Mn-Verunreinigungen in Graphen: Eine Tight Binding Modellierung

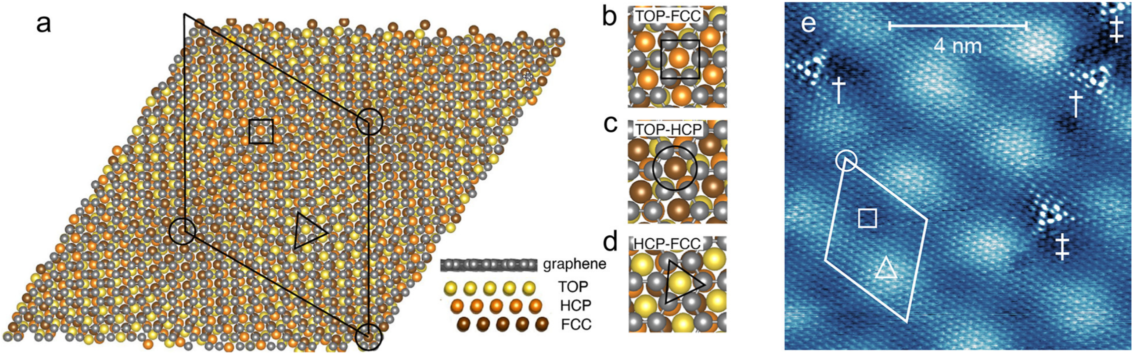
Yanick Kind

8. August 2022

AG Anders
Fakultät Physik

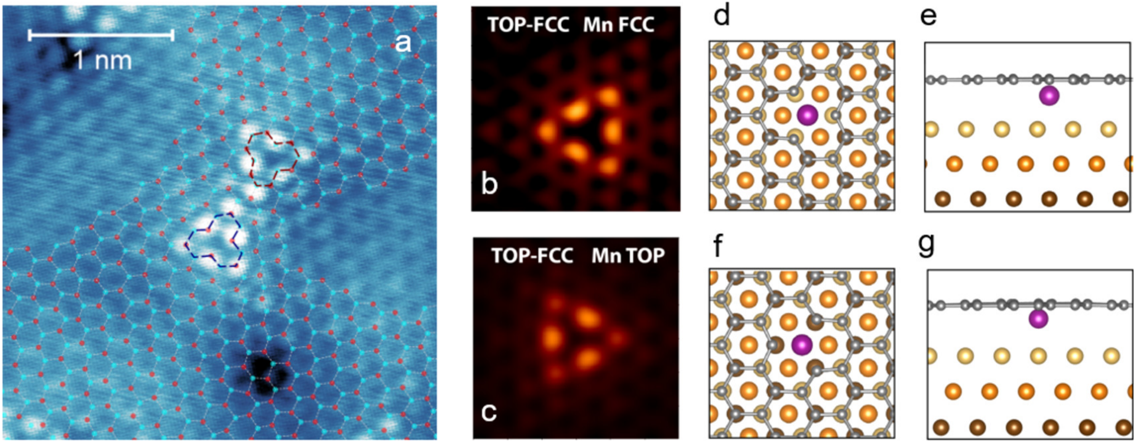
Übersicht

Motivation



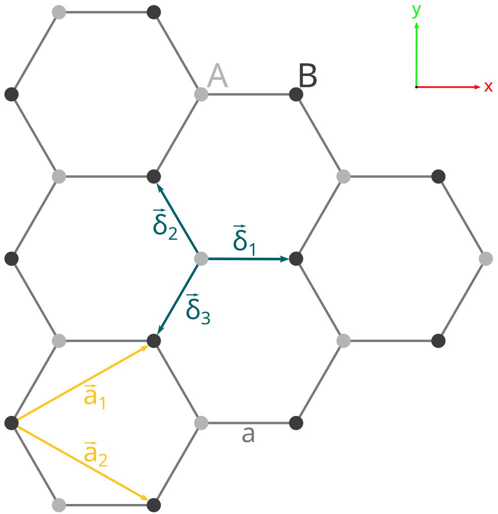
Pin-Cheng Lin et al., ACS Nano 15.3 (2021), 10.1021/acsnano.1c00139.

Motivation



Pin-Cheng Lin et al., ACS Nano 15.3 (2021), 10.1021/acsnano.1c00139.

