

Wiederholung 4.3. Näherung fast freier Elektronen

- Schrodinger-Gleichung (Fourier-transformiert) $\boxed{\text{I}}$ $[E^{(0)}(k-g) - E(k)] F(k-g) + \sum_{g'} V(g'-g) F(k-g') = 0$

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

$$\psi_k(r) = e^{i k r} \sum_{g} F(k-g) e^{-i g r}$$

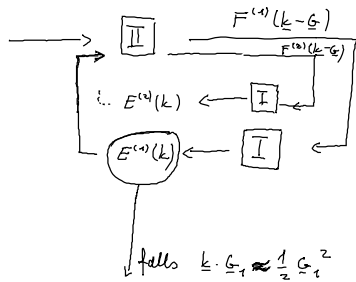
"Bandstruktur"

$$\psi_{nk} = E(k) \psi_{nk}$$

$\boxed{\text{II}}$ umstellen von I nach $F(k-g)$

$$F(k-g) = \sum_{g'} \frac{V(g'-g)}{E(k) - E^{(0)}(k-g')} F(k-g')$$

0. Näherung
freies Elektron
 $E^{(0)}$
 $F^{(0)}$

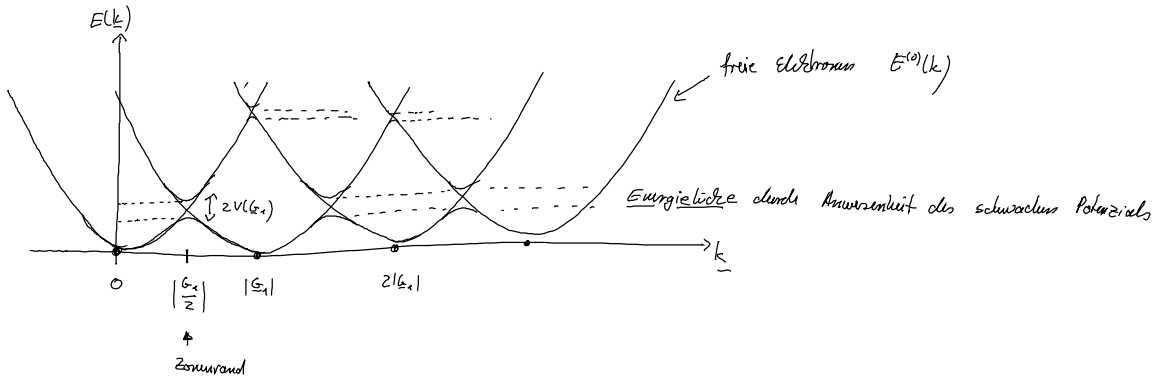


- Störungsentwicklung nur gut falls Terme in II klein sind
d.h. Problem $E^{(0)}(k) = E^{(0)}(k-g)$

$$E^{(1)}(k) = \frac{1}{2} [E^{(0)}(k) + E^{(0)}(k-g_1) \pm \sqrt{(E^{(0)}(k) - E^{(0)}(k-g_1))^2 + 4V(g_1)}]$$

für $k = \frac{g_1}{2}$

$$E^{(1)}_{\pm}(k) = E^{(0)}(k) \pm |V(g_1)|$$



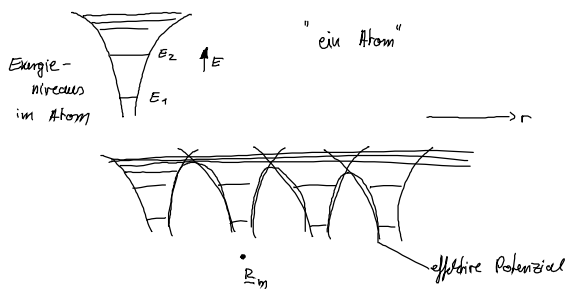
Anwendung: Leitungselektronen

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-Wellen bei N Atomen)

Idee: Lineare Superposition der Atom-eigenfunktionen (LCAO = linear combination of atomic orbitals)

• Schrödinger-Gl. für ein Atom am Gitterplatz \underline{R}_m $H_A(\underline{r}-\underline{R}_m) \psi_n(\underline{r}-\underline{R}_m) = E_n \psi_n(\underline{r}-\underline{R}_m)$

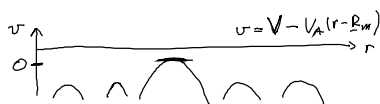
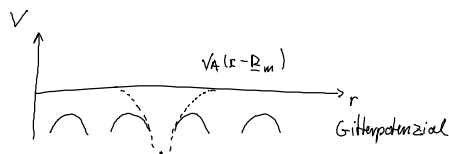
• Schrödinger-Gl. eines Elektrons im Gesamtpotenzial aller Atome

