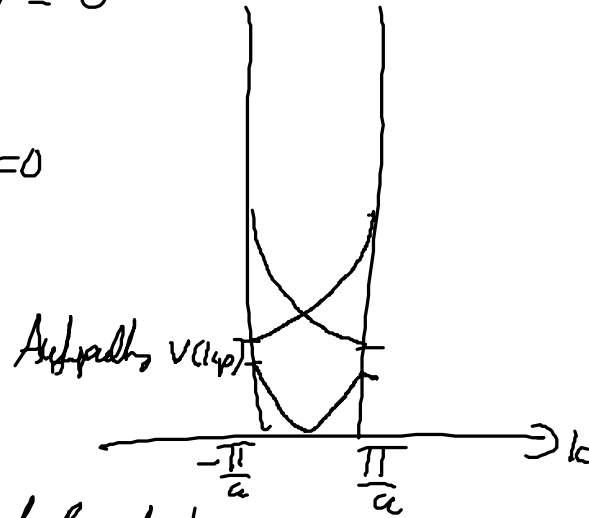


$$\left[ \frac{\hbar^2}{2m} k^2 - E(k) \right] u(0) + V(-k_p) u(k_p) = 0$$

$$k_m = k_p$$

$$\left[ \frac{\hbar^2}{2m} (k+k_p)^2 - E(k) \right] u(k_p) + V(k_p) u(0) = 0$$

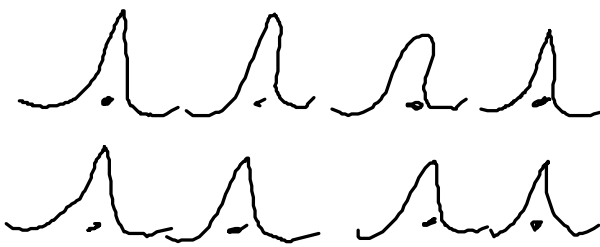
$$E(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + |V(k_p)|$$



### III.3 Tight-Binding Näherung (Beispiel f. Bandstrukturrechnung)

TB ist eine wichtige Methode zur Bestimmung von Bandstrukturen. Vorallem eine Methode für Materialien mit starken (meist kovalenten) Bindungen. Methode ist völlig ungeeignet z.B. Ionenkristalle, Metalle wie Na, K etc.

Idee:



$\Rightarrow$   $\bar{u}$  überlapp der elektronischen Wellenfunkt zu weiter entfernten Atomen nimmt schneller ab!

Daher nur Wechselwirkungen zwischen elektronischen Orbitalen benachbarter Atome relevant. (Nächste Nachbarn Näherung)

Bem:  $\bar{u}$  benachbarte Nachbarn Näherung ist die nächste Approximationsstufe

Ausgangspunkt:

Atome an Position  $\underline{R}_n + \underline{r}_e$

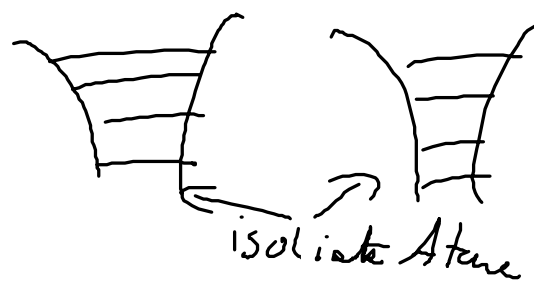
isolierte Atom:

$\uparrow$   
Anfangspunkt der Elementarzelle

Das ist für das l-Atom in der Elementarzelle.

$$H_e \phi_{m\ell}(r - R_n - r_e) = E_{m\ell} \phi_{m\ell}(r - R_n - r_e)$$

m-te Orbital



$$H_e = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V_e(r - R_n - r_e)$$

Effektives Potential des Atoms

Volles Problem

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + \sum_{\ell n} V_e(r - R_n - r_e)$$

Sucht  $\psi_{\lambda k}$ ,  $E_{\lambda k}$

$$H \psi_{\lambda k} = E_{\lambda k} \psi_{\lambda k}$$

Ansatz

$$\psi_{\lambda k}(r) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{n \in \Lambda} e^{ik \cdot (R_n + r_e)} \sum_m c_{m\ell} \phi_{m\ell}(r - R_n - r_e)$$

Anzahl der Zellen

n-te Zelle

Sonst für Erfüllung des Blochtheorems

$$\psi_{\lambda k}(r + R) = e^{ik \cdot R} \psi_{\lambda k}(r)$$

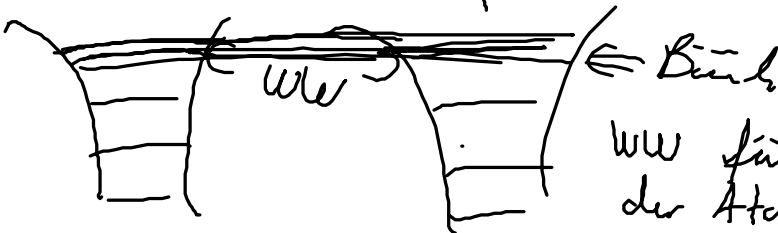
Ansatz erfüllt: Überlagerung der Wellenfunktion

Entwicklungskoeffizient für m Orbital an Atom  $\ell$

[in der n-ten Zelle]