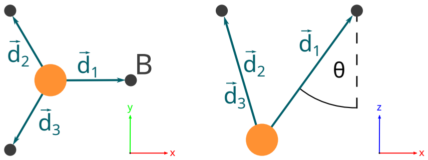
Struktur von Graphen und der Störstelle



- Unterteilung in zwei Untergitter (A und B)
  - -> zweidimensionales, hexagonales Bravais-Gitter
- typische Honigwabenstruktur
- nächste-Nachbar Abstandsvektoren:

$$\vec{\delta}_1 = a\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}, \quad \vec{\delta}_2 = a\begin{pmatrix}-\frac{1}{2}\\ \frac{\sqrt{3}}{2}\end{pmatrix}, \quad \vec{\delta}_3 = a\begin{pmatrix}-\frac{1}{2}\\ -\frac{\sqrt{3}}{2}\end{pmatrix}$$

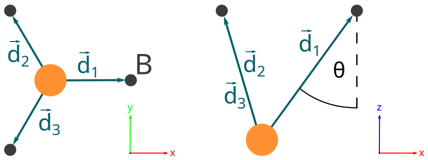
Struktur von Graphen und der Störstelle



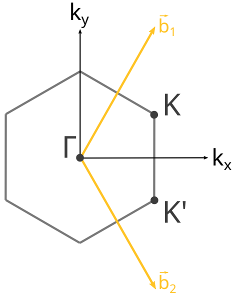
$$\vec{d}_1 = a\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ \cot(\theta) \end{pmatrix}, \quad \vec{d}_2 = a\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} \\ \cot(\theta) \end{pmatrix}, \quad \vec{d}_3 = a\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \cot(\theta) \end{pmatrix}$$

- Annahme: Mn mittig von den drei umliegenden C
- spiegelsymmetrisch um Graphenebene
  - -> irrelevant, ob negative oder positive *z*-Komponente
- Höhe des Mn variabel

Struktur von Graphen und der Störstelle



$$\vec{d}_1 = a\begin{pmatrix}1\\0\\\cot(\theta)\end{pmatrix},\quad \vec{d}_2 = a\begin{pmatrix}-\frac{1}{2}\\\frac{\sqrt{3}}{2}\\\cot(\theta)\end{pmatrix},\quad \vec{d}_3 = a\begin{pmatrix}-\frac{1}{2}\\-\frac{\sqrt{3}}{2}\\\cot(\theta)\end{pmatrix}$$



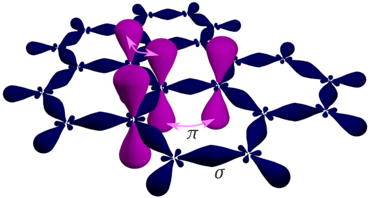
- Annahme: Mn mittig von den drei umliegenden C
- spiegelsymmetrisch um Graphenebene
  - -> irrelevant, ob negative oder positive *z*-Komponente
- Höhe des Mn variabel

- reziprokes Gitter = um **90°** gedrehtes hexagonales Gitter
- Dirac-Punkte bei

$$\vec{K} = \frac{2\pi}{3\sqrt{3}a}\begin{pmatrix}\sqrt{3}\\1\end{pmatrix},\quad \vec{K}' = \frac{2\pi}{3\sqrt{3}a}\begin{pmatrix}\sqrt{3}\\-1\end{pmatrix}$$

Eigenschaften von Graphen

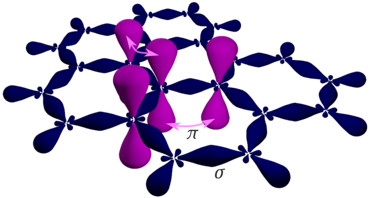
- sp^2-Hybridorbitale -> σ-Bindung
- p-Orbtiale -> π-Bindung



wikipedia.org

Eigenschaften von Graphen

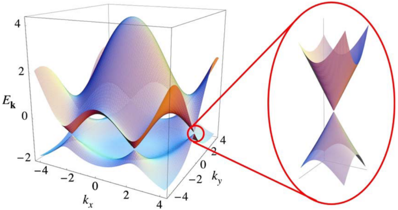
- sp^2-Hybridorbitale -> σ-Bindung
- p-Orbtiale -> π-Bindung



wikipedia.org

- $\varepsilon_{\vec{k}} \propto \pm\sqrt{3 + 2\cos\left(\sqrt{3}ak_y\right) + 2\cos\left(\frac{3}{2}ak_x + \frac{\sqrt{3}}{2}ak_y\right) + 2\cos\left(\frac{3}{2}ak_x - \frac{\sqrt{3}}{2}ak_y\right)}$
- Dispersionsrelation um Dirac-Punkte entwickeln

