

## Wiederholung Blochfunktion

Ansatz für Blochwellenfunktion

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

$V$ : Volumen des Kristalls

Bestimmungsgl. für Blochfunktion

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

## III.2 Fast ungebundene Elektronen

Idee: schwach gebundene Elektronen verhalten sich

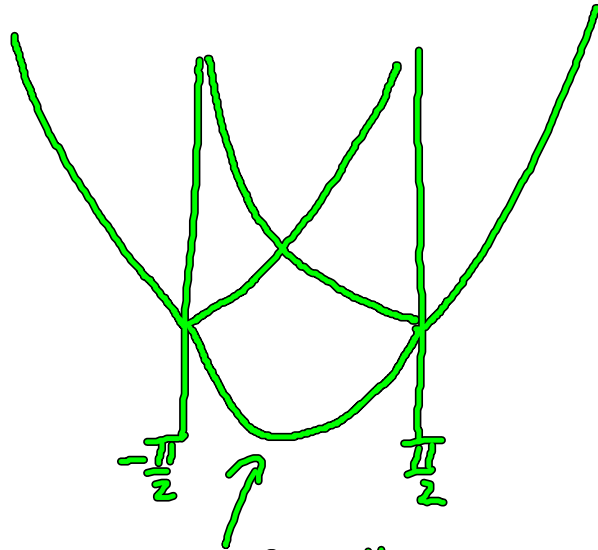
wie freie Elektronen:

$$E_{1,0} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

wegen

$$E_{1,0} = \frac{\hbar^2 (k + \frac{G}{2})^2}{2m}$$

für alle  $G$ .



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

$$V(x) = \sum_n V(k_n) e^{i k_n \cdot x}$$

Darstellung in  $k$ -Raum

Wir stellen auch den Blochanteil in Form von dar:

$$u_{1,k}(x) = \sum_n u(k_n) e^{i k_n \cdot x}$$

Einsetzen in die Bestimmungsgleichung für  $u$ :

$$\sum_n \left( \frac{\hbar^2}{2m_e} (k + k_n)^2 - E_1(k) + \sum_l V(k_l) e^{i k_l \cdot x} \right) u(k_n) e^{i k_n \cdot x} = 0$$

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

$$\left( \frac{\hbar^2}{2m_e} (k + k_n)^2 - E_1(k) \right) u(k_n) + \sum_n V(k_n - k_n) u(k_n) = 0$$

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

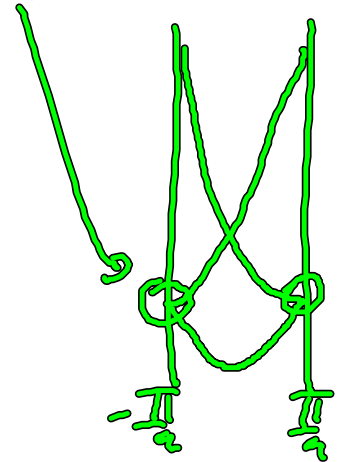
$$\left( \frac{\hbar^2}{2m} (k+k_m)^2 - \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \right) u^{(1)}(k_m) + V(k_m) u^{(0)}(0) = 0$$

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

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

Wie wähle

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



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

$$k_m = 0$$

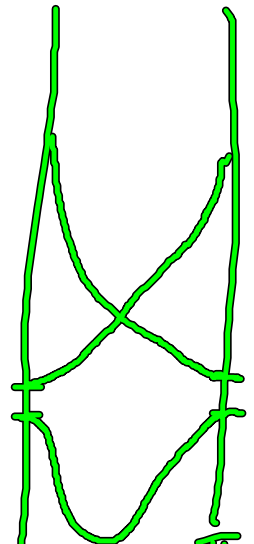
$$\left[ \frac{\hbar^2}{2m} k^2 - E(k) \right] u(0) + V(-k_p) u(k_p) = 0$$

$$k_m = k_p$$

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

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

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

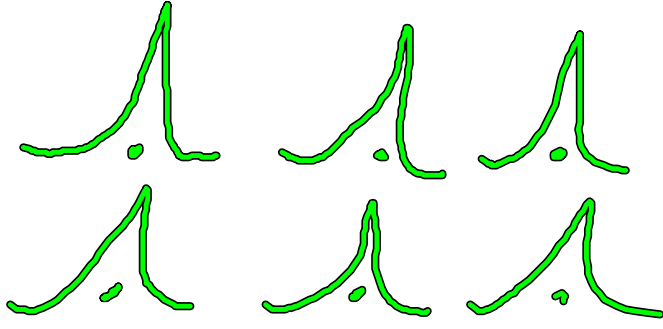


# III.3 Tight-Binding Näherung (Beispiel für Bandstruktur)

Eine wichtige Methode zur Berechnung des elektronischen Zustands ist die Tight-Binding Näherung.