↑
Atom-Funktionen

$H \psi_{nk} = E(k) \psi_{nk}$
Blatfunktion

mit $H = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V_A(\underline{r}-\underline{R}_m)}_{H_A} + \underbrace{\sum_{m' \neq m} V_A(\underline{r}-\underline{R}_{m'})}_U$

"Störung durch Anwesenheit der anderen Atome"



Lösungsansatz

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

↑
spezielle Wahl der a_m

N Gitterplätze im Grundgitter

Frage: erfüllt Ansatz das Bloch-Theorem?

$$\begin{aligned} \psi_{nk}(\underline{r}+\underline{R}) &= \sum_{\underline{R}'} e^{i\mathbf{k}\cdot\underline{R}'} \psi_n(\underline{r}+\underline{R}-\underline{R}') \\ &= e^{i\mathbf{k}\cdot\underline{R}} \left[\sum_{\underline{R}''} e^{i\mathbf{k}\cdot\underline{R}''} \psi_n(\underline{r}-\underbrace{(\underline{R}'-\underline{R})}_{\underline{R}''}) \right] = e^{i\mathbf{k}\cdot\underline{R}} \psi_{nk}(\underline{r}) \quad \square \end{aligned}$$

- Die ψ_{nk} sind nur Näherungslösungen exist falls $v=0$ überall wo $\psi_{nk} \neq 0$,
- wird umso besser, je stärker die U_n lokalisiert sind.

Vollgemeinerung:

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

mit $\phi(\underline{r}) = \sum_n b_n \psi_n(\underline{r})$
LCAO-Näherung

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

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

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

$$\rightarrow (E(\underline{k}) - E_m) \sum_n b_n \sum_{\underline{R}} e^{i\underline{k}\underline{R}} \underbrace{\int \psi_m^*(\underline{r}) \psi_n(\underline{r}-\underline{R}) d^3r}_{\alpha_{mn}(\underline{R})} \text{ Überlapp-Integral}$$

$$= \sum_n b_n \underbrace{\int_{\underline{R}} e^{i\underline{k}\underline{R}} \psi_m^*(\underline{r}) v \psi_n(\underline{r}-\underline{R}) d^3r}_{-\beta_{mn}(\underline{R})}$$

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

- mit $\int \psi_m^*(\underline{r}) \psi_n(\underline{r}) d^3r = \alpha_{mn}(0) = \delta_{mn}$

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

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

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

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

(m_0 beliebig aber fest)

$b_m \approx 0$ für alle $m \neq m_0$

"Resonanzen nur bei Atom-Niveaus"

=> einsetzen in (*)

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

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

Bandstruktur

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

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

-> s-Band

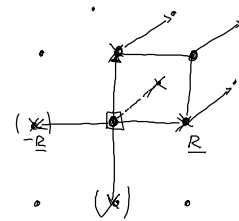
(i) $\psi_m(r) = \psi_0(|r|) \in \mathbb{R} \rightarrow \alpha_{mm}(-R) = \alpha_{mm}(R)$

(ii) Inversionssym. des Bravais-Gitters $\rightarrow \psi(r) \approx \psi(-r) \rightarrow \gamma_{mm}(R) = -\int \psi^*(r) \psi(r-R) d^3r = \gamma_{mm}(-R)$

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

(iv) nur nächste Nachbarn (nn) : d.h. nur "nn" in \sum_R

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

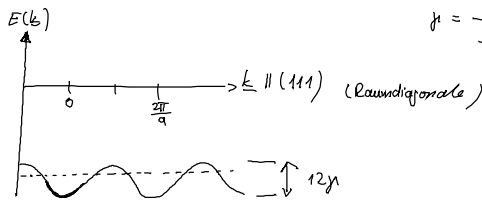
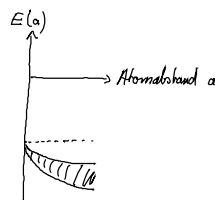
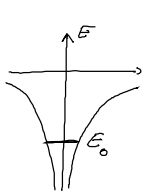


primativ - kubischer Kristall: $R = \{ (a, 0, 0), (0, a, 0), (0, 0, a) \}$

$$E(k) = E_s - \beta - 2\gamma (\cos k_x a + \cos k_y a + \cos k_z a)$$

$$\beta := -\int |\psi_0|^2 \psi d^3r$$

$$\gamma := -\int \psi_0^*(r) \psi_0(r-R) \psi d^3r$$



Anwendung: für fliegende Energievektors