

Tight-binding Näherung / LCAD Methode

$$(\varepsilon(k) - \varepsilon_j) c_j^\lambda = \sum_i H_{ji}(\vec{k}) c_i^\lambda$$

$$H_{ji} = \sum_{n \neq 0} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_n} t_{ji}(n) + \beta_{ji}$$

$$\varphi_\lambda(\vec{k}, \vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{j, n} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_n} c_j^\lambda w_j(\vec{r} - \vec{R}_n)$$

Diagonalisierung der Matrix gibt die Eigenwerte $\varepsilon(k)_\lambda$
und die Eigenvektoren (\vec{c}) bestimmen die Wellenfunktion

unser Übergang zu Blochfunktionen $k \approx 0$:

$$\varphi_\lambda(\vec{k}, \vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \sum_{j, n} \underbrace{e^{i\vec{k}(\vec{R}_n - \vec{r})}}_{\text{}} c_j^\lambda \underbrace{w_j(\vec{r} - \vec{R}_n)}_{\text{}}$$

$$k \rightarrow 0 \quad \approx \frac{1}{\sqrt{N\Omega}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \sum_{j\mu} c_j^\mu w_j(\vec{r} - \vec{R}_\mu) \sqrt{\Omega} \quad \vec{r} \approx \vec{R}_\mu$$

↑
Volumenelemente

$$= \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{k=0,1}(\vec{r})$$

Blockfunktion.

Bemerkung zu t_{ji} bzw t_{ji}

$$t_{ji}(\omega) = \int d^3r w_j^*(\vec{r}) \Delta V w_i(\vec{r} - \vec{R}_\mu)$$

$$= \int d^3r w_j^*(\vec{r}) \sum_{\substack{\mu \\ \neq 0}} \underbrace{\frac{-e^2 z}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r} - \vec{R}_\mu|}}_{\text{Coulombpotential}} w_i(\vec{r} - \vec{R}_\mu)$$

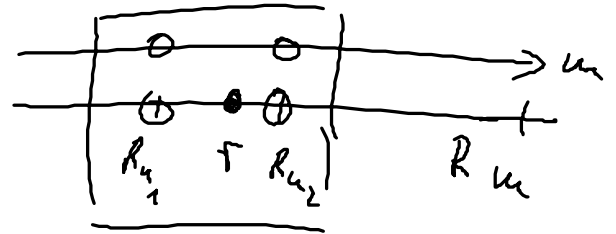
Coul-Elektro WW
(einfachstes Modell)

($u=0$. steckt in ϵ_j)

bestmgl. Überlapp unter
Integral

$$\approx \int d^3r w_j^*(r) \frac{-e^2 z}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r} - \vec{R}_u|} \frac{1}{|\vec{r} - \vec{R}_u|} w_i(\vec{r} - \vec{R}_u)$$

$$\equiv t_{ji}(u)$$



Vorsicht bei t_{ij} abschätzen:

$$t_{ii} : \begin{array}{c} \vec{R}_1 \rightarrow \\ \text{[i | i]} \end{array} \rightarrow t_{ii} < 0$$

z.B. für s-Funktion ist $t_{ii} < 0$

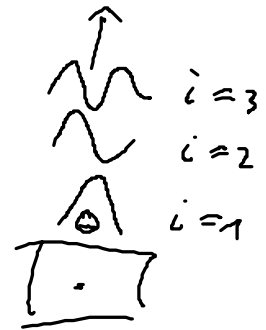
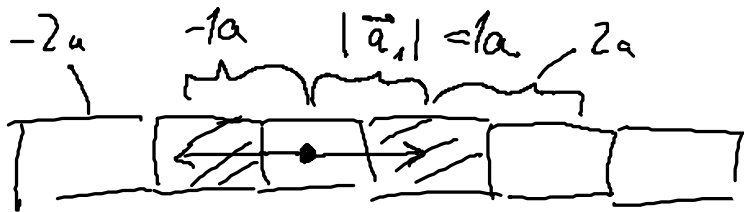
$$t_{ii} : \text{[wavy line]} \rightarrow t_{ii} > 0$$

