

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 sollte 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 λ Kristallimpuls \mathbf{k}

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

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

periodische Randbedingungen

Trick zur Behandlung von beliebigen Formen großer Kristalle

\Rightarrow definiert Oberfläche

Also:

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

Wegen

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

folgt
 $\mathbf{k} \cdot N_i \underline{a}_i = 2\pi M$ \leftarrow 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 \mathbf{k} Vektoren fest.

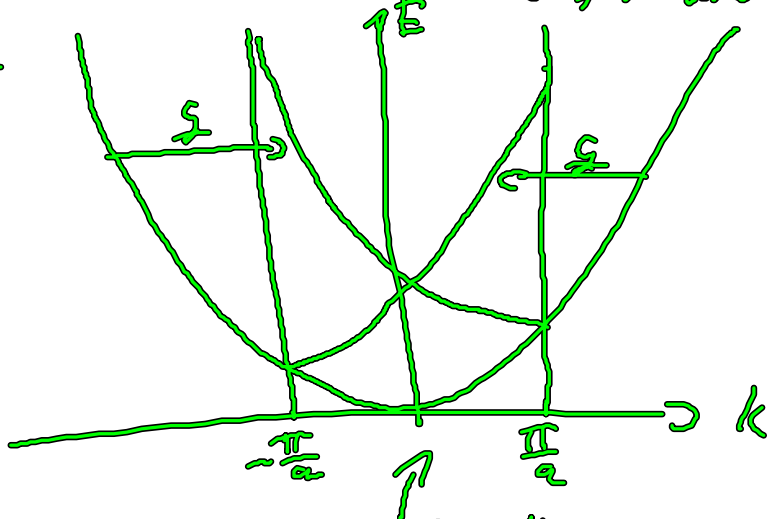
III.2 Fast ungebundene Elektronen

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

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

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

für alle ξ



Wir betrachten jetzt, das Potential $V(\underline{r})$

als Störung:
 1. Brillouin Zone

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

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

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

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

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

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

Wir lösen die Gl. in Störungstheorie:

1) Bandstruktur weicht wenig von der freien Dispersionrelation ab:

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

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

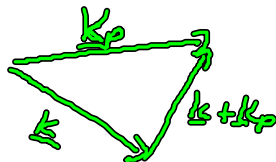
$$\Rightarrow u^{(0)}(k \neq 0) = 0$$

Dann

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

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

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

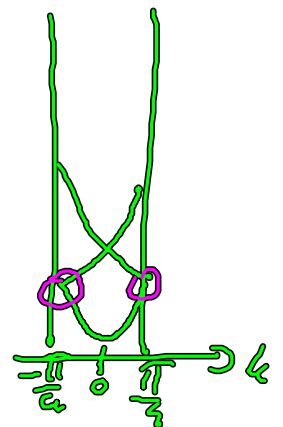


für große Störz der Bloch

Damit der größte Beitrag um $k_m = 0$

und $k_n = k_p$ erfolgen sollte

$$k_m = 0$$



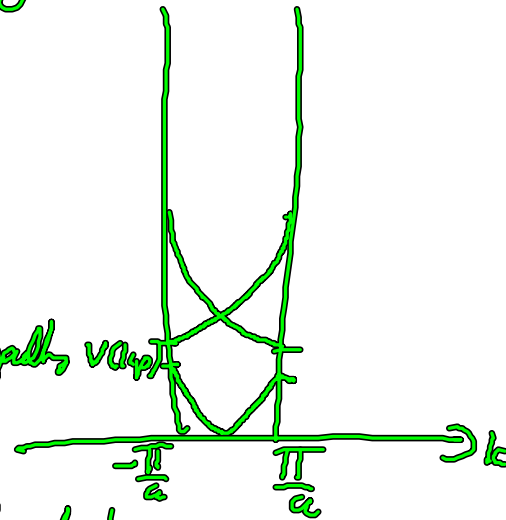
$$\left[\frac{\hbar^2}{2m} k^2 - E(k) \right] u(0) + V(-k_p) u(k_p) = 0$$

$$k_m = k_p$$

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

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

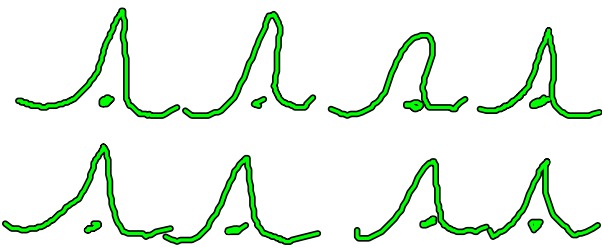
Aufgabe $V(k_p)$



III.3 Tight-Binding Näherung (Beispiel f. Bandstruktur)

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} beruht auf der elektronischen Wellenfunktion zu weiter entfernten Atomen nimmt schnell ab!

