

Wiederholung Blochfunktion

Ansatz für Blochwellenfunktion

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

V : Volumen des Kristalls

Bestimmungsgl. für Blochfunktion

$$\| \left[-\frac{\hbar^2}{2m_0} (\nabla + i\underline{k})^2 + V_0(\underline{r}) \right] u_{\lambda, \underline{k}}(\underline{r}) = E_{\lambda}(\underline{k}) u_{\lambda, \underline{k}}(\underline{r}) \|$$

III.2 Fast ungebundene Elektronen

Idee: schwach gebundene Elektronen verhalten sich

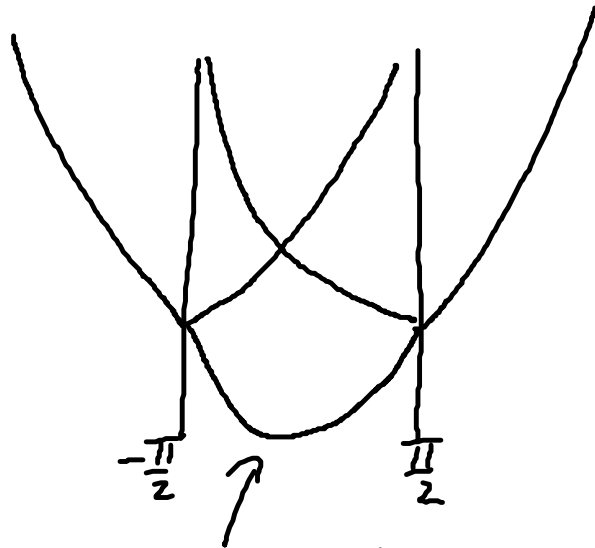
Wie freie Elektronen:

$$E_{\lambda,0} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

wegen

$$E_{\lambda,0} = \frac{\hbar^2 (k + G)^2}{2m}$$

für alle G .



Wir betrachten das Potential $V(x)$ als Störung: 1. Brillouin Zone

$$V(x) = \sum_m V(k_m) e^{i k_m \cdot x}$$

Darstellung im k -Raum

Wir stellen auch den Wellenfunktionsanteil in Form von dar:

$$u_{\lambda,0}(k) = \sum_m u(k_m) e^{i k_m \cdot k}$$

Einsetzen in die Bestimmungsgleichung für u :

$$\sum_m \left(\frac{\hbar^2}{2m_e} (k + k_m)^2 - E_{\lambda}(k) + \sum_e V(k_e) e^{i k_e \cdot k} \right) u(k_m) e^{i k_m \cdot k} = 0$$

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

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

Wir lösen die Gleichung in Störungstheorie:

1) Bandstruktur weicht wenig von freier Dispersion ab

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

2) Die Blochfunktion ist näherungsweise konstant $u(0)=1$ und $u(k)=0$ ($k \neq 0$)

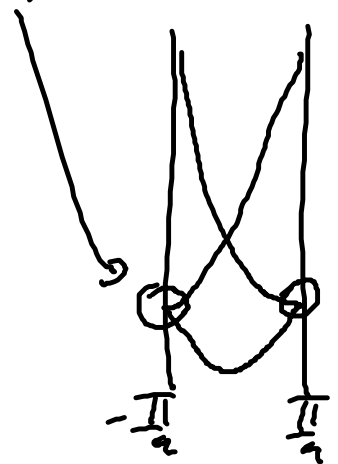
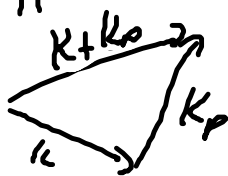
Dann
$$\left(\frac{\hbar^2}{2m} (k+k_m)^2 - \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \right) u^{(1)}(k_m) + V(k_m) u^{(0)}(0) = 0$$

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

$u^{(1)}(k_m)$ ist groß, falls Nenner ist klein, falls $(k+k_m)^2 = k^2$

Wir wählen

$\| k^2 = (k+k_p)^2 \|$
 um größten Beitrag zu u zu bestimmen!



Damit sollte der größte Beitrag, wenn $k_m=0$ und $k_m = k_p$ erfolgen!

$k_m = 0$

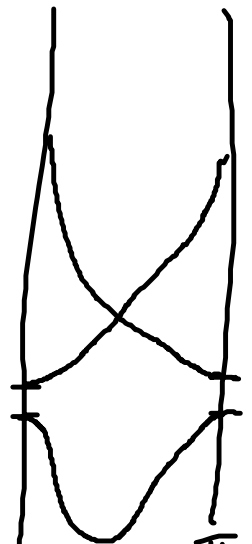
$$\left[\frac{\hbar^2}{2m} k^2 - E(k) \right] u(0) + V(-k_p) u(k_p) = 0$$

$k_m = k_p$

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

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

Das bedeutet, die Bänder spalten sich an den Rändern der Brillouin Zone auf.