z.B. für p-Funktion ist $t_{ii} > 0$

t_{ji} keine tight binding Parameter

Beispiele

a) 1-dimensionales Festkörper



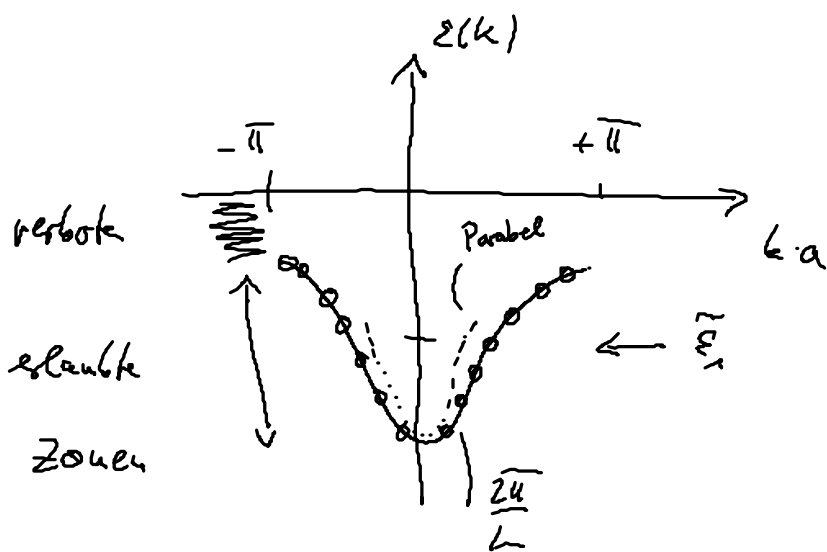
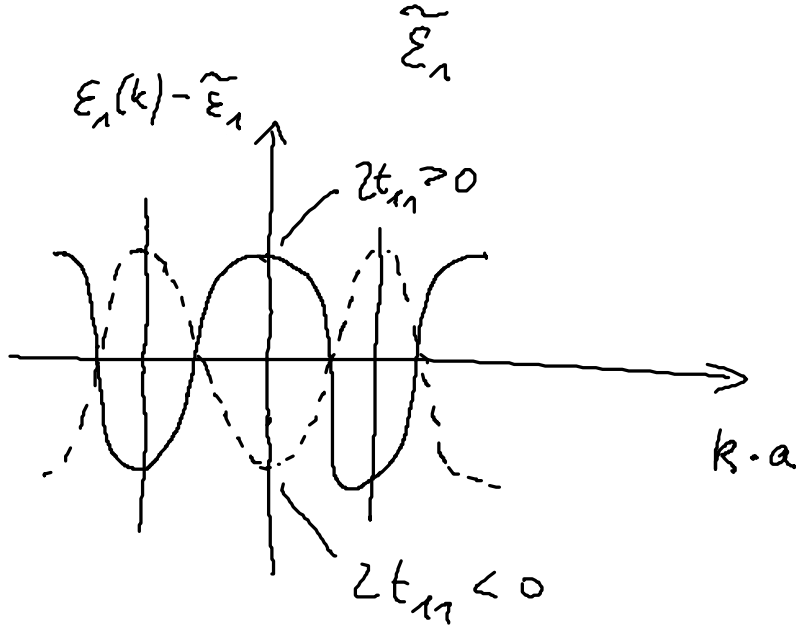
$$H_{ij}(k) = \sum_{\substack{n=-1 \\ n=0}}^{n=+1} e^{ikna} t_{ji}(n) + \beta_{ji}$$

(i) ohne Basis : 1 Orbital pro Zelle $i=1$

H_{ij} ist nur eine Zahl, kein Matrix

$$(\varepsilon_1(k) - \varepsilon_1) = 2 t_{11} \cos(ka) + \beta_{11}$$

$$\varepsilon_1(k) = \underbrace{\varepsilon_1 + \beta_{11}} + 2 t_{11} \cos(ka)$$



Es gibt erlaubte und verbotene Zonen

man erkennt für eine Entwicklung um k

$$\epsilon_n(k) = \tilde{\epsilon}_1 + 2t_{11} + t_{11}a^2k^2$$

$$\epsilon_n(k) = \tilde{\epsilon}_1 + \underline{\underline{t_{11}a^2k^2}}$$

Dispersionsrelation in 1d Festkörper
mit 1. Orbital

Vergleich mit der 1d Schrödingergleichung.

