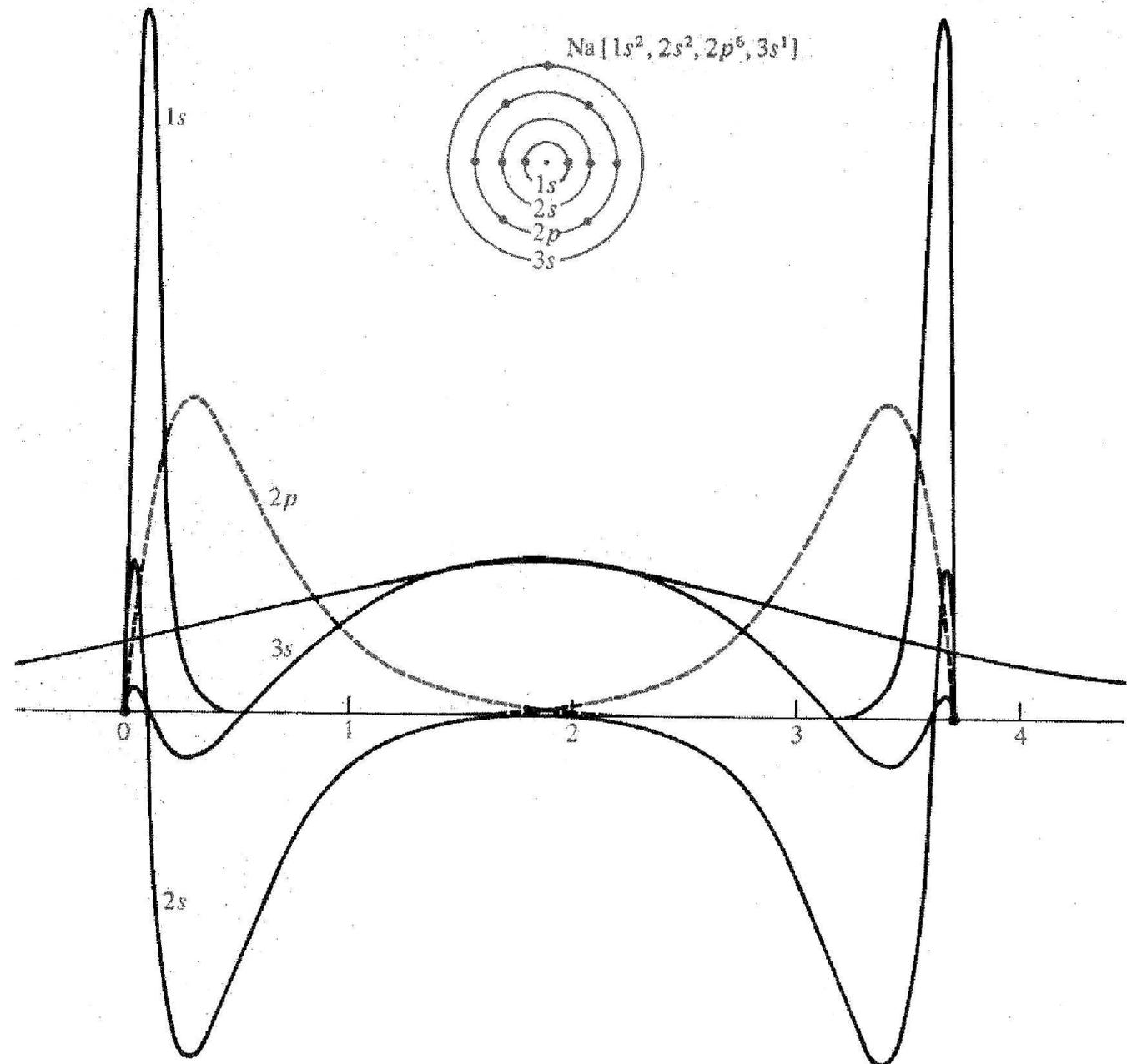


2 Na atoms at $d_{\text{NN}} = 0.37$ nm distance

plot shows $r \psi$



TIGHT BINDING

Eigenzustände ϕ_i des atomaren Hamiltonoperators H_A seien bekannt

$$H_A(\vec{r})\phi_i(\vec{r}) = E_i\phi_i(\vec{r})$$

Kristall bestehe aus Atomen an Gitterplätzen \mathbf{r}_n . 1e-SGI dazu:

