

3. Basisfunktionen als Werkzeug f. Elektronenstruktur- Rechnungen

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

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

Ein-elektron Spin-Bahn Orbitale $\psi_\alpha(\vec{r})$ benutzen

$$\psi_\alpha = \psi_{\text{Orb-}Qz}, \text{Spin } Qz$$

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

HF-Hamiltonian kann als effektiver Einzelteilchenhamiltonian

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

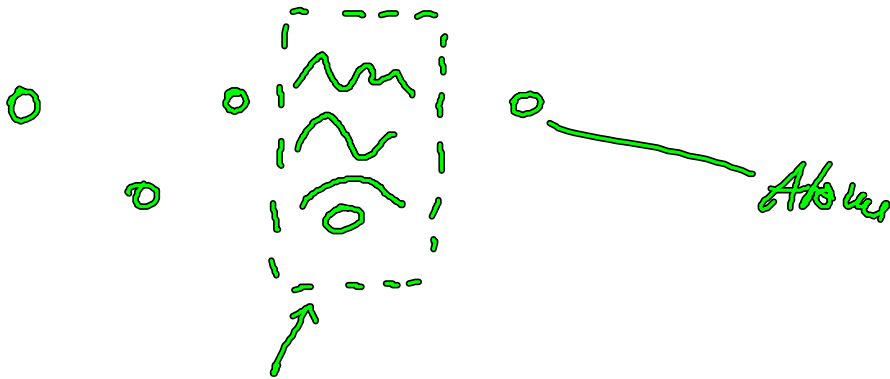
\Rightarrow Slaterdeterminante

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

Entwicklg. des $\psi_\alpha(\vec{r})$ nach Satz von Faltung $\{u_m(\vec{r})\}$

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

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



Jedes u_m wird über
alle Orbitale der m -ten Atoms

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

$$\underbrace{H}_{H\hat{F}} \psi_\alpha = \underbrace{H}_{H\hat{F}} \psi_\alpha = \epsilon_\alpha \psi_\alpha$$

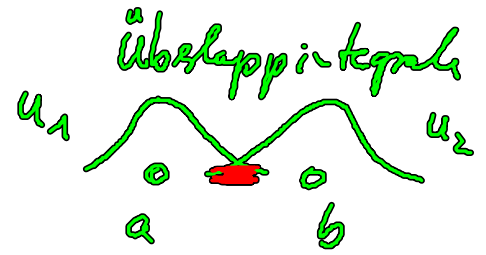
Ausatz einsetzen \rightarrow

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

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

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

Matrixelemente des \hat{H}_{HF}



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

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

Matrixgleichung f. Koeffizienten $c_m^\alpha \rightarrow \psi_\alpha = \sum_n \underline{c_m^\alpha} u_n$

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

bekannt

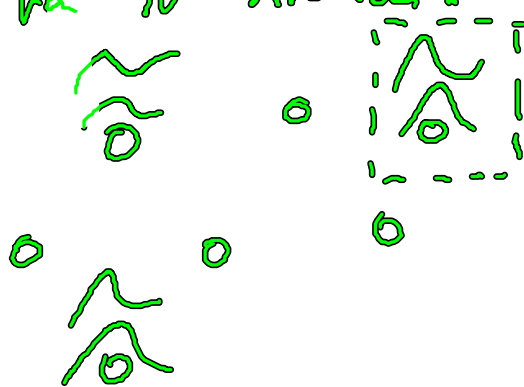
als formale Matrixnotation

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

Ist im Prinzip im Rahmen lösbar,
analytische Einblicke durch Näherungen

4. Nächste Nachbarskopplung - von Molekül zum Festkörper

Verband von N -Atomen:



\Rightarrow
Spezialfall

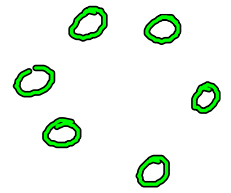
①



Atome auf Kette

„lineare Kette“

②



Atome auf Ring

folgende:

Approximation

„nächste Nachbars“, „Hüchel“-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. linear Atome an die nächsten
Nachbarn wird mit gemacht:

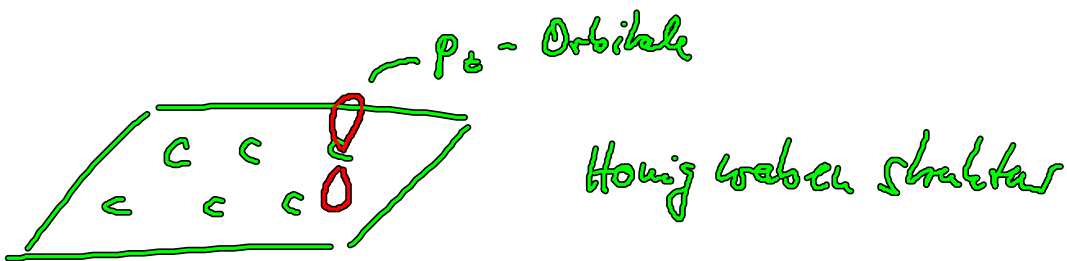
$$H_{nn} = E_0 = \langle u | \underline{H} | u \rangle$$

$\hat{=}$ Energie des linear ungestörten Orbitals

$$\hat{S} = \begin{pmatrix} 1 & & & \\ & 1 & & \\ & & 1 & 0 \\ & 0 & & 1 \end{pmatrix}$$

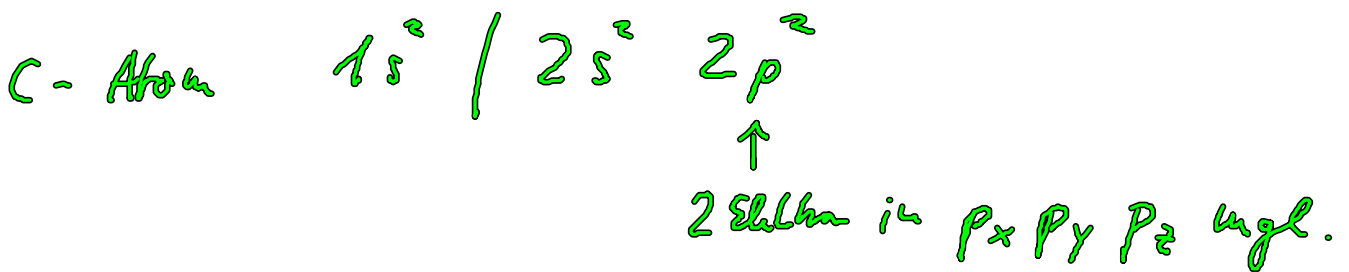
Beispiel f. tight binding System

Schicht von C-Atomen "Graphen"

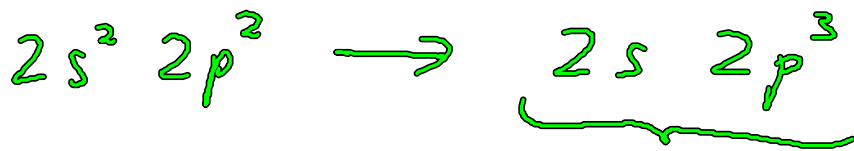


tight binding - Reduz. f. p_z-Orbitale
von Kohlenstoffschichten

Aufrollen → Carbon-Nanotubes



C-C-Bridge durch Hybridisierung



dieser angereichte Zustand macht Bindg.
an 2. Kohlenstoffatom
dadurch effektive Energie absenkt, und
wenn $2s \rightarrow 2p$ Energie aufgewendet wird