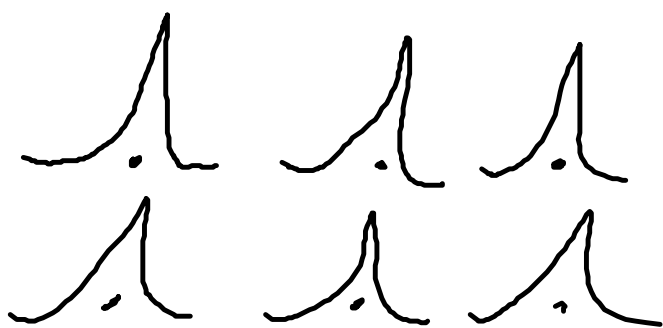
III.3 Tight-Binding Näherung (Beispiel für Bandstrukturrechnung)

$-\frac{\pi}{a}$ $\frac{\pi}{a}$

Eine wichtige Methode zur Berechnung der elektronischen Zustände ist die Tight-Binding Näherung.

Methode vor allem geeignet für Materialien mit starken (also zumeist kovalenten) Bindungen. Methode ungeeignet z.B. für Ionenkristalle mit Ionenbindung, Metalle Na, K etc.

Idee: Wellenfunktion stark an Atompositionen zentriert!



Überlappung der elektronischen Wellenfunktion weiter entfernter Atome schnell abnimmt.

Daher nur Wechselwirkung zwischen den elektronischen Orbitalen benachbarter Atome relevant. (Nächste-Nachbar-Näherung)
Bem: ℓ benachbarte Nachbarnäherung ist die nächste Stufe.

Ausgangspunkt

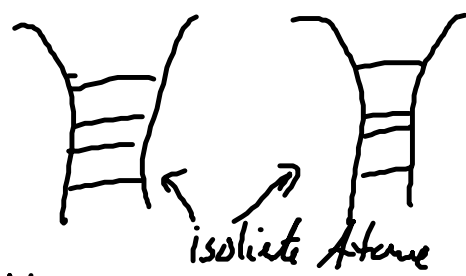
Atom an Position $\underline{R}_n + \underline{r}_e$ \swarrow ist Position des ℓ -ten Atoms in der Einheitszelle.
 \nearrow Mittelpunkt der Einheitszelle

$$H_e \phi_{m\ell}(\underline{r} - \underline{R}_n - \underline{r}_e) = E_m \phi_{m\ell}(\underline{r} - \underline{R}_n - \underline{r}_e)$$

$\phi_{m\ell}$ \nearrow n -tes Orbital

$$H_e = -\frac{\hbar^2}{2m_0} \Delta + V_e(\underline{r} - \underline{R}_n - \underline{r}_e)$$

Effektives Potential des Atoms



Volles Problem:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta + \sum_{\underline{R}_n} V_e(\underline{r} - \underline{R}_n - \underline{r}_e)$$

gesucht

$$H \psi_{\underline{k}} = E_{\underline{k}} \psi_{\underline{k}} \quad \text{gesucht}$$

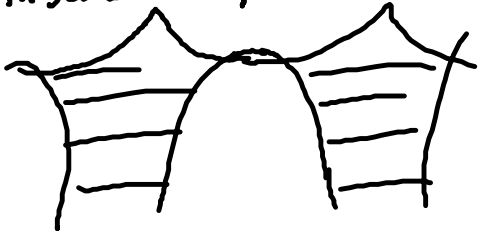
Ansatz

$$\psi_{\underline{k}}(\underline{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\underline{R}_n} e^{i\underline{k} \cdot (\underline{R}_n + \underline{r}_e)} \sum_m c_m \phi_m(\underline{r} - \underline{R}_n - \underline{r}_e)$$

\nearrow Normierung auf N Elementarzellen
 \nearrow n -te Zelle

Sucht für Erfüllung des Bloch Theorems

Ansatz entspricht Überlagerung der Wellenfunktion $(\psi_{\underline{k}}(\underline{r} + \underline{R}) = e^{i\underline{k} \cdot \underline{R}} \psi_{\underline{k}}(\underline{r}))$



Es fehlt die WW zwischen den Atomen



führt zur Aufspaltung der Level in Bändern.
Hier Behandlung in Störstreuung.