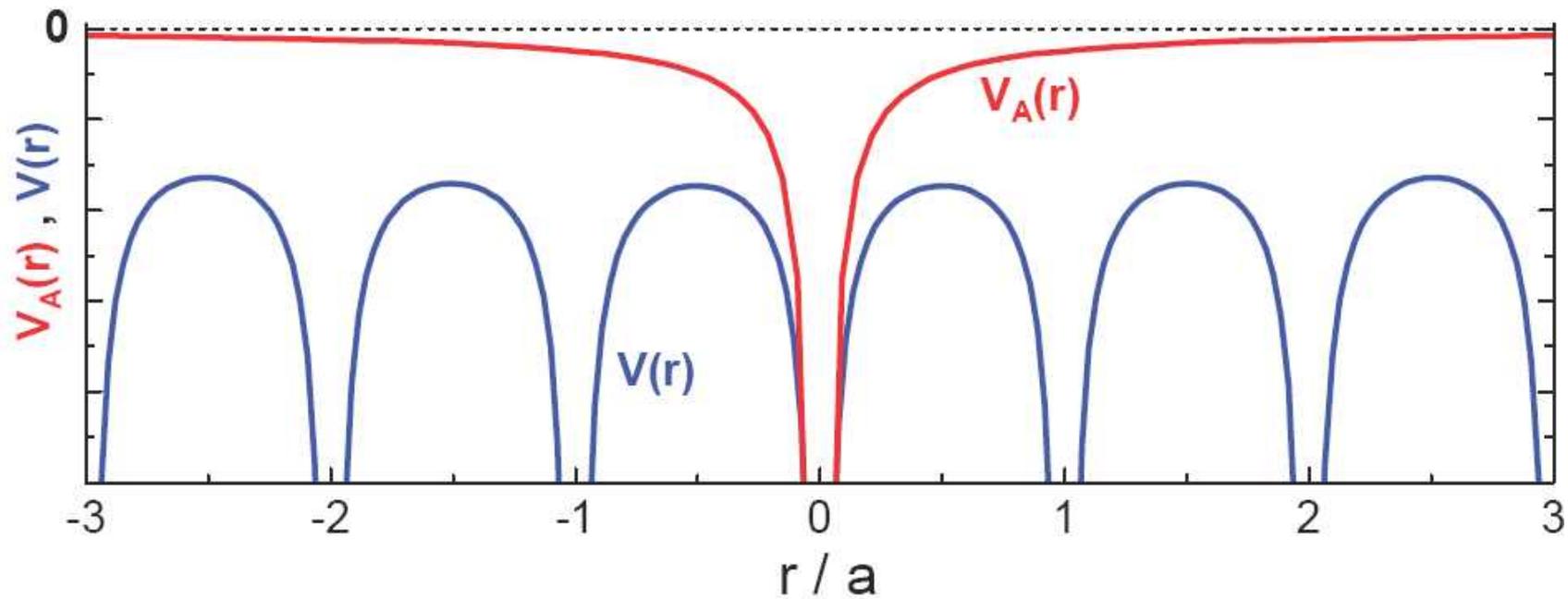
$$H_A(\vec{r} - \vec{r}_n)\phi_i(\vec{r} - \vec{r}_n) = E_i\phi_i(\vec{r} - \vec{r}_n)$$

Die anderen Atome stören atomares Potential V_A bei \mathbf{r}_n um v :