  -> $\varepsilon_{\vec{k}} \propto \pm|\vec{k}|$



A. H. Castro Neto et al., Rev. Mod. Phys. 81

Greensche Funktionen

- zwei Operatoren mit zeitl. Entwicklung $A(\tau) = \mathrm{e}^{H\tau} A_{\mathrm{S}} \mathrm{e}^{-H\tau}$ und $B(\tau') = \mathrm{e}^{H\tau'} B_{\mathrm{S}} \mathrm{e}^{-H\tau'}$
- Greensche Funktion $G_{A,B}(\tau, \tau') = -\langle T_s (A(\tau) B(\tau')) \rangle = -(\langle A(\tau) B(\tau') \rangle \Theta(\tau - \tau') + s \langle B(\tau') A(\tau) \rangle \Theta(\tau' - \tau))$
- Bewegungsgleichung $\frac{\partial}{\partial \tau} G_{A,B}(\tau, \tau') = G_{[H,A],B}(\tau, \tau') - \langle \{A, B\} \rangle \delta(\tau - \tau')$
- Fourier-transformierte Bewegungsgleichung $z G_{A,B}(z) = \langle \{A, B\} \rangle - G_{[H,A],B}(z)$

Tight Binding Modell

- Ausgang: stark gebundene, lokalisierte Elektronen mit Wellenfunktionen $\Psi_{lm}(\vec{r} - \vec{l}_j - \vec{R}_\alpha)$
- Betrachtung des Hamiltonians für ein Elektron $H = \frac{\vec{p}^2}{2M} + \sum_{j\alpha} v(\vec{r} - \vec{l}_j - \vec{R}_\alpha) = \frac{\vec{p}^2}{2M} + v_{\vec{R}}(\vec{r})$
- Dreizentren-Beiträge vernachlässigen, da Elektronen stark lokalisiert sind

-> $\boxed{t^{j\alpha,j'\alpha'}_{lm,l'm'} = -\int d^3r\, \overline{\Psi}_{lm}\left(\vec{r} - \vec{l}_j - \vec{R}_\alpha\right) v\left(\vec{r} - \vec{l}_j - \vec{R}_\alpha\right) \Psi_{l'm'}\left(\vec{r} - \vec{l}_{j'} - \vec{R}_{\alpha'}\right)}$

- Tight Binding Hamiltonian in zweiter Quantisierung $H = -\sum_{jj'} \sum_{\alpha\alpha'} \sum_{ll'} \sum_{mm'} t^{j\alpha,j'\alpha'}_{lm,l'm'} c^\dagger_{jlm\alpha} c_{j'l'm'\alpha'}$

Slater-Koster-Integrale

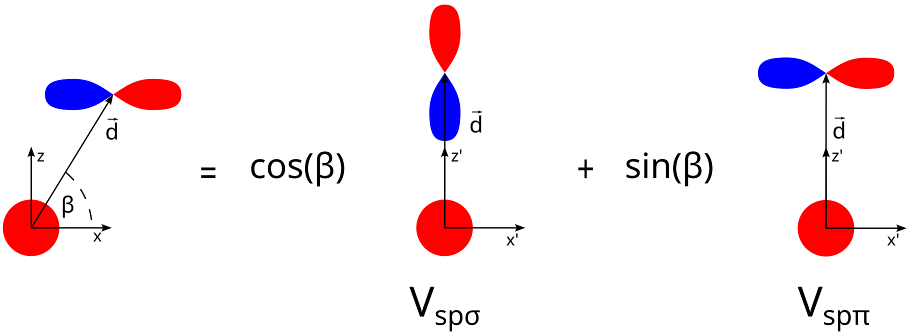
$$\boxed{E_{lm,l'm'} = \int \mathrm{d}^3r\, \overline{\Psi}_{lm}\left(\vec{r}-\vec{d}\right) V\left(\vec{r}-\vec{d}\right) \Psi_{l'm'}\left(\vec{r}\right)}$$

