

### 3. Basisfunktionen als Werkzeug f. Elektronenstruktur- Rechnungen

es war zu lösen 
$$\underline{H} = \sum_i \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{ij} V_{ij} + \sum_i W_{d-k}(\vec{r}_i)$$

für die elektronische Wellenfunktion im festgehaltenen Kernpotential  
in Hartree-Fock-Approximation konnte man

Ein-elektronen Spin-Bahn Orbitale  $\varphi_\alpha(\vec{r})$  berechnen

$$\varphi_\alpha = \varphi_{\text{Orb-}QZ, \text{Spin } QZ}$$

$$\underline{H}_{HF} \varphi_\alpha = \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + W_{d-k}(\vec{r}) + V_{d-d}^{(HF)} \right) \varphi_\alpha = \epsilon_\alpha \varphi_\alpha$$

HF-Hamiltonian kann als effektiver Ein-Teilchenhamiltonian

behandelt  $\rightarrow \varphi_\alpha(\vec{r}), \epsilon_\alpha(\vec{r})$

$\Rightarrow$  Slaterdeterminante

$$\varphi_\alpha(\vec{r}) = \sum_m c_m^\alpha u_m(\vec{r})$$

Entwicklg. der  $\varphi_\alpha(\vec{r})$  nach Satz von Funktionen  $\{u_m(\vec{r})\}$

Bsp: 1s-Orbitale der Atomekerne a, b beim  $H_2^+$  Problem  
( $m = a, b$ )

$u_m(\vec{r})$  wird als bekannt vorausgesetzt (Atomorbitale)



Index  $m$  würde laufen über  
alle Orbitale des  $m$ -ten Atoms

gemischt sind die  $c_m^\alpha \rightarrow \psi_\alpha(\vec{r})$

$$\underbrace{H}_{HF} \psi_\alpha = \underbrace{H}_{\uparrow} \psi_\alpha = \epsilon_\alpha \psi_\alpha$$

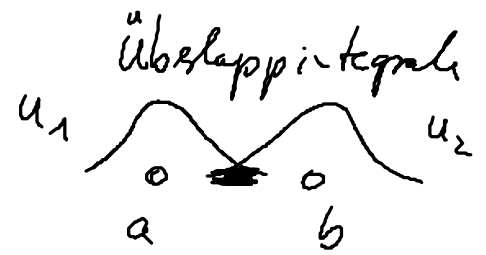
Ansatz einsetzen  $\rightarrow$

$$\underbrace{H}_{\uparrow} \sum_m c_m^\alpha u_m(\vec{r}) = \epsilon_\alpha \sum_m c_m^\alpha u_m(\vec{r})$$

multiplizieren von links mit  $u_n^*(\vec{r}) \cdot$ ,  $\int d^3r$

$$\sum_m \underbrace{\langle u_n | \hat{H} | u_m \rangle}_{H_{nm}} c_m^\alpha = \epsilon_\alpha \sum_m \underbrace{c_m^\alpha \langle u_n | u_m \rangle}_{S_{nm}}$$

Matrixelemente des  $\hat{H}_{HF}$



Achtg. ! System  $\{u_n\}$  muß nicht orthonormal sein Bsp.  $H_2^+$ .

$$\sum_m (H_{nm} - \epsilon_\alpha S_{nm}) c_m^\alpha = 0$$

Matrixgleichung f. Koeffizienten  $c_m^\alpha \rightarrow \psi_\alpha = \sum_m c_m^\alpha u_m$

