Wiederholung 4.3. Näherung fast freier Elektronen

- Schrödingergleichung (Fourier-transformiert) $\boxed{\mathrm{I}}$

$$\left[E^{(0)}(\underline{k}-\underline{G}) - E(\underline{k})\right] F(\underline{k}-\underline{G}) + \sum_{\underline{G}'} V(\underline{G}'-\underline{G}) F(\underline{k}-\underline{G}') = 0$$

"Bandstruktur"

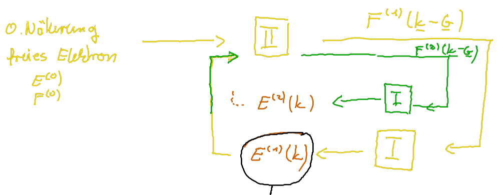
$$V(\underline{r}) = \sum_{\underline{G}} V(\underline{G}) e^{i\underline{G}\underline{r}}$$

$$\varphi_{\underline{k}}(\underline{r}) = e^{i\underline{k}\underline{r}} \sum_{\underline{G}} F(\underline{k}-\underline{G}) e^{-i\underline{G}\underline{r}}$$

$$H \varphi_{n\underline{k}} = E(\underline{k}) \varphi_{n\underline{k}}$$

$\boxed{\mathrm{II}}$ umstellen von I nach $F(\underline{k}-\underline{G})$

$$F(\underline{k}-\underline{G}) = \boxed{\sum_{\underline{G}'} \frac{V(\underline{G}'-\underline{G})}{E(\underline{k}) - E^{(0)}(\underline{k}-\underline{G})} F(\underline{k}-\underline{G}')} \quad \mathrm{II}$$



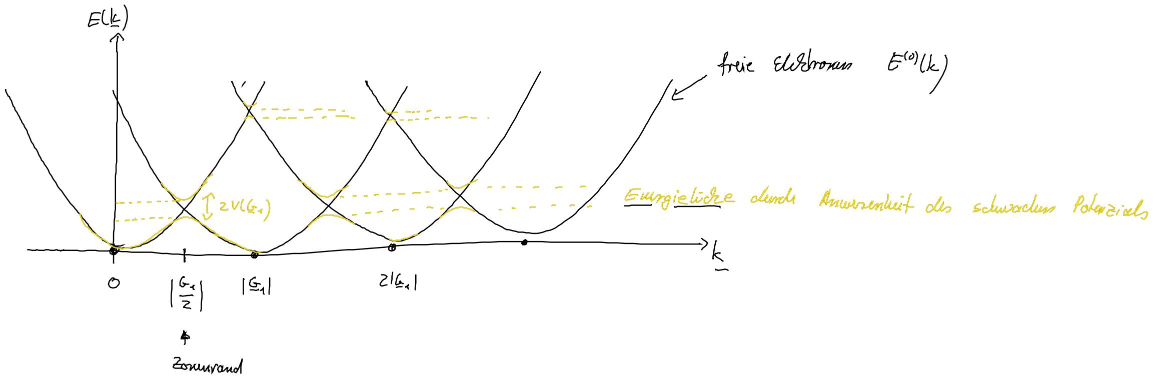
- Störungsentwicklung nur gut falls Terme in II klein sind
d.h. Problem $E^{(0)}(\underline{k}) = E^{(0)}(\underline{k}-\underline{G})$

falls $\underline{k}\cdot\underline{G}_1 \approx \frac{1}{2}\underline{G}_1^2$, d.h. am Brillouin zonenrand

$$E^{(1)}(\underline{k}) = \frac{1}{2}\left[E^{(0)}(\underline{k}) + E^{(0)}(\underline{k}-\underline{G}_1) \pm \sqrt{\left(E^{(0)}(\underline{k}) - E^{(0)}(\underline{k}-\underline{G}_1)\right)^2 + 4\,V(\underline{G}_1)}\right.$$

für $\underline{k} = \frac{\underline{G}_1}{2}$

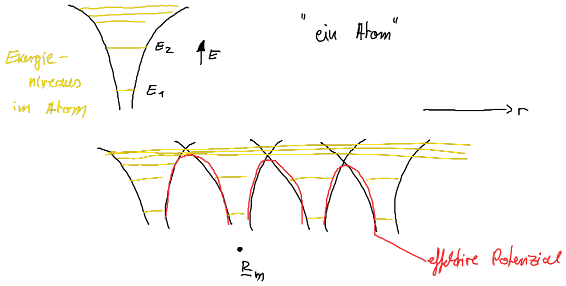
$$E^{(1)}_{1/2}(\underline{k}) = E^{(0)}(\underline{k}) \pm |V(\underline{G}_1)|$$



Anwendung: Leitungselektronen

4.4. Näherung für stark gebundene Elektronen
(tight-binding approximation)

- Entgegengesetzte Näherung zum fast freien Elektron:
Festkörper aus schwach wechselwirkenden neutralen Atomen zusammengesetzt