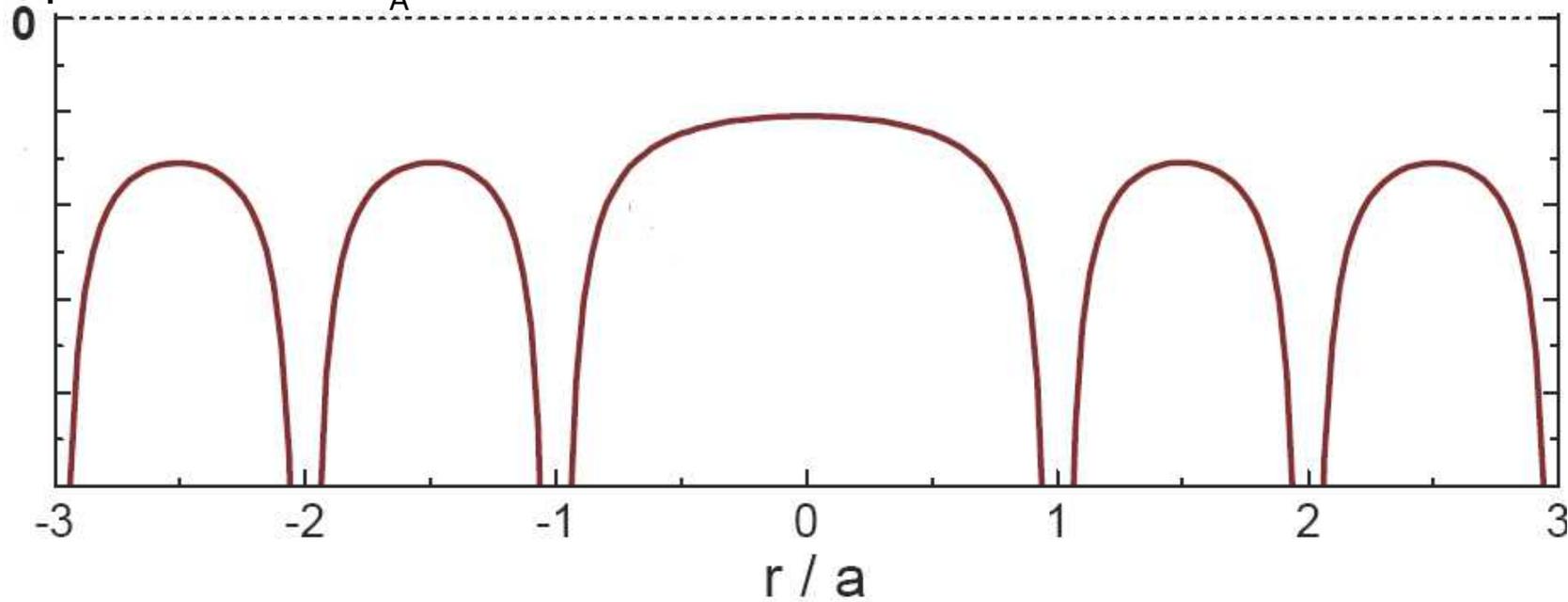
$$H = H_A(\vec{r}_n) + v(\vec{r}_n) = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V_A(\vec{r} - \vec{r}_n) + v(\vec{r} - \vec{r}_n)$$

$$v(\vec{r} - \vec{r}_n) = \sum_{m \neq n} V_A(\vec{r}_n - \vec{r}_m)$$

Potentiale für Elektron in Kristall und freiem Atom



Störpotential $v = V_A - V$



Suche Blochzustand:

$$H \Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = E(\vec{k}) \Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) \quad \text{mit} \quad \Psi_{\vec{k}} = E(\vec{k}) \Psi_{\vec{k}+\vec{G}}$$

Skalarprodukt von links mit $\Psi_{\vec{k}}$:

$$E = \frac{\int d\vec{r} \Psi_{\vec{k}}^*(\vec{r}) H \Psi_{\vec{k}}(\vec{r})}{\int d\vec{r} \Psi_{\vec{k}}^*(\vec{r}) \Psi_{\vec{k}}(\vec{r})} = \frac{\langle \Psi_{\vec{k}}^* | H | \Psi_{\vec{k}} \rangle}{\langle \Psi_{\vec{k}}^* | \Psi_{\vec{k}} \rangle} \quad (\mathcal{K})$$

Ritzsches Variationsprinzip:

Wellenfunktion parametrisieren, $E(\mathbf{k})$ minimieren

Hier: guten Ansatz für ψ raten, gibt obere Schranke für $E(\mathbf{k})$

$$\text{Ansatz (LCAO):} \quad \Psi_{\vec{k}} \approx \Phi_{\vec{k}} \propto \sum_n a_n \phi_0(\vec{r} - \vec{r}_n)$$

ϕ_0 ist ein Orbital, z. B. $1s$ oder $1p$ oder $2p$, ... mit Eigenwert E_0

(allgemeiner wäre Summe über viele)