$$(\hat{H} - \epsilon_\alpha \hat{S}) \vec{c}^\alpha = 0$$

bekannt

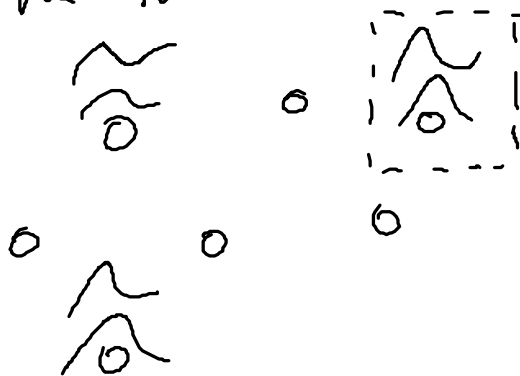
als formale Matrixnotation

$$\hat{H} = \begin{pmatrix} H_{11} & H_{12} \\ H_{21} & H_{22} & \dots \\ H_{31} & & \dots \end{pmatrix} \quad \hat{S} = \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} \\ S_{21} & S_{22} & \dots \\ S_{31} & & \dots \end{pmatrix}$$

Ist im Prinzip im Rahmen invertierbar,  
analytische Einblicke durch Näherungen

# 4. Nächste Nachbarkopplung - von Molekül zum Festkörper

Verband von  $N$ -Atomen:



$\Rightarrow$   
Spezialfall

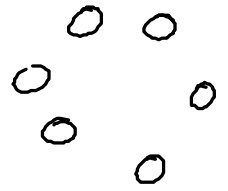
①



Atome auf Kette

"lineare Kette"

②



Atome auf Ring

folgende:

Approximation

"nächste Nachbarn", "Hückel"-Approx.

"tight binding Approximation"

1)  $u_n(\vec{r})$  seien die Satz von Atomorbitalen  
in sei das  $n$ -te Atom,  $u_n$  1 Basisfunktion / Atom

2) nur Kopplg eines Atoms an die nächsten  
Nachbarn wird mit genommen:

$$H_{nn} = E_0 = \langle u | \underline{H} | u \rangle$$

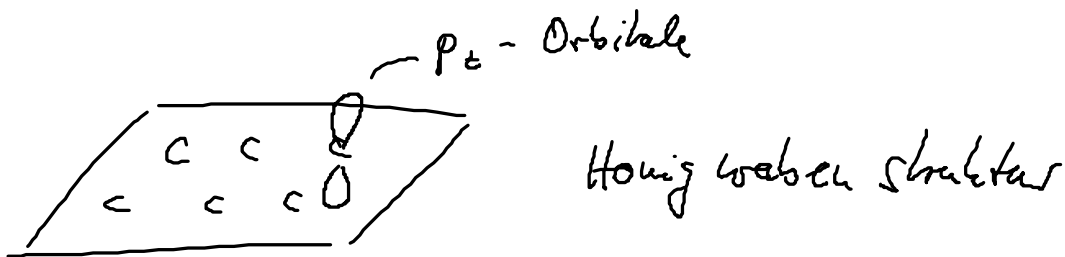
$\hat{=}$  Energie des einen mitgenommen Orbitals



$$\hat{S} = \begin{pmatrix} 1 & & & \\ & 1 & & \\ & & 1 & \\ & & & 1 \end{pmatrix}$$

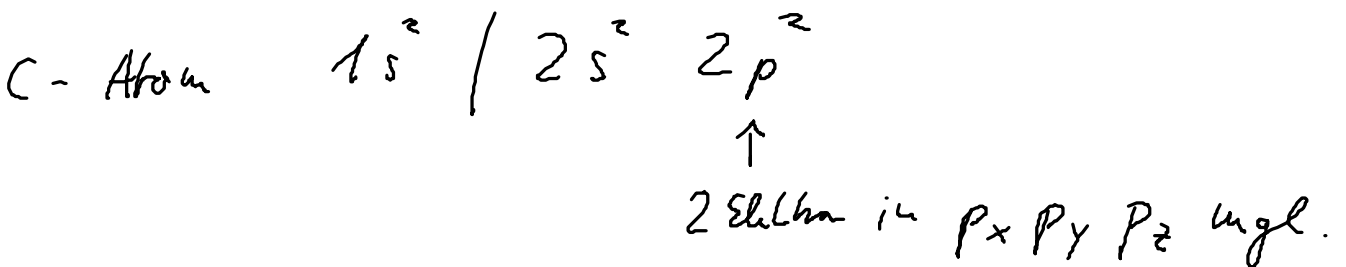
Beispiel f. tight binding System

Schicht von C-Atomen "Graphen"