- SK-Integrale als Bestimmung der Hüpfmatrixelemente
- hängen nur vom Abstand ab
- Unterteilung in SK-Integrale zu den zugehörigen Symmetrien $V_{ll'\eta}$
- im Allgemeinen Aufteilung der SK-Integrale in die einzelnen Integrale $V_{ll'\eta}$ mit Richtungskosinus als Vorfaktoren

$$l = \frac{\vec{d}\cdot\hat{x}}{\left|\vec{d}\right|}, \quad m = \frac{\vec{d}\cdot\hat{y}}{\left|\vec{d}\right|}, \quad n = \frac{\vec{d}\cdot\hat{z}}{\left|\vec{d}\right|}$$

Beispiel: $E_{z,x^2-y^2} = \frac{\sqrt{3}}{2} n(l^2 - m^2) V_{pd\sigma} - n(l^2 - m^2) V_{pd\pi}$

Slater-Koster-Integrale



Beispiel: $E_{z,x^2-y^2} = \frac{\sqrt{3}}{2} n(l^2 - m^2)V_{pd\sigma} - n(l^2 - m^2)V_{pd\pi}$

Hamiltonian des gesamten Systems

$$H = H_0 + H_{\text{Def}} + H_{\text{Kop}}$$

Hamiltonian des gesamten Systems

$$H = H_0 + H_{\mathrm{Def}} + H_{\mathrm{Kop}}$$

$$H = \underbrace{-t \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{3} \left(c^{\dagger}_{\mathrm{A},\vec{l}_i} c_{\mathrm{B},\vec{l}_i+\vec{\delta}_j} + c^{\dagger}_{\mathrm{B},\vec{l}_i+\vec{\delta}_j} c_{\mathrm{A},\vec{l}_i} \right)}_{H_0}$$

Hamiltonian des gesamten Systems

$$H = H_0 + H_{\text{Def}} + H_{\text{Kop}}$$

$$H = \underbrace{-t \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{3} \left(c^{\dagger}_{\text{A},\vec{l}_i} c_{\text{B},\vec{l}_i+\vec{\delta}_j} + c^{\dagger}_{\text{B},\vec{l}_i+\vec{\delta}_j} c_{\text{A},\vec{l}_i} \right)}_{H_0} + \underbrace{\sum_{m=1}^{5} \varepsilon_m d^{\dagger}_m d_m}_{H_{\text{Def}}}$$

Hamiltonian des gesamten Systems

$$H = H_0 + H_{\text{Def}} + H_{\text{Kop}}$$

$$H = \underbrace{-t \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{3} \left(c^\dagger_{\mathrm{A},\vec{l}_i} c_{\mathrm{B},\vec{l}_i+\vec{\delta}_j} + c^\dagger_{\mathrm{B},\vec{l}_i+\vec{\delta}_j} c_{\mathrm{A},\vec{l}_i} \right)}_{H_0} + \underbrace{\sum_{m=1}^{5} \varepsilon_m d^\dagger_m d_m}_{H_{\text{Def}}} + \underbrace{\sum_{m=1}^{5} \sum_{j=1}^{3} \left(V_{mj} d^\dagger_m c_{\mathrm{B},\vec{l}+\vec{\delta}_j} + \overline{V}_{mj} c^\dagger_{\mathrm{B},\vec{l}+\vec{\delta}_j} d_m \right)}_{H_{\text{Kop}}}$$

Slater-Koster-Integrale

	j-tes C		
	1	2	3
$E_{z,xy}$	0	$-\frac{3}{4}bV_{pd\sigma} + \frac{\sqrt{3}}{2}bV_{pd\pi}$	$\frac{3}{4}bV_{pd\sigma} - \frac{\sqrt{3}}{2}bV_{pd\pi}$
$E_{z,xz}$	$\sqrt{3}fV_{pd\sigma} + hV_{pd\pi}$	$-\frac{\sqrt{3}}{2}fV_{pd\sigma} - \frac{1}{2}hV_{pd\pi}$	$-\frac{\sqrt{3}}{2}fV_{pd\sigma} - \frac{1}{2}hV_{pd\pi}$
$E_{z,zy}$	0	$\frac{3}{2}fV_{pd\sigma} + \frac{\sqrt{3}}{2}hV_{pd\pi}$	$-\frac{3}{2}fV_{pd\sigma} - \frac{\sqrt{3}}{2}hV_{pd\pi}$
$E_{z,3z^2-r^2}$	$qV_{pd\sigma} + \sqrt{3}bV_{pd\pi}$	$qV_{pd\sigma} + \sqrt{3}bV_{pd\pi}$	$qV_{pd\sigma} + \sqrt{3}bV_{pd\pi}$
E_{z,x^2-y^2}	$\frac{\sqrt{3}}{2}bV_{pd\sigma} - bV_{pd\pi}$	$-\frac{\sqrt{3}}{4}bV_{pd\sigma} + \frac{1}{2}bV_{pd\pi}$	$-\frac{\sqrt{3}}{4}bV_{pd\sigma} + \frac{1}{2}bV_{pd\pi}$