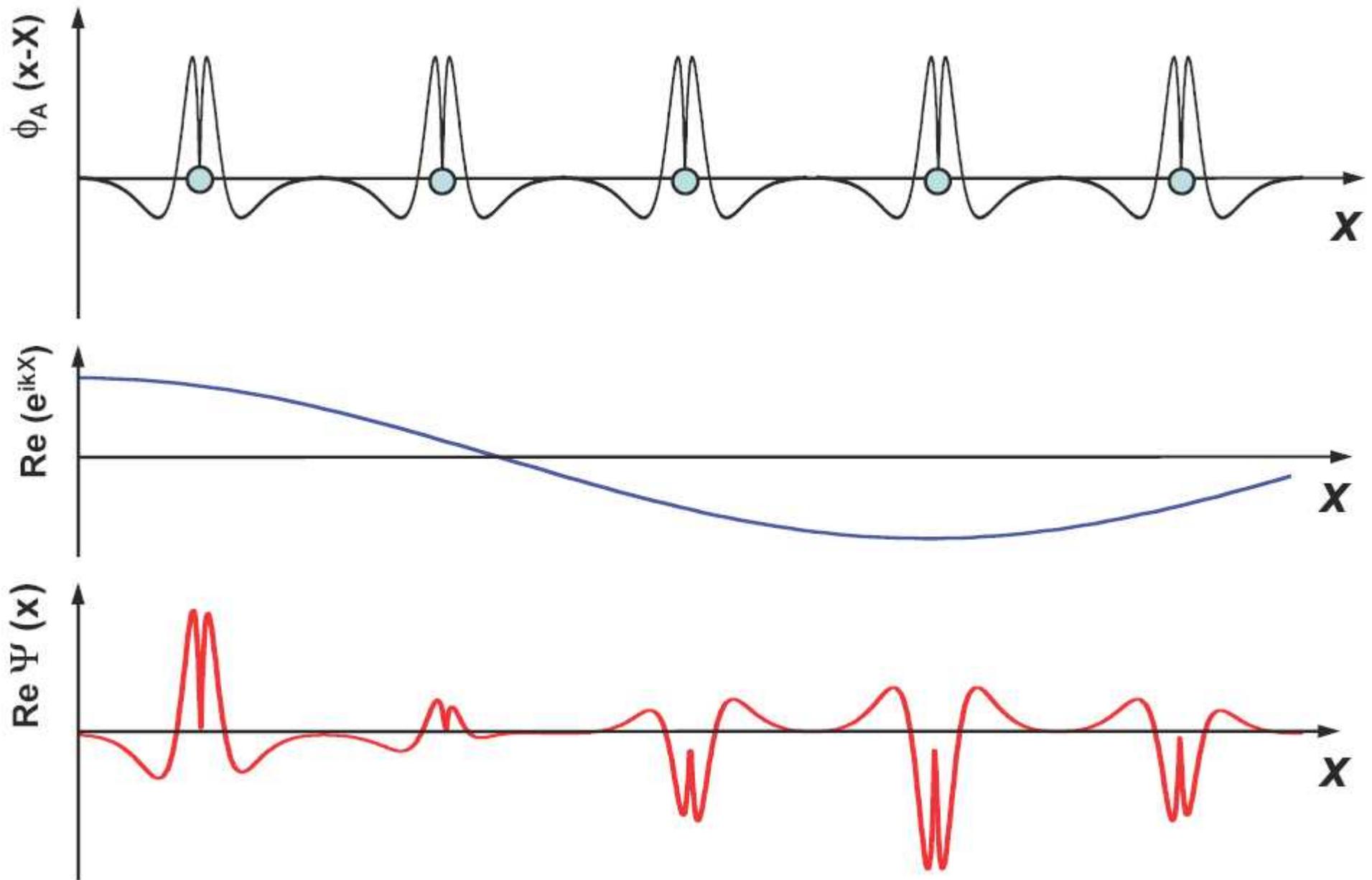
wähle a_n als Phasenfaktoren, damit ein Blochzustand entsteht

$$\Phi_{\vec{k}} \propto \sum_n \exp(i\vec{k} \vec{r}_n) \phi_0(\vec{r} - \vec{r}_n)$$

Test:

$$\begin{aligned} \Phi_{\vec{k} + \vec{G}} &= \sum_n \exp(i(\vec{k} + \vec{G}) \vec{r}_n) \phi_0(\vec{r} - \vec{r}_n) \\ &= \sum_n \exp(i\vec{k} \vec{r}_n) \phi_0(\vec{r} - \vec{r}_n) \underbrace{\exp(i\vec{G} \vec{r}_n)}_{=1, \text{ weil } \mathbf{G}\mathbf{r}_n = 2\pi z,} \\ &= \Phi_{\vec{k}} \quad z \text{ ganzzahlig} \end{aligned}$$

Einsetzen in (Ж) ...