$$\varepsilon(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \sim \frac{\hbar^2}{2m} k^2$$

Interpretation: Bewegg. erfolgt ähnlich wie bei der Schrödingergleichung, aber mit anderer Masse m^*

$$m \rightarrow m^* = \frac{\hbar^2}{2\varepsilon_m a^2}$$

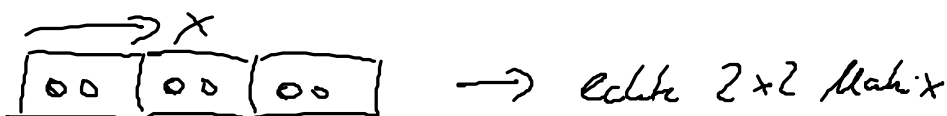
Diese Masse heißt effektive Masse m^* .

Das Elektron wird zum Quasiteilchen, das sich im FK „frei“ mit einer neuen Masse bewegt, das Elektron wird ein angezogenes Elektron.

Man sieht, daß m^* von der Tight-binding Parameter abhängt und sogar negativ werden kann

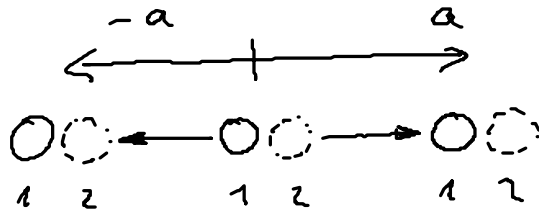
(ii) eindimensionales Festkörper mit Basis

$i, j = 1, 2$ zweiatomige Basis oder 2 Orbitale



→ 2 Eigenwerte $\varepsilon^\lambda(k)$, $\lambda = 1, 2$ x-Richtung

$$(\varepsilon_\lambda(k) - \varepsilon_j) c_j^\lambda = \sum_{i \neq 0} \sum_{k \neq 0} (e^{ikR_n} t_{ji}(a) + \beta_{ji}) c_i$$

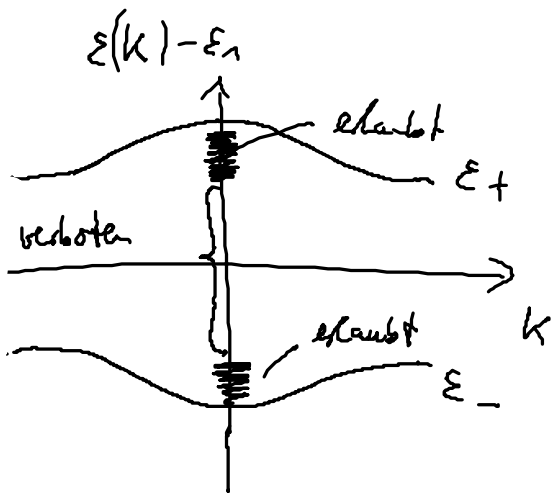


$$e^{ika} t_{21}(a) + e^{-ika} t_{12}(a)$$

$$\det \begin{pmatrix} (\varepsilon_\lambda(k) - \varepsilon_1) & t_{12} e^{-ika} + \beta_{12} \\ t_{21} e^{ika} + \beta_{21} & (\varepsilon_\lambda(k) - \varepsilon_2) \end{pmatrix} \stackrel{!}{=} 0$$

einfaches Modell: $\varepsilon_1 = \varepsilon_2$ f. 2 identisch Atom in Zelle
z.B. Graphen

$$\begin{aligned} \varepsilon(k) &= \varepsilon_1 \pm \left(|t_{12}|^2 + |\beta_{12}|^2 + \underbrace{\beta_{12} t_{21} e^{-ika} + \beta_{21} t_{12} e^{ika}}_{\text{reell}} \right)^{1/2} \\ &= \varepsilon_1 \pm \left(|t_{12}|^2 + |\beta_{12}|^2 + 2\beta_{12} t_{21} \cos(ka) \right)^{1/2} \end{aligned}$$




Man erkennt dass die beiden Orbitale hybridisieren:

führt zu einer Aufspaltung: ε_+ / ε_-

und die periodische Wellenfunktion zu

den k -Punkten als Quantenzahlen

Für festes ε nennt man $\varepsilon_1(k)$ ein Band

( umfasst die Energiezustände eines Bands)

