

## 7. Bandstrukturrechnungen

Eigenwertproblem für Blochfunktionen  $\varphi_{\lambda k}(\vec{r})$

$$H_{el}(\vec{r}, \vec{p}) \varphi_{\lambda k}(\vec{r}) = \varepsilon_{\lambda k} \varphi_{\lambda k}(\vec{r})$$

$\vec{k}$  - Wellenzahl,  $\lambda$  : Quantenzahl f. EW-Problem

∃ vielfältige Methoden ... , nur zwei behandeln :

### 7.1. Tight-Binding Methode / nächste Nachbarkopplung

Idee: Entwicklung des  $\varphi_{\lambda k}(\vec{r})$  nach isolierten Atomorbitalen in der Elementarzelle, des Überlapp der Orbitale  $\rightarrow$  FK-Eigenschaft

(LCAO artig)

Ausatz  $\nearrow$

$$\varphi_{\lambda k}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\{R_n\}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_n} \sum_i c_i \psi_i(\vec{r} - \vec{R}_n)$$

$\sum$  über alle Elementarzelle  $N$  Normierung.

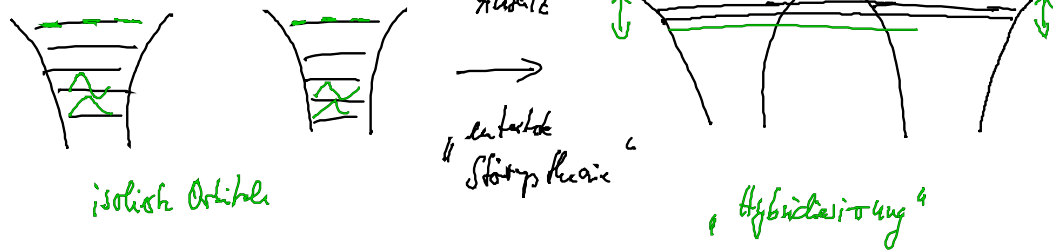
$\sum$  alle Orbitale in Zelle  $\vec{R}_n$   
Koeffizienten  $c_i$  : zu bestimmen

$n$ -te Zelle



$i$  umfasst Atome, Orbitale des Atoms

physikalisch Vorstellung



Ausatz erfüllt Bloch Theorem

$$\varphi(\vec{r} + \vec{e}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{e}} \varphi(\vec{r})$$

### 7.1.1. Formale Theorie

$$H_{el}(\vec{r}; \vec{p}) \sum_{\{R_n\}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_n} \sum_i c_i w_i(\vec{r} - \vec{R}_n) = \epsilon_k \sum_{\{R_n\}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_n} \sum_i c_i w_i(\vec{r} - \vec{R}_n)$$

in EW-Problem Ansatz eingesetzt,  $c_i$ -gemacht

$$\int d^3r w_j^*(\vec{r} - \vec{R}_m) \quad \text{von beiden Seiten}$$

$$\sum_{R_n} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_n} \sum_i c_i \int d^3r w_j^*(\vec{r} - \vec{R}_m) \underbrace{H_{el}(\vec{r}; \vec{p}) w_i(\vec{r} - \vec{R}_n)}_{H_{ji}^{nm}} =$$

$$\epsilon_k \sum_{R_n} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_n} \sum_i c_i \int d^3r w_j^*(\vec{r} - \vec{R}_m) w_i(\vec{r} - \vec{R}_n)$$

$\neq \delta_{ij}^{nm}$  im allgemeinen  
nicht orthogonal

sind aber oft klein Effekte (qualitatives Verständnis)

$$= \delta_{ij}^{lm} \text{ (Annahme), multi Näherung}$$

$$\boxed{\sum_u e^{i\vec{k}(\vec{R}_u - \vec{R}_m)} \sum_i c_i H_{ji}^{lm} = \epsilon_k c_j}$$