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

Idee: Wellenfunktion stark an Atompositionen zentriert:



Überlappung der elektronischen Wellenfunktion wird zwischen Atomen schnell abnimmt.

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

## Ausgangspunkt

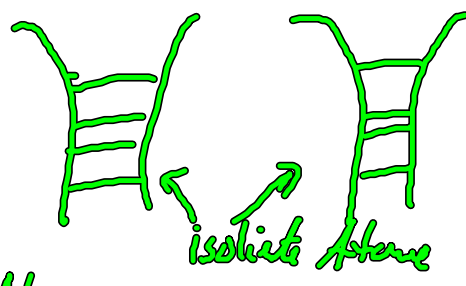
Atom an Position  $R_n + r_e$  ↙ ist Position des  $l$ -ten Atoms in der Einheitszelle  
↗  
 Aufpunkt der Einheitszelle

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

$\nearrow$   
 $n$ -tes Orbital

$$H_e = -\frac{\hbar^2}{2m_0} \Delta + V_e(r - R_n - r_e)$$

Effektives Potential des Atoms



# Volles Problem:

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

separat

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

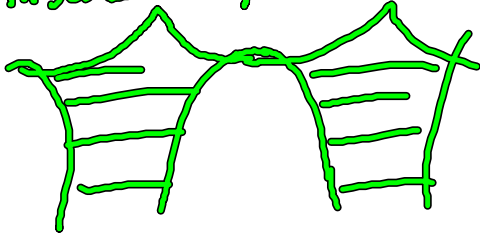
## Ansatz

$$\psi_k(x) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{R_n} e^{ik \cdot (R_n + x_e)} \sum_n c_{n\ell} \phi_{n\ell}(x - R_n - x_e)$$

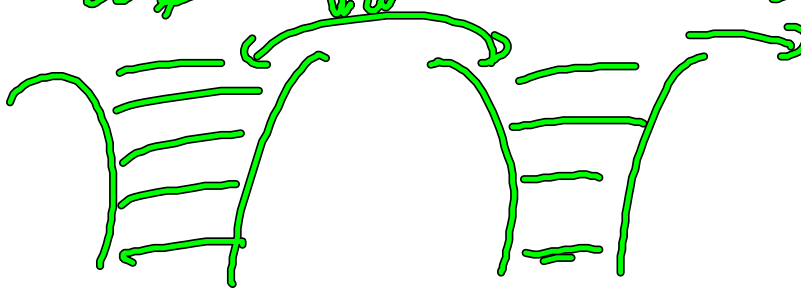
$\nearrow$  Normierung auf  $N$  Elektronen  
 $\nearrow$   $n=k$  Zelle

Somit für Erfüllung des Bloch Theorems

Ansatz entspricht Überlagerung der Wellenfunktion ( $\psi_k(x+B) = e^{ik \cdot B} \psi_k(x)$ )



Es fehlt die WW zwischen den Atomen



führt zur Aufspaltung der Level in Bändern.

Aber Behandlung in Störstellen

Einsetzen des Ansatzes in volle Problem:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + \sum_{\vec{R}_n} V_{\vec{R}_n}(\vec{r} - \vec{R}_n - \vec{r}_2) - E_{\vec{k}}\right) \sum_{\vec{R}_n} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_n + \vec{r}_2)} \sum_m c_m \phi_m(\vec{r} - \vec{R}_n - \vec{r}_2) = 0$$

Ziel: überführt in Matrixgleichung!  $|\cdot \phi_m^*(\vec{r} - \vec{R}_n - \vec{r}_2)$

$$\sum_{\vec{R}_n} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_n + \vec{r}_2)} \sum_m \left( \int d\vec{r} \phi_m^*(\vec{r} - \vec{R}_n - \vec{r}_2) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + \sum_{\vec{R}_n} V_{\vec{R}_n}(\vec{r} - \vec{R}_n - \vec{r}_2) - E_{\vec{k}}\right) \phi_m(\vec{r} - \vec{R}_n - \vec{r}_2) \right) c_m = 0$$

$$\sum_{\vec{R}_n} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_n + \vec{r}_2)} \sum_m \int d\vec{r} \phi_m^*(\vec{r} - \vec{R}_n - \vec{r}_2) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + \sum_{\vec{R}_n} V_{\vec{R}_n}(\vec{r} - \vec{R}_n - \vec{r}_2)\right) \phi_m(\vec{r} - \vec{R}_n - \vec{r}_2) c_m = 0$$

$$-E_{\vec{k}} \sum_{\vec{R}_n} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_n + \vec{r}_2)} \sum_m \int d\vec{r} \phi_m^*(\vec{r} - \vec{R}_n - \vec{r}_2) \phi_m(\vec{r} - \vec{R}_n - \vec{r}_2) c_m = 0$$