$$b := -\sin^2(\theta)\cos(\theta) \qquad f := -\cos^2(\theta)\sin(\theta)$$

$$h := -\sin(\theta)(1 - 2\cos^2(\theta)) \qquad q := -\cos^3(\theta) + \frac{1}{2}\sin^2(\theta)\cos(\theta)$$

Hybridisierungsfunktion mittels Bewegungsleichungen

Hybridisierungsfunktion mittels Bewegungsleichungen

$$\longrightarrow H = -t \sum_{j\vec{k}} \left(\mathrm{e}^{\mathrm{i}\vec{k}\vec{\delta}_j} c^\dagger_{\mathrm{A},\vec{k}} c_{\mathrm{B},\vec{k}} + \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\vec{k}\vec{\delta}_j} c^\dagger_{\mathrm{B},\vec{k}} c_{\mathrm{A},\vec{k}} \right) + \sum_m \varepsilon_m d^\dagger_m d_m + \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{mj\vec{k}} \left(V_{mj} \mathrm{e}^{\mathrm{i}\vec{k}(\vec{l}+\vec{\delta}_j)} d^\dagger_m c_{\mathrm{B},\vec{k}} + V_{mj} \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\vec{k}(\vec{l}+\vec{\delta}_j)} c^\dagger_{\mathrm{B},\vec{k}} d_m \right)$$

Hybridisierungsfunktion mittels Bewegungsleichungen

$$\longrightarrow H = -t \sum_{j\vec{k}} \left(e^{i\vec{k}\vec{\delta}_j} c^\dagger_{A,\vec{k}} c_{B,\vec{k}} + e^{-i\vec{k}\vec{\delta}_j} c^\dagger_{B,\vec{k}} c_{A,\vec{k}} \right) + \sum_m \varepsilon_m d^\dagger_m d_m + \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{mj\vec{k}} \left(V_{mj} e^{i\vec{k}(\vec{l}+\vec{\delta}_j)} d^\dagger_m c_{B,\vec{k}} + V_{mj} e^{-i\vec{k}(\vec{l}+\vec{\delta}_j)} c^\dagger_{B,\vec{k}} d_m \right)$$

Damit ergibt sich folgende Greensche Funktion

$$(z - \varepsilon_m)\, G_{d_m, d^\dagger_{m'}} = \delta_{mm'} + \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{j\vec{k}} V_{mj} e^{i\vec{k}(\vec{l}+\vec{\delta}_j)} G_{c_{B,\vec{k}}, d^\dagger_{m'}}$$

Hybridisierungsfunktion mittels Bewegungsleichungen

$$\longrightarrow H = -t \sum_{j\vec{k}} \left(e^{i\vec{k}\vec{\delta}_j} c^\dagger_{A,\vec{k}} c_{B,\vec{k}} + e^{-i\vec{k}\vec{\delta}_j} c^\dagger_{B,\vec{k}} c_{A,\vec{k}} \right) + \sum_m \varepsilon_m d^\dagger_m d_m + \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{mj\vec{k}} \left(V_{mj} e^{i\vec{k}(\vec{l}+\vec{\delta}_j)} d^\dagger_m c_{B,\vec{k}} + V_{mj} e^{-i\vec{k}(\vec{l}+\vec{\delta}_j)} c^\dagger_{B,\vec{k}} d_m \right)$$

Damit ergibt sich folgende Greensche Funktion

$$\left(z - \varepsilon_m\right) G_{d_m, d^\dagger_{m'}} = \delta_{mm'} + \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{j\vec{k}} V_{mj} e^{i\vec{k}(\vec{l}+\vec{\delta}_j)} G_{c_{B,\vec{k}}, d^\dagger_{m'}}$$

$$G_{c_{B,\vec{k}}, d^\dagger_{m'}} = \frac{1}{z} \left(-t \sum_j e^{-i\vec{k}\vec{\delta}_j} G_{c_{A,\vec{k}}, d^\dagger_{m'}} + \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{mj} V_{mj} e^{-i\vec{k}(\vec{l}+\vec{\delta}_j)} G_{d_m, d^\dagger_{m'}} \right)$$