Die Bänder in den elektronischen Zuständen kristallin

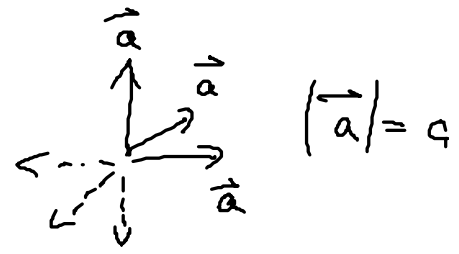
sind durch verbotene Zonen getrennt.

b) Dreidimensionales kubisches Gitter ohne Basis $i=j=1$

$$i=j=1 \rightarrow \lambda=1, \text{ eine Lösung der Matrix}$$

$$\varepsilon(\vec{k}) = \tilde{\varepsilon}_1 + \sum_{u \neq 0} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_u} t_u$$

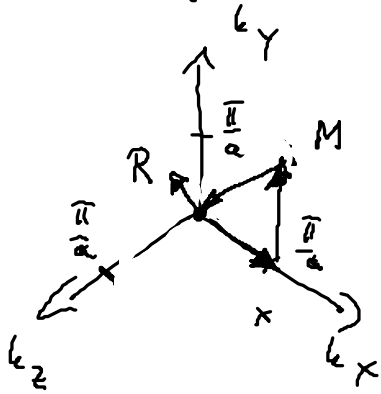
$u = 1-6$ (6 Würfelfäll in
verschiedene Richtungen)



$$= \tilde{\varepsilon}_1 + t_u \left(e^{ik_x a} + e^{-ik_x a} + e^{ik_y a} + e^{-ik_y a} + e^{ik_z a} + e^{-ik_z a} \right)$$

$$= \tilde{\varepsilon}_1 + 2t_u \left(\cos(k_x a) + \cos(k_y a) + \cos(k_z a) \right)$$

zur Abbildung der 1. Brillouinzone:

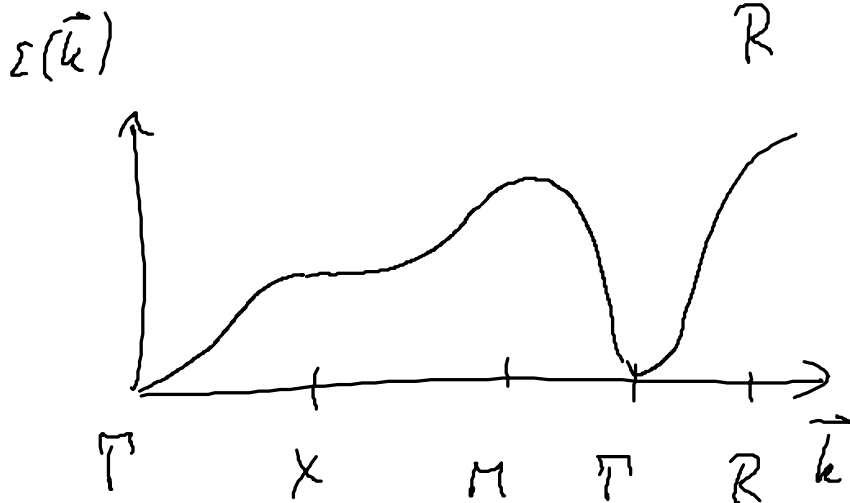


$$\Gamma = (0, 0, 0)$$

$$X = \left(\frac{\pi}{a}, 0, 0 \right) \quad k_x \text{ variabel}$$

$$M = \left(\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}, 0 \right) \quad k_y \text{ variabel}$$

$$R = \left(\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a} \right)$$



2.3 Effektive Masse Tensor

hätte gesehen um $\vec{k} = 0$ könnte man
 eine effektive Masse einführen, systematischer Zugang

$$\left(\frac{p^2}{2m} + V_G(\vec{r}) \right) \psi_{\lambda k}(\vec{r}) = \epsilon_{\lambda k} \psi_{\lambda k}(\vec{r})$$