Eigenwertprobleme f. Vektoren  $\{c_j\}$ , umschreiben:

$$\underbrace{\sum_i c_i H_{ji}^{mm}}_{(i)} + \sum_{u \neq m} \underbrace{e^{i\vec{k}(\vec{R}_u - \vec{R}_m)} \sum_i c_i H_{ji}^{lm}}_{(ii)} = \epsilon_k c_j$$

wegen  $\infty$  Periodizität ist  $\vec{R}_m$  nicht ausgerechnet,  
deshalb wählen wir  $\vec{R}_m = 0$ ,  $\{u_1, u_2, u_3\} = \{0, 0, 0\}$

$$(i) \quad H_{ji}^{m=0} = \int d^3r w_j^*(\vec{r}) H_{el} v_i(\vec{r}) \quad : \text{wirkt auf eine Zelle}$$

Inhaltskoppelg.

$$H_{el} = -\frac{\hbar^2 \Delta}{2m} + V_G(\vec{r}) = -\frac{\hbar^2 \Delta}{2m} + V_{ion}^{m=0}(\vec{r}) + \underbrace{\sum_{u \neq 0} V_{ion}(\vec{r} - \vec{R}_u)}_{\Delta V_G^{u \neq 0}}$$

↑  
kommt v. allen Zellen

$$H_{ji}^{m=0} = \int d^3r w_j^*(\vec{r}) \left[ -\frac{\hbar^2 \Delta}{2m} + V_{ion}^{m=0}(\vec{r}) + \Delta V_G^{u \neq 0}(\vec{r}) \right] w_i(\vec{r})$$

↑  
atomares Problem

$$= \epsilon_j \delta_{ij} + \int d^3r w_j^*(\vec{r}) \Delta V_G^{u \neq 0}(\vec{r}) w_i(\vec{r})$$

$$= \epsilon_j \delta_{ij} + \beta_{ji}$$

Lithium
Atomorbital  
10u orbital
(Atomorbital)  

Interzelle Transfer

$$(ii) \quad H_{ji}^n = \int d^3r \underbrace{\psi_j^*(\vec{r}) \left( -\frac{\hbar^2 \Delta}{2m} + V_{ia}^{u=0}(\vec{r}) + \Delta V_{ia}^{u \neq 0}(\vec{r}) \right) \psi_i(\vec{r} - \vec{R}_u)}_{\text{neu}}$$

$$\epsilon_j \int d^3r \psi_j^*(\vec{r}) \cdot \psi_i(\vec{r} - \vec{R}_u)$$

$\int \psi \psi \approx 0$  : kein Überlapp aufeinander

$$= \int d^3r \psi_j^*(\vec{r}) \Delta V_{ia}^{u \neq 0}(\vec{r}) \psi_i(\vec{r} - \vec{R}_u) \equiv t_{ji}^n$$

„Interzelle Wechselwirkung“

Bemerkung:

- a) Energie und Wellenfunktion  $\epsilon_k$  und  $c_i$   
 werden aus Matrix eigenwertgleichung gewonnen  
 $\rightarrow$  sich lösen  $\rightarrow$  eine Anzahl  $\lambda$   
 $\lambda$ : Bänder des Festkörpers (später)

$$\boxed{(\epsilon_{\lambda k} - \epsilon_j) c_j^\lambda = \sum_i \left\{ \underbrace{\sum_{u \neq 0} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_u} t_{ji}^u}_{H_{ji}(k)} + \beta_{ji} \right\} c_i^\lambda}$$

$t_{ji}, \beta_{ji}$  : tight binding parameter, material spezifisch

Dimension  $\lambda = 1, 2, \dots$  alle Atomorbitale pro Zelle

b) Wellenfunktion:

$$\psi_{\lambda k}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{j \in \lambda} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_j} c_j^\lambda w_j(\vec{r} - \vec{R}_j)$$

zu zeigen  $\hat{=} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} u_{\lambda k}(\vec{r})$

$$= \frac{e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}}{\sqrt{N}} \sum_{j \in \lambda} e^{i\vec{k}(\vec{R}_j - \vec{r})} c_j^\lambda w_j(\vec{r} - \vec{R}_j)$$

gitterperiodisch  $\sim u_{\lambda k}(\vec{r})$

$$\psi_{\lambda k} = \frac{e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}}{\sqrt{V}} \sqrt{\Omega} \sum_{j \in \lambda} e^{-i\vec{k}(\vec{r} - \vec{R}_j)} c_j^\lambda w_j(\vec{r} - \vec{R}_j)$$