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

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

Ausgangspunkt:

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

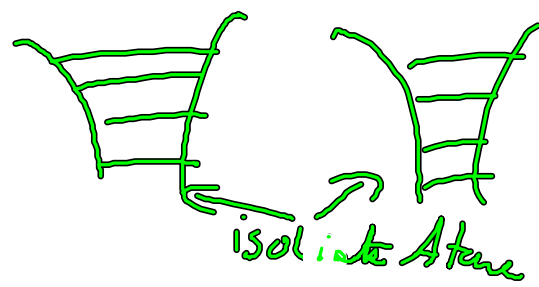
isoliertes Atom:

\uparrow
Anfangspunkt der Elektronenwellen

Das ist für das l. Atom in der Elektronenwellen

$$H_e \phi_{me}(x-R_n-x_e) = E_{me} \phi_{me}(x-R_n-x_e)$$

↑
m-te Orbital



$$H_e = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + \underbrace{V_e(x-R_n-x_e)}_{\text{Effektives Potential des Atoms}}$$

Voll Problem

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + \sum_{\mathbf{R}_n} V_e(x-R_n-x_e)$$

Sucht $\psi_{\mathbf{k}\mu}$, $E_{\mathbf{k}\mu}$

$$H \psi_{\mathbf{k}\mu} = E_{\mathbf{k}\mu} \psi_{\mathbf{k}\mu}$$

Ansatz

$$\psi_{\mathbf{k}\mu}(x) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}_n} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_n + x_e)} \sum_m c_{m\mu} \phi_{me}(x-R_n-x_e)$$

Ansatz
der Wellen

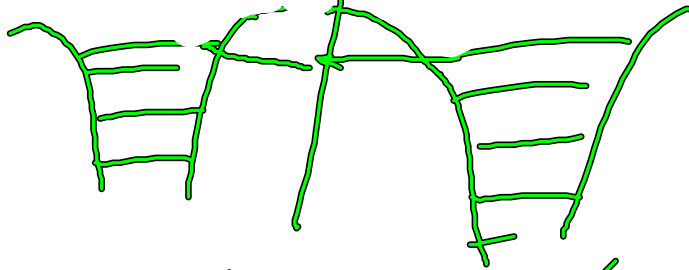
↑
n-te
Zelle

↓
Sorgt für
Erhaltung
des Blochtheums

↑
Entwicklungskoeffizient
für m Orbital
an Atom l

[in der n-ten Zelle]

Ansatz heißt: Überlagerung der Wellenfunktion
 $\psi_{\mathbf{k}}(x+B) = e^{i\mathbf{k} \cdot B} \psi_{\mathbf{k}}(x)$



W
=>



W führt zur Aufspaltung
der Atomlevel in Bänder

Einsetzen Ansatz in volles Problem:

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

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

$$\sum_{R_n} e^{i\underline{k} \cdot (\underline{R}_n + \underline{r}_e)} \sum_m \underbrace{\int d\underline{r} \phi_{n'l'}^*(\underline{x}-R_n-\underline{r}_e) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + \sum_{R_n} V_e(\underline{x}-R_n-\underline{r}_e)\right) \phi_{m'l}(\underline{x}-R_n-\underline{r}_e)}_{H_{n'l', m'l}^{n'm}} c_{m'l} - E_k \sum_{R_n} e^{i\underline{k} \cdot (\underline{R}_n + \underline{r}_e)} \sum_m \int d\underline{r} \underbrace{\phi_{n'l'}^*(\underline{x}-R_n-\underline{r}_e) \phi_{m'l}(\underline{x}-R_n-\underline{r}_e)}_{\delta_{n'l', m'l}} c_{m'l} = 0$$

$\delta_{n'l', m'l} = \delta_{n'l} \delta_{m'l} + \text{Korrekturen}$
 oder Ländere Orbitale
 (stehen für $l \neq l'$ verschwinden)
 Überlapp der Orbitale
 (schlechtbelegte)


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

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

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

Diskussion von $H_{n'l}^{n'l}$ = $\int dx \phi_{n'l}^*(x-R_{n'}-x_0) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + \sum_{n \neq n'} V_n(x-R_n+x_0) \right) \phi_{n'l}(x-R_n+x_0)$

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

$$\begin{aligned}
 &= \int dx \phi_{n'l}^*(x-R_{n'}-x_0) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V_n(x-R_n+x_0) + \sum_{\substack{n \neq n' \\ l \neq l'}} V_n(x-R_n+x_0) \right) \phi_{n'l}(x-R_n+x_0) \\
 &= E_{n'l} \delta_{n'l} + \beta_{n'l} \sum_{\substack{n \neq n' \\ l \neq l'}} \int dx \phi_{n'l}^*(x-R_{n'}-x_0) V_n(x-R_n+x_0) \phi_{n'l}(x-R_n+x_0)
 \end{aligned}$$


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

$$\begin{aligned}
 &= \int dx \phi_{n'l}^*(x-R_{n'}-x_0) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V_n(x-R_n+x_0) + \sum_{\substack{n \neq n' \\ l \neq l'}} V_n(x-R_n+x_0) \right) \phi_{n'l}(x-R_n+x_0) \\
 &= E_{n'l} \delta_{n'l} + \epsilon_{n'l} \sum_{\substack{n \neq n' \\ l \neq l'}} \int dx \phi_{n'l}^*(x-R_{n'}-x_0) V_n(x-R_n+x_0) \phi_{n'l}(x-R_n+x_0)
 \end{aligned}$$

Insgesamt sieht so: (with $R_n \rightarrow \infty$)

$$(E_k - E_{n'l'}) c_{n'l'}^k = \sum_{\substack{n \neq n' \\ l \neq l'}} \left(\sum_{i=0}^N e^{i(k-(R_n+R_{n'}-x_0))} \epsilon_{n'l'} \right) c_{n'l'}^k$$

$\uparrow \quad \nearrow$
 Eigenwert Problem für $c_{n'l'}^k$