Realteil der Wellenfunktion in tight-binding Näherung.

Psi kombiniert aus atomaren psi (oben) und ebener Welle (Mitte).

Nenner:

$$\int d\vec{r} \Phi_{\vec{k}}^*(\vec{r}) \Phi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \int d\vec{r} \sum_n \exp(-i\vec{k}\vec{r}_n) \phi_0^*(\vec{r}-\vec{r}_n) \sum_m \exp(i\vec{k}\vec{r}_m) \phi_0(\vec{r}-\vec{r}_m)$$
$$= \sum_{m,n} \exp(i\vec{k}(\vec{r}_m-\vec{r}_n)) \int d\vec{r} \phi_0^*(\vec{r}-\vec{r}_n) \phi_0(\vec{r}-\vec{r}_m)$$

Für lokalisiertes φ_0
relevant nur bei $m=n$

$$\int d\vec{r} \Phi_{\vec{k}}^*(\vec{r}) \Phi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{n=1}^N \int d\vec{r} \phi_0^*(\vec{r}-\vec{r}_n) \phi_0(\vec{r}-\vec{r}_n) = N$$

weil φ_0 normiert

$$E(\vec{k}) = \frac{1}{N} \int d\vec{r} \sum_m \exp(-i\vec{k}\vec{r}_m) \phi_0^*(\vec{r}-\vec{r}_m) (H_a + v) \sum_n \exp(i\vec{k}\vec{r}_n) \phi_0(\vec{r}-\vec{r}_n)$$

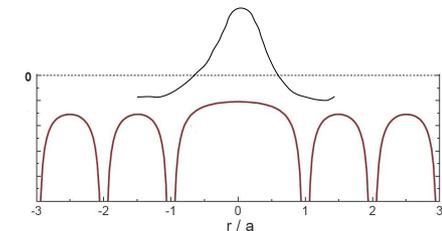
$$= \frac{1}{N} \sum_{m,n} \exp(i\vec{k}(\vec{r}_n - \vec{r}_m)) \int d\vec{r} \phi_0^*(\vec{r}-\vec{r}_m) (E_0 + v(\vec{r}-\vec{r}_n)) \phi_0(\vec{r}-\vec{r}_n)$$

Term mit E_0 : Für lokalisiertes ϕ_0 nur relevant bei $m=n$

Term mit v : Für lokalisiertes ϕ_0 nur NN berücksichtigen

Außerdem: ϕ_0 sei eine s -Welle, also kugelsymmetrisch

Abkürzungen:



wenn man fleißiger ist,
nimmt man mehr

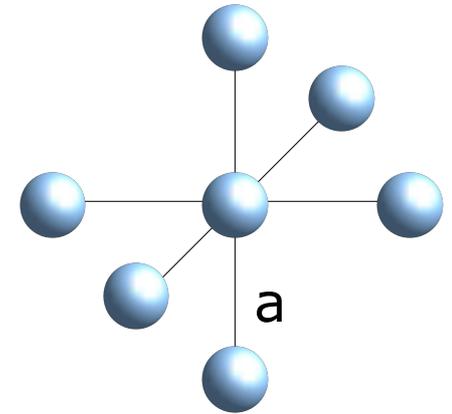
$$A_0 = - \int d\vec{r} \phi_0^*(\vec{r}-\vec{r}_n) (v(\vec{r}-\vec{r}_n)) \phi_0(\vec{r}-\vec{r}_n)$$

$$B_0 = - \int d\vec{r} \phi_0^*(\vec{r}-\vec{r}_m) (v(\vec{r}-\vec{r}_n)) \phi_0(\vec{r}-\vec{r}_n); \quad m \text{ über NN}$$

$$E(\vec{k}) = E_0 - A_0 - B_0 \sum_{m \in NN} \exp(i\vec{k}(\vec{r}_n - \vec{r}_m))$$