es bilden sich neue Zustände als Hybridzustände

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

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

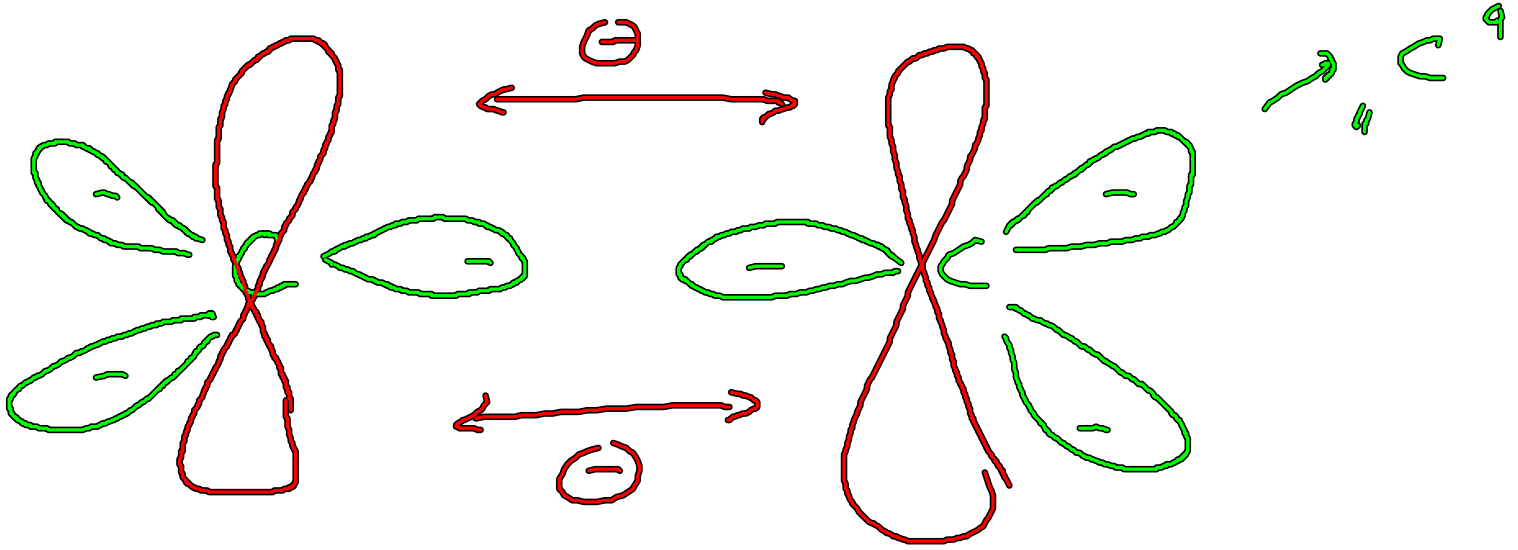
$$\psi_3 = \left(\frac{1}{3}\right)^{1/2} \left(\psi_s - \sqrt{\frac{3}{2}} \psi_{py} - \sqrt{\frac{1}{2}} \psi_{px} \right)$$

Sind Linearkombinationen der

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

für jede steht 1 Elektron zur Verfügung. (3)

Weiterhin, für das 4. te Elektron steht p_z zur Verfügung.



- xy Ebene

- z -Richtung.

für die Valenzelektron sind die p_z -Orbitale zuständig

Wie löst man das Eigenwertproblem?

$$\parallel (E_0 - \epsilon_\alpha) c_k^\alpha + E_s (c_{k-1}^\alpha + c_{k+1}^\alpha) = 0$$

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

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

$$\hat{H} = \begin{pmatrix} \boxed{E_0} & E_s & 0 \\ E_s & \boxed{E_0} & E_s \\ 0 & E_s & \boxed{E_0} \end{pmatrix} \quad (\hat{H} - \epsilon_\alpha \hat{I}) \vec{c}^\alpha = 0$$

Ausatz zur Lösung:

$$C_n^\alpha = C \sin(na), \quad C \text{ ist bestimmt}, \quad a \text{ ist bestimmbar}, \quad E_S = V$$

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

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

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

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

a wird aus \parallel bestimmt:

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

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

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

E_α einsetzen

$$0 = -2V \cos(a) \sin(Na) +$$

$$0 = -V \cos(a) \sin(Na) - V \cos(Na) \sin(a)$$

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

an sich $(N+1)a = 0$ findet man $a = \frac{j\pi}{N+1}$

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

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

j ist die gefundene
Quantenzahl

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

C aus der Wellenfunktion wird über Normierung festgelegt

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

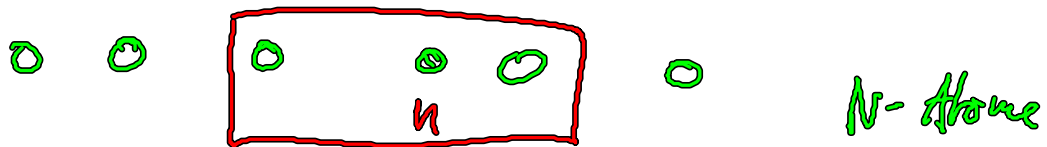
$$= \sum_m |c_m|^2 = \sum_{m=1}^N C^2 \sin^2(am) = \text{tabelliert} =$$