Wechselwirkung führt zum Aufspalten der Niveaus
(in N-level bei N Atomen)

<u>Idee</u>: Lineare Superposition der Atomeigenfunktionen (LCAO = linear combination of atomic orbitals)

- Schrödinger-Gl. für ein Atom am Gitterplatz $\underline{R}_m$

$$H_A(\underline{r}-\underline{R}_m)\,\varphi_n(\underline{r}-\underline{R}_m) = E_n\,\varphi_n(\underline{r}-\underline{R}_m)$$

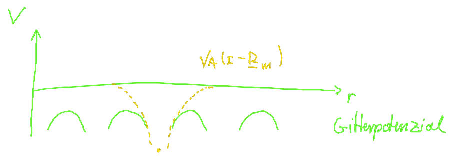
Atom-Funktionen

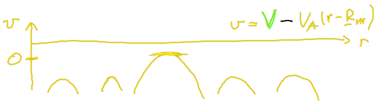
- Schrödinger-Gl. eines Elektrons im <u>Gesamtpotenzial</u> aller Atome

$$H\psi_{n\underline{k}} = E(\underline{k})\,\psi_{n\underline{k}} \qquad \text{mit} \qquad \boxed{H = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V_A(\underline{r}-\underline{R}_m)}_{H_A} + \underbrace{\sum_{m'\neq m} V_A(\underline{r}-\underline{R}_{m'})}_{v}}$$

Blochfunktionen

"Störung durch Anwesenheit der anderen Atome"





<u>Lösungsansatz</u>

N Gitterplätze im Grundgebiet

$$\psi_{n\underline{k}}(\underline{r}) := \sum_{m=1}^{N} a_m\,\varphi_n(\underline{r}-\underline{R}_m) = \sum_{\underline{R}} e^{i\underline{k}\underline{R}}\,\underbrace{\varphi_n(\underline{r}-\underline{R})}_{\text{Atomfunktion lokalisiert bei } \underline{R}}$$

spezielle Wahl der a_m

<u>Frage</u>: erfüllt Ansatz das Bloch-Theorem?

$$\psi_{n\underline{k}}(\underline{r}+\underline{R}) = \sum_{\underline{R}'} e^{i\underline{k}\underline{R}'}\,\varphi_n(\underline{r}+\underline{R}-\underline{R}')$$

$$= e^{i\underline{k}\underline{R}}\Big[\sum_{\underline{R}'} e^{i\underline{k}\underbrace{(\underline{R}'-\underline{R})}_{\underline{R}''}}\,\varphi_n(\underline{r}-\underbrace{(\underline{R}'-\underline{R})}_{\underline{R}''})\Big] = e^{i\underline{k}\underline{R}}\,\psi_{n\underline{k}}(\underline{r}) \qquad \blacksquare$$

• Die $\psi_{n\underline{k}}$ sind nur Näherungslösungen, exakt falls $v=0$ überall wo $\psi_{n\underline{k}} \neq 0$,

• wird umso besser, je stärker die φ_n lokalisiert sind.

Verallgemeinerung:

$$\boxed{\psi(\underline{r}) = \sum_{\underline{R}} e^{i\underline{k}\underline{R}} \phi(\underline{r}-\underline{R})}$$

mit $\phi(\underline{r}) = \sum_n b_n \varphi_n(\underline{r})$

LCAO – Näherung

Es gilt: $H|\psi\rangle = (H_A + v)|\psi\rangle = E(\underline{k})|\psi\rangle$ und $\langle\varphi_m|H_A|\psi\rangle = E_m\langle\varphi_m|\psi\rangle$

$$\rightarrow \langle\varphi_m|H - H_A|\psi\rangle = (E(\underline{k}) - E_m)\langle\varphi_m|\psi\rangle$$
$$= \langle\varphi_m|v|\psi\rangle$$

mit $\psi(\underline{r}) = \sum_{\underline{R}} e^{i\underline{k}\underline{R}} \sum_n b_n \varphi_n(\underline{r}-\underline{R})$

$$\longrightarrow (E(\underline{k}) - E_m) \sum_n b_n \sum_{\underline{R}} e^{i\underline{k}\underline{R}} \underbrace{\int \varphi_m^*(\underline{r})\varphi_n(\underline{r}-\underline{R})\, d^3r}_{\alpha_{mn}(\underline{R})}$$

Überlapp – Integral

$$= \sum_n b_n \sum_{\underline{R}} e^{i\underline{k}\underline{R}} \underbrace{\int \varphi_m^*(\underline{r})\, v\, \varphi_n(\underline{r}-\underline{R})\, d^3r}_{-\gamma_{mn}(\underline{R})}$$

– Für hinreichend stark bei $\underline{r}=0$ lokalisierte Atomfunktionen φ_n ist $\alpha_{mn}(\underline{R}), \gamma_{mn}(\underline{R})$ für $\underline{R}\neq 0$ und $\gamma_{mn}(0)$ klein. (da v nur für große r große Werte annimmt)