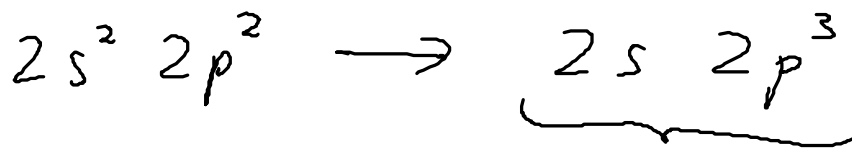


tight binding - Reduz. f. p<sub>z</sub>-Orbitale  
von Kohlenstoffschichten

Aufrollen → Carbon-Nanotubes



C-C-Bridge durch Hybridisierung



dieser angeregte Zustand macht Bindg.  
an 2. Kohlenstoffatom  
dadurch effektive Energie absenk., and  
wenn  $2s \rightarrow 2p$  Energie aufwenden m $\ddot{u}$ ss

es bilden sich neue Zustände als Hybridzustände

$$\psi_1 = \left(\frac{1}{3}\right)^{1/2} \left( \psi_s + \sqrt{\frac{1}{2}} \psi_{px} \right)$$

$$\psi_2 = \left(\frac{1}{3}\right)^{1/2} \left( \psi_s + \sqrt{\frac{3}{2}} \psi_{py} - \sqrt{\frac{1}{2}} \psi_{px} \right)$$

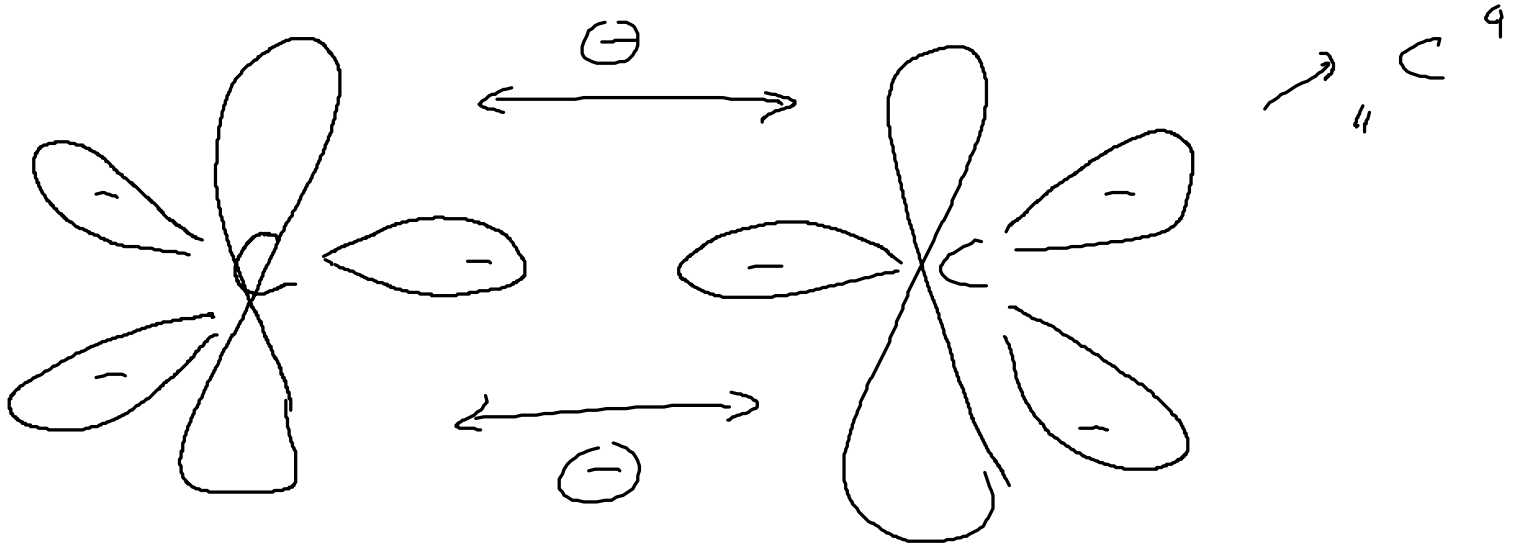
$$\psi_3 = \left(\frac{1}{3}\right)^{1/2} \left( \psi_s - \sqrt{\frac{3}{2}} \psi_{py} - \sqrt{\frac{1}{2}} \psi_{px} \right)$$