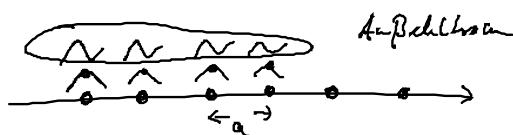
$\Omega = \text{Volumen einer Elementarzelle}$   $u_{\lambda k}(\vec{r})$   
 $N \Omega = \text{Volumen d. Kristalls}$

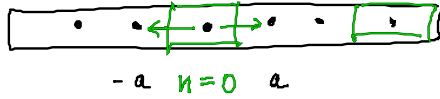
c)  $t_{ii}$  Charakter

$i$ : sarkige Orbitale  $\rightarrow t_{ii} < 0$   
 $i$ : positive Orbitale  $\rightarrow t_{ii} > 0$  o.B.

### 7.1.2. Beispiele

a) Ein-dimensionaler Festkörper (Atom/Kristallkette)





$$H_{j,i}^u = \sum_{\substack{n=\pm 1 \\ n \neq 0}} (e^{ikua} t_{ji}^n) + \beta_{ji}$$

nächste Nachbarn

$j, i$  läuft von 1 bis Zahl der Basisfkt. in Zelle

(i) eine Basisfunktion pro Zelle  $\rightarrow \lambda = 1, i, j = 1$

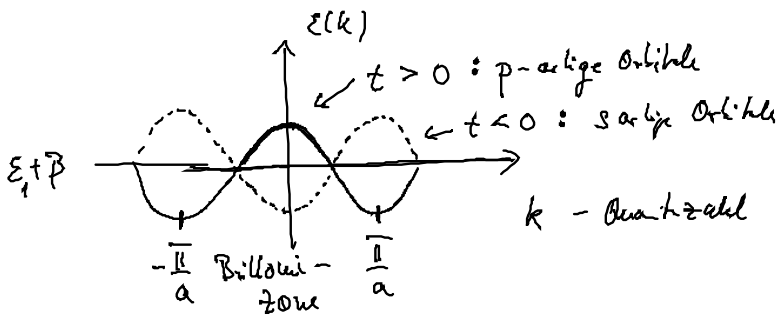
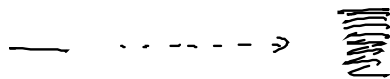
$$t_{ji}^u = t_{ji}^{u=\pm 1} \equiv t \text{ gleich}, \beta_{ii} = \beta$$

$$\epsilon_k - \epsilon_1 = 2t \cos(ka) + \beta$$

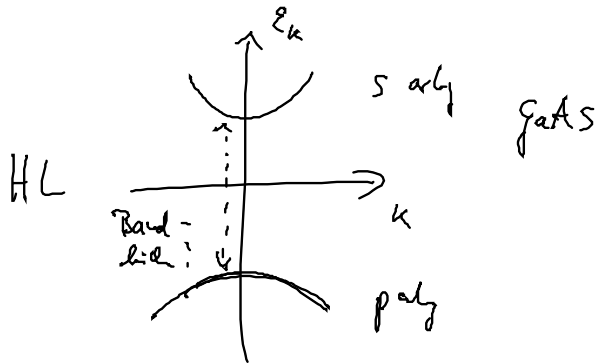
↑  
Orbitalenergie

$$\epsilon_k = \epsilon_1 + \beta + 2t \cos(ka) \quad (\lambda = 1)$$

↑                      ↑                      ↑  
 Orbitalenergie      Inhomogen-      Aufspaltung ab Pt. der  
    konstante                      Quantenzahl  $k$



Es entstehen Bänder (Energie dispersion  $\epsilon_k$ )  
 die Krümmung wird durch  $t \geq 0$  bestimmt.



$$\text{Entwicklung f. } k \rightarrow 0 : \epsilon_k = \epsilon_1 + \beta + 2t + t a^2 k^2$$

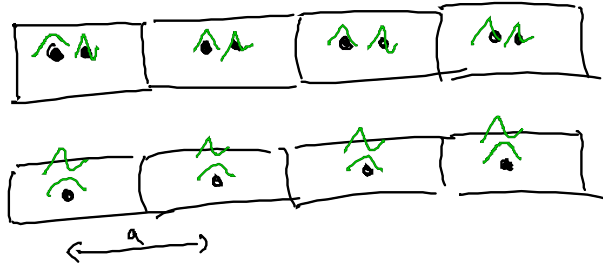
$$= \tilde{\epsilon}_1 + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_{\text{eff}}}$$

$$\text{Einfluß der effektiven Masse: } m_{\text{eff}} = \frac{\hbar^2}{2 t a^2} > 0 \text{ mögl.}$$