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

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

Zusammenfass. der Ergebnisse:

hatte diskutiert linear Kette mit 1 Atomorbital pro Atom



nächste Nachbarkopplg.

die Einzelatomzustände lauten:

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

gilt an, wie dem Zustand φ_j

aus den $u_n(r)$ aufgebaut wird

die entsprechenden Energie der Zustände φ_j sind

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

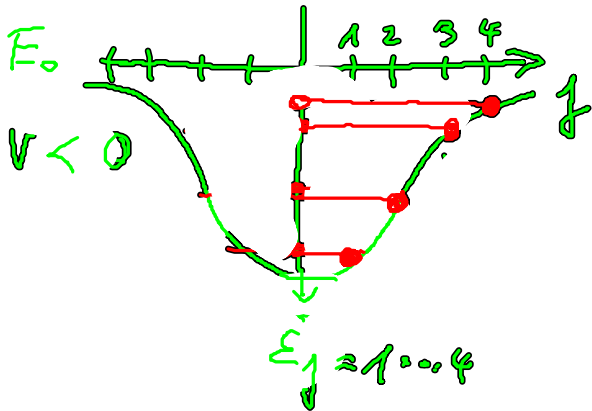
$$j = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, N$$

~~\cdot~~
 \uparrow
 wäre doppelt

Beispiele

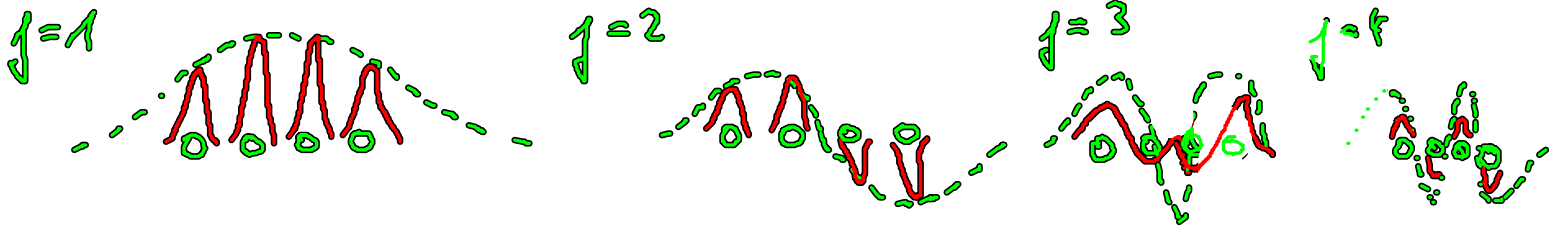
a) Molekül (linear) mit $N = 4$  ungekoppelt

Elektronenansatz erzeugt die Zustände ψ_j .



Zulässige Energien

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



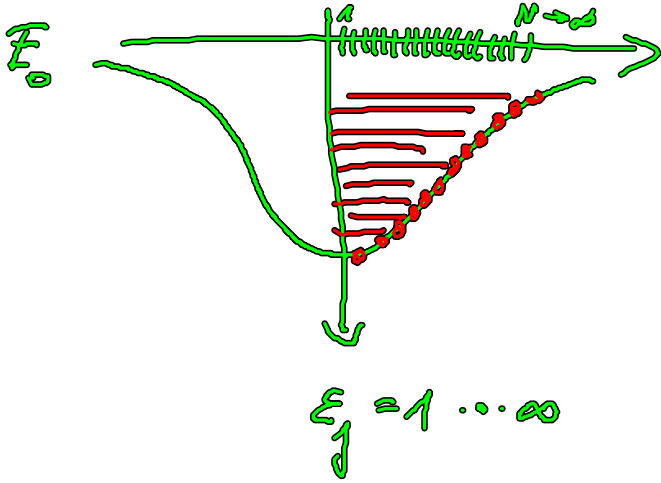
4 Elektronen Zustände die in $N=4$ Molekül realisiert werden.

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

- Übergang zu einem Festkörper

$$N \rightarrow \infty$$





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