Sind Linearkombinationen der

$2s$  und  $2p_x, 2p_y$  - Funktionen

für jede steht 1 Elektron zur Verfügung. (3)

weiterhin, für das 4. te El steht  $p_z$  zur Verfügung.



- "xy" Ebene

- z-Richtung

für die Valenzelektron sind die  $p_z$ -Orbitale zuständig

Wie löst man das Eigenwertproblem?

$$\| (E_0 - \epsilon_\alpha) c_n^\alpha + E_s (c_{n-1}^\alpha + c_{n+1}^\alpha) = 0$$

$$\| (E_0 - \epsilon_\alpha) c_1^\alpha + E_s c_2^\alpha = 0$$

$$\| (E_0 - \epsilon_\alpha) c_N^\alpha + E_s c_{N-1}^\alpha = 0$$

$$\hat{H} = \begin{pmatrix} \boxed{E_0} & & 0 \\ E_s & \boxed{E_0} & E_s \\ 0 & & \boxed{E_s} & E_0 \end{pmatrix}$$

$$(\hat{H} - \epsilon_\alpha \hat{I}) \vec{c}^\alpha = 0$$



Ausatz zur Lösung:

$$C_n^\alpha = C \sin(\alpha n), \quad \begin{array}{l} C \text{ ist bestimmt} \\ \alpha \text{ ist bestimmbar, } E_s = V \end{array}$$

$$\parallel 0 = (E_0 - E_\alpha) \sin(\alpha n) + V (\sin(\alpha(n-1)) + \sin(\alpha(n+1)))$$

$$0 = (E_0 - E_\alpha) \sin(\alpha n) + 2V \sin\left(\frac{2\alpha n}{2}\right) \cos\left(\frac{2\alpha}{2}\right)$$

$$\left( \sin \alpha + \sin \beta = 2 \sin \frac{(\alpha + \beta)}{2} \cos \frac{(\alpha - \beta)}{2} \right)$$

$$E_\alpha = E_0 + 2V \cos(\alpha) \text{ ist die Energie dispersion}$$

$\alpha$  wird aus  $\parallel$  bestimmt:

$$(E_0 - E_\alpha) C_N^\alpha + E_s C_{N-1}^\alpha = 0$$

$$0 = (E_0 - E_\alpha) \sin(N\alpha) + V \sin((N-1)\alpha)$$

$$0 = (E_0 - E_\alpha) \sin(N\alpha) + V \underbrace{(\sin(N\alpha) \cos(\alpha) - \cos(N\alpha) \sin(\alpha))}_{\downarrow}$$

$E_\alpha$  einsetzen

$$0 = -2V \cos(\alpha) \sin(N\alpha) +$$

$$0 = -V \cos(\alpha) \sin(N\alpha) - V \cos(N\alpha) \sin(\alpha)$$

$$0 = -V \sin((N+1)\alpha)$$

$$\text{an } \sin\left(\frac{(N+1)a}{2}\right) = 0 \text{ findet man } a = \frac{j\pi}{N+1}$$

$$j = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

$$E_\alpha = E_j = E_0 + 2V \cos\left(\frac{j\pi}{N+1}\right) \quad |$$

$j$  ist die gefundene  
Quantenzahl

ist die Energie des Zustands zur Quantenzahl  $j$   
(analog zum H-Atom  $E_n \sim \frac{1}{n^2}$ )