Einsetzen des Ansatzes in vollen Problem:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + \sum_{\vec{n}} V_{\vec{n}}(x - R_{\vec{n}} - r_{\vec{n}}) - E_{\vec{k}} \right) \sum_{R_n, l}^N e^{i\vec{k} \cdot (R_n + r_l)} \sum_m c_{ml} \phi_{ml}(x - R_n - r_l) = 0$$

Ziel: überführen in Matrixgleichung! $|\cdot \phi_{n'l'}^*(x - R_n - r_{l'})$

$$\sum_{R_n, l}^N e^{i\vec{k} \cdot (R_n + r_l)} \sum_m \left(\int dx \phi_{n'l'}^*(x - R_n - r_{l'}) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + \sum_{\vec{n}} V_{\vec{n}}(x - R_n - r_{\vec{n}}) - E_{\vec{k}} \right) \phi_{ml}(x - R_n - r_l) \right) c_{ml} = 0$$

$$-E_{\vec{k}} \sum_{R_n, l}^N e^{i\vec{k} \cdot (R_n + r_l)} \sum_m \int dx \phi_{n'l'}^*(x - R_n - r_{l'}) \phi_{ml}(x - R_n - r_l) c_{ml} = 0$$

$\delta_{n'l}$ & $\delta_{m'n'}$ & $\delta_{l'l'}$
 + Korrekturen
 überlapp der Orbitale
 Näherung!

$$\sum_{R_n, l}^N e^{i\vec{k} \cdot (R_n + r_l)} \sum_m \left(H_{l'l}^{n'n} - E_{\vec{k}} \delta_{m'n'} \delta_{l'l'} \delta_{nn'} \right) c_{ml} = 0$$

$$\left| \sum_{R_n, l}^N e^{i\vec{k} \cdot (R_n + r_l - R_{n'} - r_{l'})} \sum_m H_{l'l}^{n'n} c_{ml} = E_{\vec{k}} c_{m'l'} \right| \cdot e^{-i\vec{k} \cdot (R_{n'} + r_{l'})}$$

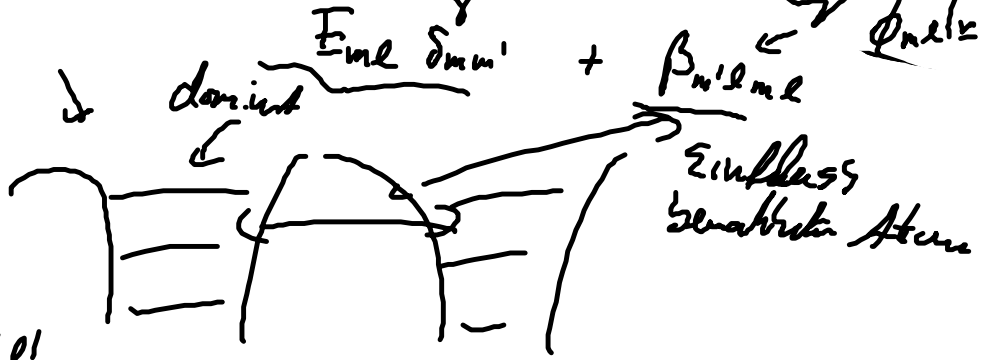
- Eigenwertproblem in Matrixform
- Durch Bestimmung des Eigenwertproblems lösen wir die Schrödinger-Gleichung.

Diskussion von

$$H_{n'l}^{m'm} = \int dx \phi_{m'l}^x(x-R_{n'}-x_{e'}) \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta + \sum_{\substack{e \neq l \\ n \neq n'}} V_e(x-R_n-x_e) \right) \phi_{n'l}(x-R_n-x_e)$$

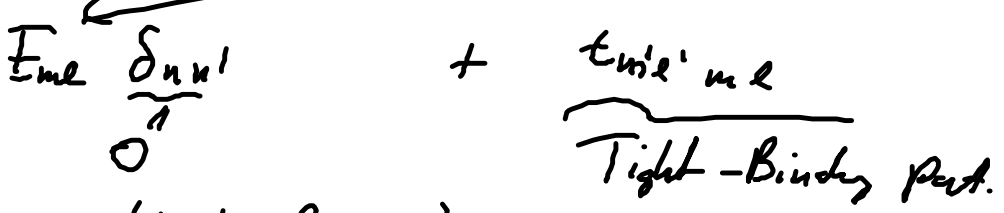
Fall (i) $n=n'$ $l=l'$

$$H_{n'l}^{m'm} = \int dx \phi_{m'l}^x(x-R_{n'}-x_{e'}) \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta + V_e(x-R_n-x_e) + \sum_{\substack{e \neq l \\ n \neq n'}} V_e(x-R_n-x_e) \right) \phi_{n'l}(x-R_n-x_e)$$



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

$$= \int dx \phi_{m'l}^x(x-R_{n'}-x_{e'}) \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta + V_e(x-R_n-x_e) + \sum_{\substack{e \neq l \\ n \neq n'}} V_e(x-R_n-x_e) \right) \phi_{n'l}(x-R_n-x_e)$$



Wichtigste gilt so: (Wähle $R_{n'}=0$)

$$(E_{\lambda k} - E_{m'l}) C_{n'l}^k = \sum_{m'l} \left(\sum_{\substack{R_n \neq 0 \\ e \neq l}}^N e^{i k \cdot (R_n + x_e - x_{e'})} e_{m'l} e_{m'l} + \beta_{m'l} e_{m'l} \right) C_{m'l}^k$$

Eigenwert Problem

Je nach Approximation
Stark
näher oder überwiegend stark