– mit $\int \varphi_m^*(\underline{r})\varphi_n(\underline{r})\, d^3r = \alpha_{mn}(0) = \delta_{mn}$

(∗)
$$\longrightarrow \boxed{(E(\underline{k}) - E_m)\, b_m = -(E(\underline{k}) - E_m) \sum_n \left[\sum_{\underline{R}\neq 0} e^{i\underline{k}\underline{R}} \alpha_{mn}(\underline{R})\right] b_n - \sum_n \left(\gamma_{mn}(0) + \sum_{\underline{R}\neq 0} e^{i\underline{k}\underline{R}} \gamma_{mn}(\underline{R})\right) b_n}$$

Problem: b_n's sind nicht bekannt sondern nötig um Lösung zu bestimmen

0. Näherung: $(E(\underline{k}) - E_m)\, b_m = 0 \quad \forall m$

$\rightarrow E(\underline{k}) \approx E_{m_0}$, $b_{m_0} \neq 0$

(m_0 beliebig aber fest) $b_m \approx 0$ für alle $m \neq m_0$

"Resonanzen nur bei Atom – Niveaus"

$\Rightarrow$ einsetzen in ⊛

1. Näherung: (ohne Entartung) $\left[n = m = m_0 \quad \text{in rechte Seite von ⊛} \right]$

$$\left(E(\underline{k}) - E_m\right) b_m \approx -\left(E(\underline{k}) - E_m\right) \sum_{\underline{R} \neq 0} e^{i\underline{k}\underline{R}} \alpha_{mm}(\underline{R})\, b_m - \left(\gamma_{mm}(0) + \sum_{\underline{R} \neq 0} e^{i\underline{k}\underline{R}} \gamma_{mm}(\underline{R})\right) b_m$$

$$\rightarrow \boxed{E(\underline{k}) \approx E_m - \frac{\gamma_{mm}(0) + \sum_{\underline{R} \neq 0} e^{i\underline{k}\underline{R}} \gamma_{mm}(\underline{R})}{1 + \sum_{\underline{R} \neq 0} e^{i\underline{k}\underline{R}} \alpha_{mm}(\underline{R})}}$$

Bandstruktur

Beispiel: m sei atomares s-Niveau (nicht entartet)

$\rightarrow$ s-Band

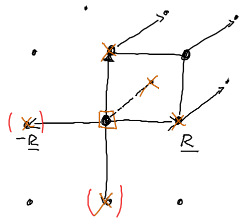
(i) $\varphi_m(\underline{r}) = \varphi_0(|\underline{r}|) \in \mathbb{R} \quad \rightarrow \quad \alpha_{mm}(-\underline{R}) = \alpha_{mm}(\underline{R})$

(ii) Inversionssymm. des Bravais-Gitters $\rightarrow \quad v(\underline{r}) = v(-\underline{r}) \quad \rightarrow \quad \gamma_{mm}(\underline{R}) = -\int \varphi^*(|\underline{r}|)\, v(\underline{r})\, \varphi(|\underline{r}-\underline{R}|)\, d^3r = \gamma_{mm}(-\underline{R})$

(iii) $\left| \sum_{\underline{R} \neq 0} e^{i\underline{k}\underline{R}} \alpha_{mm}(\underline{R}) \right| \ll 1$

(iv) nur nächste Nachbar (nn) WW: d.h. nur "nn" in $\sum_{\underline{R}}$

$$\rightarrow E(\underline{k}) \approx E_s - \gamma_{ss}(0) - 2 \sum_{\substack{nn \\ \underline{R}>0}} \gamma_{ss}(\underline{R}) \cos(\underline{k} \cdot \underline{R})$$

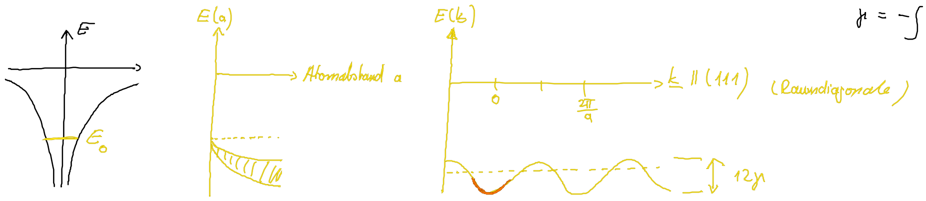


primitiv-kubischer Kristall: $\underline{R} = \{(a,0,0), (0,a,0), (0,0,a)\}$

$$E(\underline{k}) = E_s - \beta - 2\gamma\left(\cos k_x a + \cos k_y a + \cos k_z a\right)$$

$$\beta := -\int |\varphi_0|^2 v\, d^3r$$

$$\gamma = -\int \varphi_0^*(r)\, \varphi_0(r - R)\, v\, d^3r$$



Anwendung: für tiefliegende Energieniveaus