

Tight-binding Näherung / LCAD Methode

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

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

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

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

im Übergang zu Blochfunktionen $k \approx 0$:

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

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

Volumenelemente

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

Blochfunktion.

Bemerkung zu Hij bzw t_{ji}

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

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

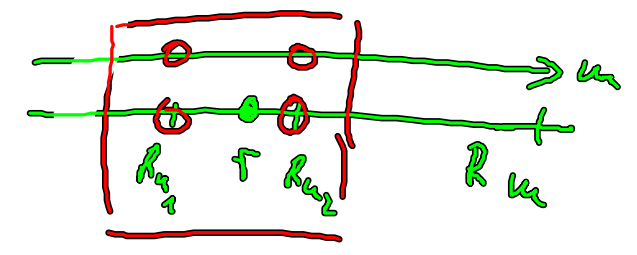
(einpartik. Modell)

($u=0$. Skatit in ϵ_j)

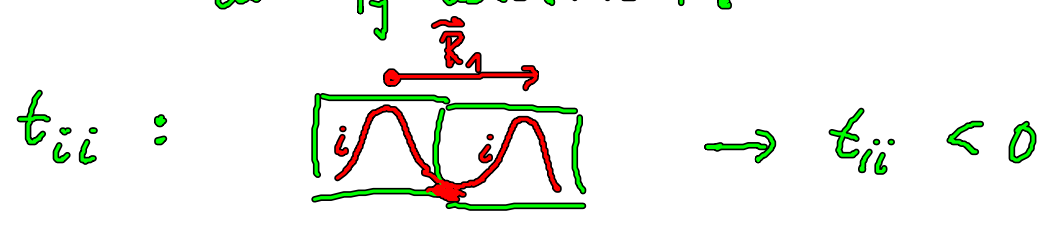
bestmgl. Überlapp unter
Integral

$$\approx \int d^3r \psi_j^*(r) \frac{-e^2 Z}{4\pi \epsilon_0 |\vec{r} - \vec{R}_n|} \psi_i(\vec{r} - \vec{R}_n)$$

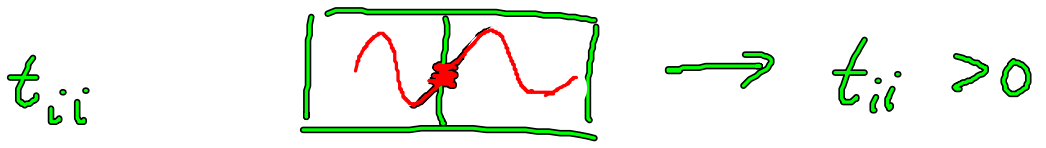
$$\equiv t_{ji}(u)$$



Versuche die t_{ij} abzuschätzen:



z.B. für s-Funktion ist $t_{ii} < 0$

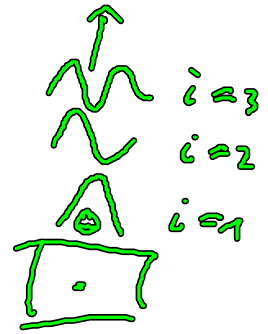
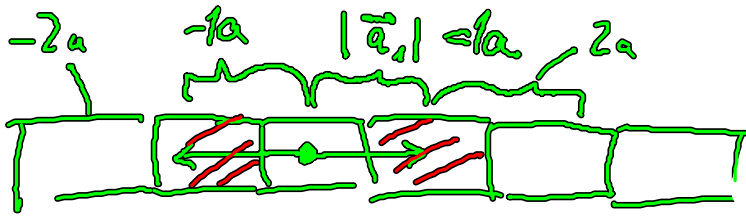


z.B. für p-Funktion ist $t_{ii} > 0$

t_{ji} keine tight binding Parameter

Beispiel

a) 1-dimensionales Festkörper



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

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

H_{ij} ist nur eine Zahl, kein Matrix

$$(\epsilon_1(k) - \epsilon_1) = 2t_{11} \cos(ka) + \beta_{11}$$

$$\epsilon_1(k) = \underbrace{\epsilon_1 + \beta_{11}} + 2t_{11} \cos(ka)$$

Vergleiche 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^*

$$m \rightarrow m^* = \frac{\hbar^2}{2\varepsilon_{\text{eff}} a^2}$$

Diese Masse heißt effektive Masse m^* .

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

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

(ii) eindimensionaler Festkörper mit Basis

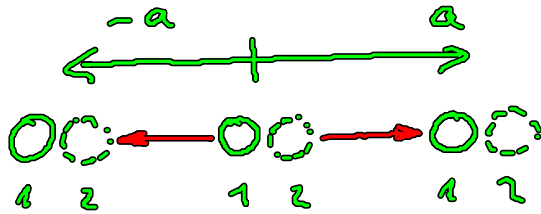
$i, j = 1, 2$ zweiatomige Basis oder 2 Orbitale