$\delta_{n'n} \delta_{m'm} \delta_{\vec{r}_1 \vec{r}_2}$   
 + Konstanten  
 überlapp  
 im Ursprung  
 Natur!

$$\sum_{\vec{R}_n} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_n + \vec{r}_2)} \sum_m \left( H_{\vec{r}_1 \vec{r}_2}^{n'n} - E_{\vec{k}} \delta_{n'n} \delta_{\vec{r}_1 \vec{r}_2} \delta_{m'm} \right) c_m = 0$$

$$\left| \sum_{\vec{R}_n} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_n + \vec{r}_2 - \vec{R}_n - \vec{r}_2)} \sum_m H_{\vec{r}_1 \vec{r}_2}^{n'n} c_m = E_{\vec{k}} c_m \right| \cdot e^{-i\vec{k} \cdot (\vec{R}_n + \vec{r}_2)}$$

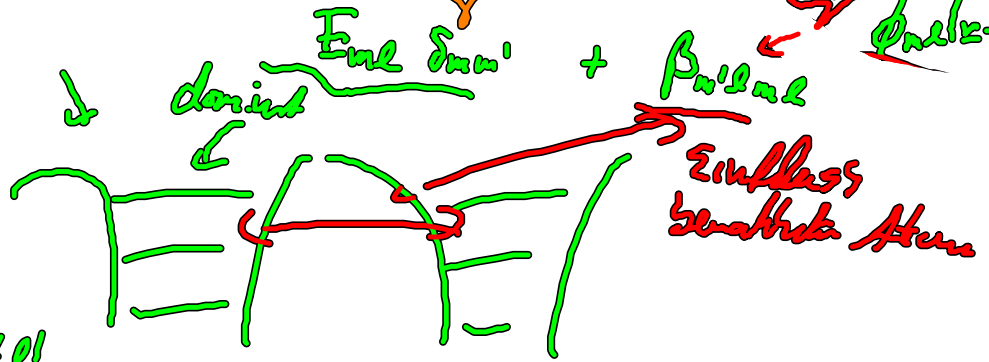
- Eigenwertproblem in Matrixform
- Durch Bestimmung des Eigenwertproblems lösen wir die Schrödinger.

Diskussion von

$$H_{n'l}^{n'l} = \int dx \phi_{n'l}^x(k-R_{n1}-k_1) \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + \sum_{\substack{n'+l' \\ n+l}} V_2(k-R_{n1}-k_1) \right) \phi_{n'l}(k-R_{n1}-k_1)$$

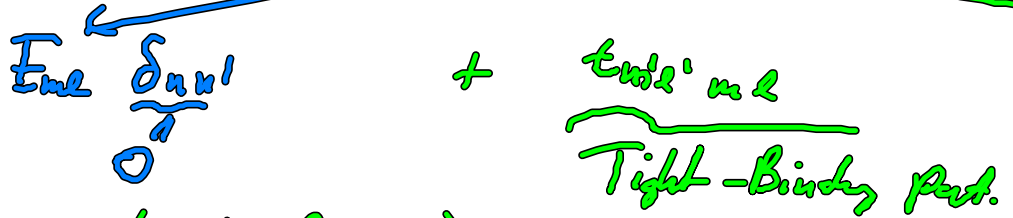
Fall (i)  $n=n'$   $l=l'$

$$H_{n'l}^{n'l} = \int dx \phi_{n'l}^x(k-R_{n1}-k_1) \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V_2(k-R_{n1}-k_1) + \sum_{\substack{n'+l' \\ n+l}} V_2(k-R_{n1}-k_1) \right) \phi_{n'l}(k-R_{n1}-k_1)$$



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

$$= \int dx \phi_{n'l}^x(k-R_{n1}-k_1) \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V_2(k-R_{n1}-k_1) + \sum_{\substack{n'+l' \\ n+l}} V_2(k-R_{n1}-k_1) \right) \phi_{n'l}(k-R_{n1}-k_1)$$



Wichtigste gilt so: (Wahl  $R_{n1}=0$ )

$$(E_{l,k} - E_{n,l'}) C_{n,l'}^k = \sum_{\substack{n'+l' \\ n+l}} \left( \sum_{\substack{n'+l' \\ n+l}} e^{i(k-R_{n1}+k_1-k_1) \cdot r} E_{n',l'} + \beta_{n,l'} m_e \right) C_{n,l'}^k$$

Eigenwert Problem

Je nach Approximationen  
Stark  
näher oder überlappende Atome