Bsp. primitiv kubisches Gitter:

$$\vec{r}_n - \vec{r}_m = \begin{pmatrix} a \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} -a \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 0 \\ a \\ 0 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 0 \\ -a \\ 0 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ a \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ -a \end{pmatrix}$$



$$\sum_m e^{i\vec{k}(\vec{r}_n - \vec{r}_m)} = e^{ik_x a} + e^{-ik_x a} + e^{ik_y a} + \dots$$

$$= 2\cos(k_x a) + 2\cos(k_y a) + 2\cos(k_z a)$$

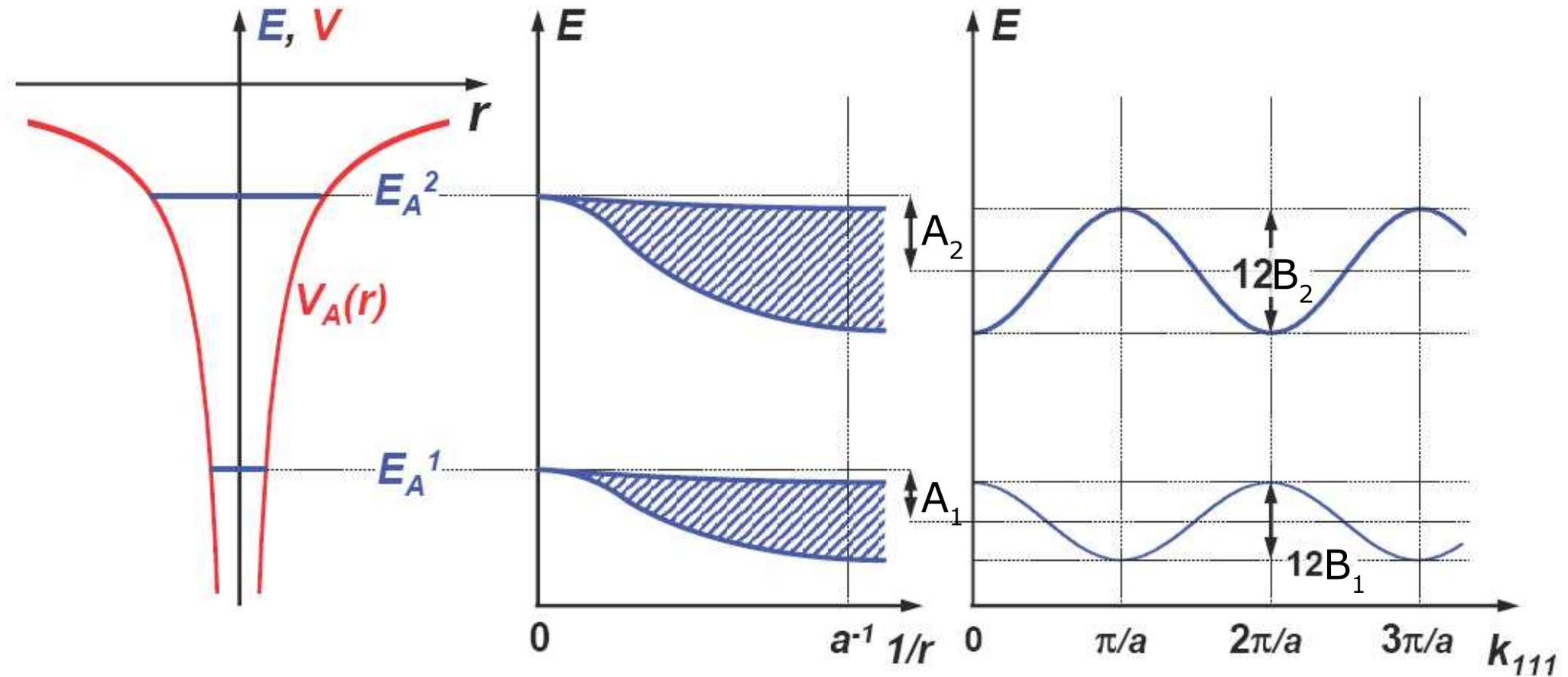
$$E(\vec{k}) = E_0 - A_0 - 2B_0(\cos(k_x a) + \cos(k_y a) + \cos(k_z a))$$

$A_0 > 0$, weil $v < 0$: senkt Band im Vergleich zu atomarem Niveau ab

B_0 bestimmt Bandbreite = $12 B_0$

B_0 wiederum bestimmt durch Überlapp mit NN

Aufspaltung atomarer Niveaus in Bänder im sc Gitter



Transferintegrale B_i bestimmen Bandbreiten

klein \rightarrow schmale (stark lokalisierte) Bänder (\rightarrow große effektive Massen, s. u.)

Einflussgrößen:

Kristallstruktur \rightarrow Ebenenabstand \rightarrow Bandbreite (in dieser \mathbf{k} -Richtung)
 atomare Wellenfunktion (s,p,d,f)

Bloch pre5