über  $t \geq 0$

In Festkörper bewegen sich El unter Einfluß von  $V_0$   
 wie freie Elektronen mit einer modifizierten Masse  $m_{\text{eff}}$ .  
 (Später genauer)

(ii) Zwei Basisfunktionen pro Zelle  $c_{ij} = 1, 2 \Rightarrow \lambda = 2$



$$\begin{aligned}
 (\epsilon_\lambda(k) - \epsilon_j) c_j^\lambda &= \sum_{i \neq j} H_{ij}^\lambda c_i^\lambda \\
 &= \underbrace{\sum_i \left( \sum_{u \neq 0} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_{iu}} t_{ji}^u + \beta_{ji} \right)}_{\text{Matrix } H_{ij}} c_j^\lambda
 \end{aligned}$$

Bsp:  $H_{ii} = e^{ika} t_{ii}^+ + e^{-ika} t_{ii}^- + \beta_{ii}$ , denn  $e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_{iu}} \rightarrow e^{ika}$   
 $\epsilon_j = \epsilon_0$  f.  $i$  und  $j$  in der Zelle (oben Zeile)  
 um  $\epsilon_\lambda(k)$  zu bestimmen  $\det = 0$ ,

$$\det \begin{pmatrix} \epsilon_\lambda - \epsilon_0 + \delta \epsilon_\lambda^{(\text{Fall i})} & 2t_{21} \cos ka + \beta_{21} \\ 2t_{12} \cos ka + \beta_{12} & \epsilon_\lambda - \epsilon_0 + \delta \epsilon_\lambda^{(\text{Fall i})} \end{pmatrix} \stackrel{!}{=} 0$$

$\delta \epsilon_\lambda^{(\text{Fall i})} \ll$  Term mit  $t_{12}$  in der Zelle

$$(\epsilon_\lambda - \epsilon_0)^2 - (2t_{21} \cos ka + \beta_{21})(2t_{12} \cos ka + \beta_{12}) \stackrel{!}{=} 0$$

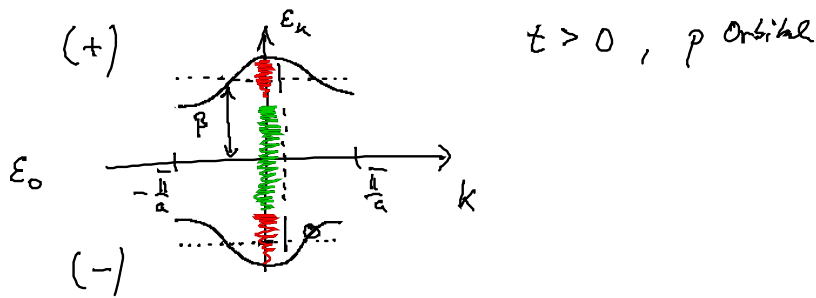
$$t_{21} = t_{12} = t, \quad \beta_{12} = \beta_{21} = \beta \quad (\text{symmetrisch})$$

$$\epsilon_\lambda - \epsilon_0 = \pm (\beta + 2t \cos(ka))$$

$$\epsilon_{\lambda=\pm} = \epsilon_0 \pm (\beta + 2t \cos(ka))$$



man findet 2 Lsgn ( $\pm$ )



es entstehen erlaubte und verbotene Energie Zonen  
Bänder                      Bandlücke

b) Tridimensionales Gitter mit einer Basisfunktion

$$\epsilon_k = \tilde{\epsilon}_0 + \sum_{\substack{n \neq 0 \\ n = \pm 1}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_n} t \quad \text{siehe Fall (i)}$$

$$= \tilde{\epsilon}_0 + t (e^{ik_x a} + e^{-ik_x a} + \dots)$$

für kleines Perioden a in alle Richtg. (kubisch)

$\epsilon_k$  über Würfel mit Kantenlänge  $[-\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}]$  entlang  $x, y, z$