$\psi_{\lambda}(k, r) \rightarrow \psi_{\lambda k}(r)$ f. Blochfunktionen

$$\psi_{\lambda k}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} u_{\lambda k}(\vec{r}) \quad \text{als Blochansatz}$$

in die Schrödingergleichung einsetzen

$$\left(\frac{p^2}{2m} + V_G(\vec{r}) + \underbrace{\frac{\hbar}{m} (\vec{k} \cdot \vec{p})}_{\vec{k} \cdot \vec{p} \text{ Störungstheorie}} \right) u_{\lambda k}(\vec{r}) = \underbrace{\left(\epsilon_{\lambda k} - \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \right)}_{\Delta \epsilon_{\lambda}} u_{\lambda k}(\vec{r})$$

weil wir uns für

$\vec{k} = 0$ interessieren

Nullte Ordnung: ($k = 0$)

$$\left(\frac{p^2}{2m} + V_G(\vec{r}) \right) u_{\lambda 0}(\vec{r}) = \Delta \epsilon_{\lambda} u_{\lambda 0}(\vec{r})$$

wird als bekannt vorausgesetzt, kann gelöst werden
(Beginn der VL)

diskretes Kristall mit Inversionssymmetrie

$$V_G(\vec{r}) = V_G(-\vec{r}) \rightarrow \underline{u_{\lambda 0}(\vec{r}) = u_{\lambda 0}(\vec{r})}$$

1. Ordnung Störungstheorie

$$\begin{aligned} \Delta \varepsilon_{\lambda}^{(1)} &= \langle u_{\lambda 0} | H_{\text{Störung}} | u_{\lambda 0} \rangle \\ &= \frac{\hbar}{m} \int d^3r \underbrace{u_{\lambda 0}^*(r)}_{\sim} \underbrace{\vec{k} \cdot \vec{p}}_{\sim} \underbrace{u_{\lambda 0}(r)}_{\sim} = 0 \end{aligned}$$

$A_{\lambda} \rightarrow 0$

weil immer über antisymmetrische Integrande integriert wird

2. Ordnung Störungstheorie

$$\Delta \varepsilon_{\lambda}^{(2)} = \sum_{\lambda' \neq \lambda} \frac{\langle u_{\lambda 0} | H_{\text{Störung}} | u_{\lambda' 0} \rangle \langle u_{\lambda' 0} | H_{\text{Störung}} | u_{\lambda 0} \rangle}{\varepsilon_{\lambda 0} - \varepsilon_{\lambda' 0}}$$

$\underbrace{\Delta \varepsilon_{\lambda}^{(2)}}_{\varepsilon_{\lambda k} - \frac{\hbar^2 k^2}{2m}}$

$$\varepsilon_{\lambda k}^{(2)} = \varepsilon_{\lambda 0} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \frac{\hbar^2}{m^2} \sum_{\alpha, \alpha'} k_{\alpha} k_{\alpha'} \sum_{\lambda'} \frac{P_{\lambda \lambda'}^{\alpha} P_{\lambda' \lambda}^{\alpha'}}{\varepsilon_{\lambda 0} - \varepsilon_{\lambda' 0}}$$

$$\text{mit } p_{\lambda\lambda'} = \int d^3r u_{\lambda 0}^*(r) \vec{p} u_{\lambda' 0}(r)$$

Tensor der effektiven Masse:

$$\left(\frac{1}{m^*} \right)_{\alpha\alpha'} = \frac{1}{m} \delta_{\alpha\alpha'} + \frac{2}{m^2} \sum_{\lambda} \frac{p_{\lambda\lambda'}^{\alpha} p_{\lambda\lambda}^{\alpha'}}{\epsilon_{\lambda 0} - \epsilon_{\lambda' 0}}$$

$$\epsilon_{\lambda k} = \epsilon_{\lambda 0} + \sum_{\alpha\alpha'} \left(\frac{\hbar^2}{2m_{\lambda}^*} \right)_{\alpha\alpha'} k_{\alpha} k_{\alpha'}$$

Bemerkungen

a) Einträge von $(m_{\lambda}^*)_{\alpha\alpha'}$ bilden die
 Matrix des Tensors der effektiven Masse

b) im Fall eines isotropen Kristalls
 ist $m_{\alpha\alpha'}^*$ diagonal: $\delta_{\alpha\alpha'} \frac{1}{m_{\lambda}^*}$

$$\epsilon_{\lambda k} = \epsilon_{\lambda 0} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_{\lambda}^*}$$