→ echte 2×2 Matrix

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

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

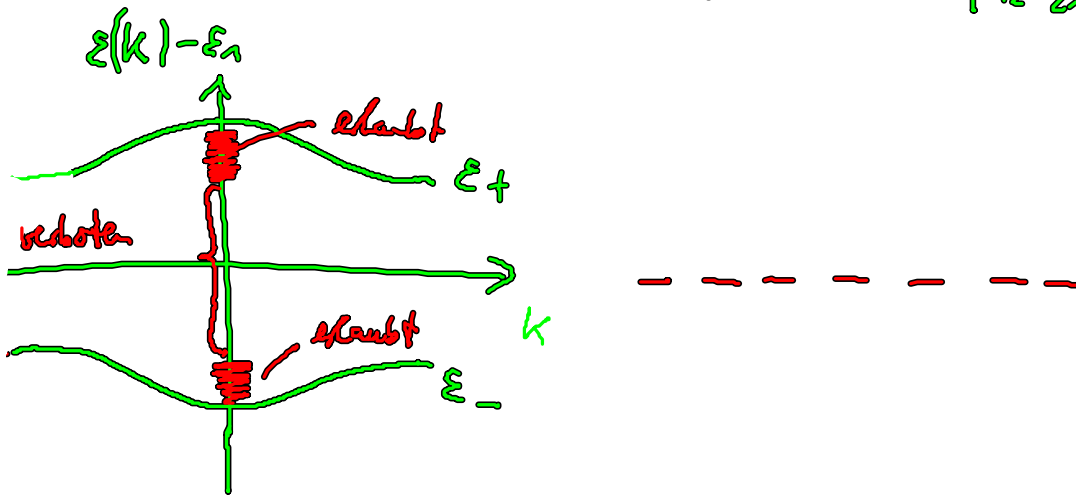


$$e^{ika} t_{21}(a) + e^{-ika} t_{12}(a)$$

$$\det \begin{pmatrix} (\epsilon_\lambda(k) - \epsilon_1) & t_{12} e^{-ika} + \beta_{12} \\ t_{21} e^{ika} + \beta_{21} & (\epsilon_\lambda(k) - \epsilon_2) \end{pmatrix} \stackrel{!}{=} 0$$

einfaches Modell: $\epsilon_1 = \epsilon_2$ f. 2 identisch starr in Zelle
z.B. Graphen

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



Man erkennt dass die beiden Orbitale hybridisieren:

führt zu einer Aufspaltung: $\varepsilon_+ / \varepsilon_-$

und die periodische Umladung der Zellen zu

den k -Punkten als Bragg-Gitter

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

( aufspaltet die Energie zwischen zwei Bänden)

Die Bänder in dem elektronischen Zustand existieren

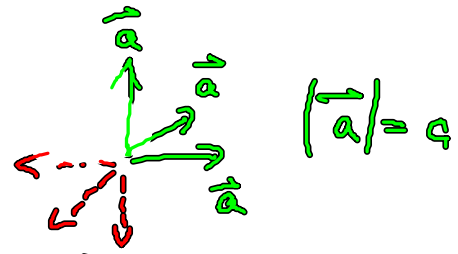
Sind durch verbotene Zonen getrennt.

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

$i=j=1 \rightarrow \lambda=1$, um Lösung der Matrix

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

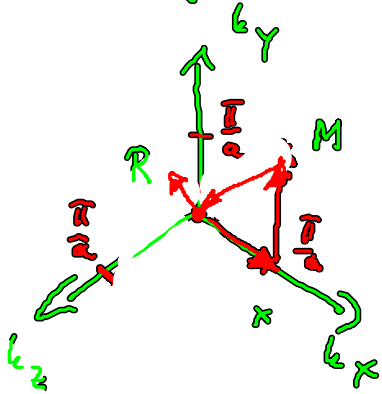
$u = 1-6$ (6 Würfelpunkte in
verschiedene Richtungen)



$$= \tilde{\varepsilon}_n + t_u (e^{ik_x a} + e^{-ik_x a} + e^{iky a} + e^{-iky a} + e^{ik_z a} + e^{-ik_z a})$$

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

zur Abbildung der 1. Brillounezone:



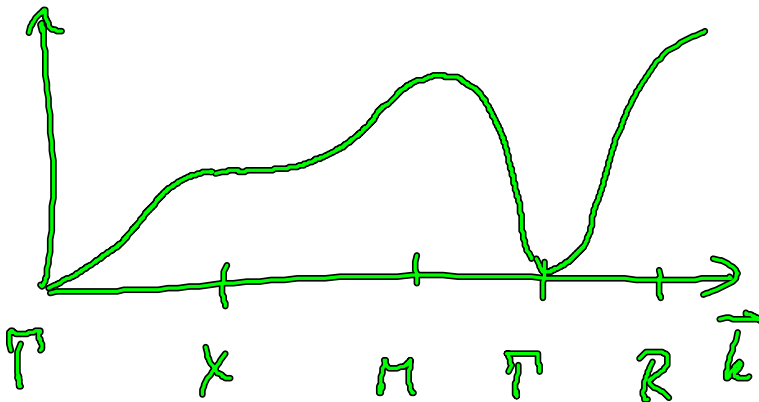
$$\Gamma = (0, 0)$$

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

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

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

$\varepsilon(\vec{k})$



2.3 Effektivmassentensor

Werkzeuge um \vec{k} Punkt $\vec{k} = 0$ konnte man
 ein effektives Modell erfinden, systematischer Zugang

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

$\psi_{\lambda}(k, r) \rightarrow \psi_{\lambda k}(\vec{r})$ 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

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

und wir uns für
 $\vec{k} = 0$ interessieren

Nullte Ordnung: ($k = 0$)

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

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

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

$\vec{p} \cdot \lambda \rightarrow 0$

weil immer über antisymmetrische Integrande integriert wird

2. Ordnung Störungstheorie

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

$\varepsilon_{\lambda k} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$

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

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

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 $\left(\frac{1}{m^*} \right)_{\alpha\alpha'}$ bilden die
Metrik des Tensor der effektiven Masse

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

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