$C$  aus der Wellenfunktion wird über Normierung festgelegt

$$1 = \int d^3r \left| \varphi_\alpha(r) \right|^2 = \sum_{m, m'} C_m^* C_{m'} \underbrace{\int d^3r u_m^*(r) u_{m'}(r)}_{\text{Summe} = \delta_{mm'}}$$

$$= \sum_m |C_m^\alpha|^2 = \sum_{m=1}^N C^2 \sin^2(am) = \text{tabelliert} =$$

$$= C^2 \frac{N+1}{2}$$

$$C = \left( \frac{2}{N+1} \right)^{1/2}$$

Zusammenfassung der Ergebnisse:

habe diskutiert lineare Kette mit 1 Atomorbital pro Atom



nächste Nachbarhopplg.

die Einzelzustände lauten:

$$\psi_j(r) = \left( \frac{2}{N+1} \right)^{1/2} \sum_n u_n(r) \sin \left( \frac{jn\pi}{N+1} \right)$$

gilt an, wie dem Zustand  $\psi_j$

aus den  $u_n(\vec{r})$  aufgebaut wird


die entsprechenden Energie der Zustände  $\psi_j$  sind

$$E_j = E_0 + 2V \cos \left( \frac{j\pi}{N+1} \right)$$

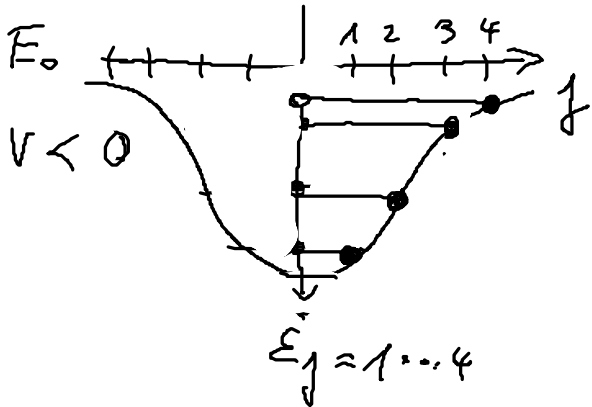
$$j = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, N$$

wäre doppelt

# Beispiele

a) Molekül (linear) mit  $N = 4$     
 ungekoppelt

Elektronenaustausch erzeugt die Zustände  $\psi_j$ .



Zulässige Energien

Vorreiche von  $V^2$   
 durch El-lou-WW  $\left( \ominus \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\vec{r}-\vec{R}|} \right)$   
 $V < 0$  (s-artig)  
 $> 0$  (p-artig)

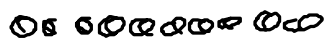


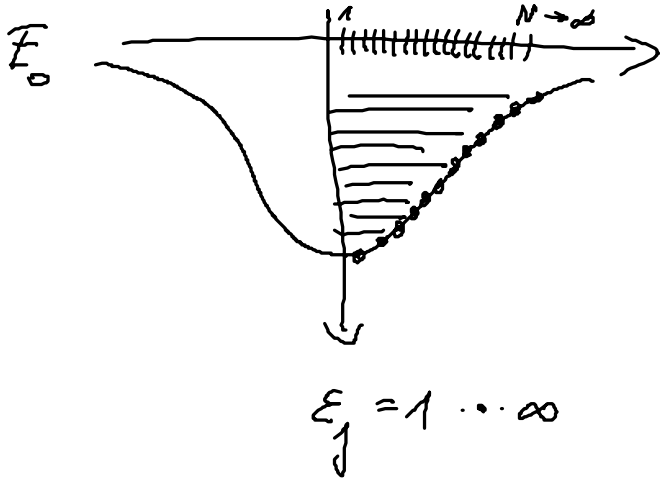
4 Elektronen Zustände die in  $N=4$  Molekül realisiert werden.

z.B. sind das die Zustände in Butadien (4 C Atome)

- Übergang zu einem Festkörper

$$N \rightarrow \infty$$





Die Zustände liegen  $\infty$  dicht  
 $\hat{=}$  Festkörperband