WW  $\Rightarrow$



WW führt zur Aufspaltung der Atomlevel in Bündel

Einsetzen Ansatz in volles Problem

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} + \sum_{\underline{R}_n} V_e(\underline{r}-\underline{R}_n-\underline{r}_e) - E_{\underline{k}}\right) \sum_{\underline{R}_n} e^{i\underline{k} \cdot (\underline{R}_n + \underline{r}_e)} \int d\underline{r} \phi_{m'l'}^*(\underline{r}-\underline{R}_n-\underline{r}_e) \phi_{m'l}(\underline{r}-\underline{R}_n-\underline{r}_e) c_{m'l} = 0$$

$$\sum_{\underline{R}_n} e^{i\underline{k} \cdot (\underline{R}_n + \underline{r}_e)} \sum_m \left( \int d\underline{r} \phi_{m'l'}^*(\underline{r}-\underline{R}_n-\underline{r}_e) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + \sum_{\underline{R}_n} V_e(\underline{r}-\underline{R}_n-\underline{r}_e) - E_{\underline{k}}\right) \phi_{m'l}(\underline{r}-\underline{R}_n-\underline{r}_e) \right) c_{m'l} = 0$$

$$\sum_{\underline{R}_n} e^{i\underline{k} \cdot (\underline{R}_n + \underline{r}_e)} \sum_m \int d\underline{r} \phi_{m'l'}^*(\underline{r}-\underline{R}_n-\underline{r}_e) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + \sum_{\underline{R}_n} V_e(\underline{r}-\underline{R}_n-\underline{r}_e)\right) \phi_{m'l}(\underline{r}-\underline{R}_n-\underline{r}_e) c_{m'l} - E_{\underline{k}} \sum_{\underline{R}_n} e^{i\underline{k} \cdot (\underline{R}_n + \underline{r}_e)} \sum_m \int d\underline{r} \phi_{m'l'}^*(\underline{r}-\underline{R}_n-\underline{r}_e) \phi_{m'l}(\underline{r}-\underline{R}_n-\underline{r}_e) c_{m'l} = 0$$

$\delta_{nn'} \delta_{mm'} \delta_{l'l} + \text{Korrekturen}$   
 oder Löwdin Orbitale  
 (stehen für  $l \neq l'$   
 sehr recht aufeinander)

$$\sum_{\underline{R}_n} e^{i\underline{k} \cdot (\underline{R}_n + \underline{r}_e)} \sum_m \left( H_{l'l}^{m'm} - E_{\underline{k}} \delta_{mm'} \delta_{l'l} \right) c_{m'l} = 0$$

$$\sum_{\underline{R}_n} e^{i\underline{k} \cdot (\underline{R}_n + \underline{r}_e - \underline{R}_n' - \underline{r}_e')} \sum_m H_{l'l}^{m'm} c_{m'l} = E_{\underline{k}} c_{m'l}$$

- Eigenwertproblem in Matrixform
- Die Schrödingergl. wird durch Bestimmung der Eigenwzgl. gelöst:

Fall Diskussion von  $H_{\substack{m'l' \\ n'l'}}^{\substack{m'm \\ n'n}} = \int d\mathbf{r} \phi_{m'l'}^*(\mathbf{r}-\mathbf{R}_{n'}-\mathbf{r}_{e'}) \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + \sum_{\substack{l \neq l' \\ n \neq n'}} V_l(\mathbf{r}-\mathbf{R}_n-\mathbf{r}_e) \right) \phi_{n'l}(\mathbf{r}-\mathbf{R}_n-\mathbf{r}_e)$

(i)  $n=n', l=l'$

$$= \int d\mathbf{r} \phi_{m'l'}^*(\mathbf{r}-\mathbf{R}_{n'}-\mathbf{r}_{e'}) \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V_l(\mathbf{r}-\mathbf{R}_n-\mathbf{r}_e) \right) \phi_{n'l}(\mathbf{r}-\mathbf{R}_n-\mathbf{r}_e) + \sum_{\substack{l \neq l' \\ n \neq n'}} \int d\mathbf{r} V_l(\mathbf{r}-\mathbf{R}_n-\mathbf{r}_e) \phi_{n'l}(\mathbf{r}-\mathbf{R}_n-\mathbf{r}_e)$$

$$= E_{m'l'} \delta_{m'm} + \beta_{m'l', m'l} + \sum_{\substack{l \neq l' \\ n \neq n'}} \int d\mathbf{r} V_l(\mathbf{r}-\mathbf{R}_n-\mathbf{r}_e) \phi_{n'l}(\mathbf{r}-\mathbf{R}_n-\mathbf{r}_e)$$

(ii)  $n \neq n', l \neq l'$

$$= \int d\mathbf{r} \phi_{m'l'}^*(\mathbf{r}-\mathbf{R}_{n'}-\mathbf{r}_{e'}) \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V_l(\mathbf{r}-\mathbf{R}_n-\mathbf{r}_e) \right) \phi_{n'l}(\mathbf{r}-\mathbf{R}_n-\mathbf{r}_e) + \sum_{\substack{l \neq l' \\ n \neq n'}} \int d\mathbf{r} V_l(\mathbf{r}-\mathbf{R}_n-\mathbf{r}_e) \phi_{n'l}(\mathbf{r}-\mathbf{R}_n-\mathbf{r}_e)$$

$$= E_{m'l'} \delta_{n'n'} \delta_{l'l'} + t_{n'l', n'l} + \sum_{\substack{l \neq l' \\ n \neq n'}} \int d\mathbf{r} V_l(\mathbf{r}-\mathbf{R}_n-\mathbf{r}_e) \phi_{n'l}(\mathbf{r}-\mathbf{R}_n-\mathbf{r}_e)$$

Insgesamt gibt es: (with  $R_n \rightarrow \infty$ )

$$(E_{l'l} - E_{m'l'}) c_{m'l'}^k = \sum_{m'e} \left( \sum_{\substack{n \neq n' \\ l \neq l'}} e^{i(\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_n + \mathbf{r}_e - \mathbf{r}_{e'}))} t_{m'l', n'l} + \beta_{m'l', m'l} \right) c_{m'e}^k$$

↑ ↑  
Eigenwert Problem für  $c_{m'e}^k$