Hybridisierungsfunktion mittels Bewegungsleichungen

$$\longrightarrow H = -t \sum_{j\vec{k}} \left(e^{i\vec{k}\vec{\delta}_j} c^\dagger_{A,\vec{k}} c_{B,\vec{k}} + e^{-i\vec{k}\vec{\delta}_j} c^\dagger_{B,\vec{k}} c_{A,\vec{k}} \right) + \sum_m \varepsilon_m d^\dagger_m d_m + \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{mj\vec{k}} \left(V_{mj} e^{i\vec{k}(\vec{l}+\vec{\delta}_j)} d^\dagger_m c_{B,\vec{k}} + V_{mj} e^{-i\vec{k}(\vec{l}+\vec{\delta}_j)} c^\dagger_{B,\vec{k}} d_m \right)$$

Damit ergibt sich folgende Greensche Funktion

$$(z - \varepsilon_m) G_{d_m, d^\dagger_{m'}} = \delta_{mm'} + \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{j\vec{k}} V_{mj} e^{i\vec{k}(\vec{l}+\vec{\delta}_j)} G_{c_{B,\vec{k}}, d^\dagger_{m'}}$$

$$G_{c_{B,\vec{k}}, d^\dagger_{m'}} = \frac{1}{z} \left(-t \sum_j e^{-i\vec{k}\vec{\delta}_j} G_{c_{A,\vec{k}}, d^\dagger_{m'}} + \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{mj} V_{mj} e^{-i\vec{k}(\vec{l}+\vec{\delta}_j)} G_{d_m, d^\dagger_{m'}} \right), \qquad G_{c_{A,\vec{k}}, d^\dagger_{m'}} = -\frac{t \sum_j e^{i\vec{k}\vec{\delta}_j} G_{c_{B,\vec{k}}, d^\dagger_{m'}}}{z}$$

Hybridisierungsfunktion mittels Bewegungsleichungen

$$\left(\underline{\underline{G}}^{-1}\right)_{mn} = \left(z - \varepsilon_m\right)\delta_{mn} - \frac{z}{N}\sum_{\vec{k}} \frac{\sum_j V_{mj} \mathrm{e}^{\mathrm{i}\vec{k}\vec{\delta}_j} \sum_{j'} V_{nj'} \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\vec{k}\vec{\delta}_{j'}}}{z^2 - \varepsilon_{\vec{k}}^2}$$

Struktur von $\underline{\underline{G}}^{-1}$

$$\underline{\underline{G}}^{-1} = \underline{\underline{Z}} - \underline{\underline{E}} - \underline{\underline{\Delta}}$$

Die gesuchte Hybridisierungsfunktion ist gegeben durch

$$\boxed{\left(\underline{\underline{\Delta}}\right)_{mn} = \frac{z}{N}\sum_{\vec{k}} \frac{\sum_j V_{mj} \mathrm{e}^{\mathrm{i}\vec{k}\vec{\delta}_j} \sum_{j'} V_{nj'} \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\vec{k}\vec{\delta}_{j'}}}{z^2 - \varepsilon_{\vec{k}}^2}}$$

Hybridisierungsfunktion mittels Basistransformation

Basistransformation

$$\tilde{c}_0 = \frac{1}{\sqrt{3}}\left(c_{\mathrm{B},\vec{l}+\vec{\delta}_1} + c_{\mathrm{B},\vec{l}+\vec{\delta}_2} + c_{\mathrm{B},\vec{l}+\vec{\delta}_3}\right)$$
$$\tilde{c}_1 = \frac{1}{\sqrt{3}}\left(c_{\mathrm{B},\vec{l}+\vec{\delta}_1} + \mathrm{e}^{\mathrm{i}\frac{2\pi}{3}} c_{\mathrm{B},\vec{l}+\vec{\delta}_2} + \mathrm{e}^{\mathrm{i}\frac{4\pi}{3}} c_{\mathrm{B},\vec{l}+\vec{\delta}_3}\right)$$
$$\tilde{c}_2 = \frac{1}{\sqrt{3}}\left(c_{\mathrm{B},\vec{l}+\vec{\delta}_1} + \mathrm{e}^{\mathrm{i}\frac{4\pi}{3}} c_{\mathrm{B},\vec{l}+\vec{\delta}_2} + \mathrm{e}^{\mathrm{i}\frac{2\pi}{3}} c_{\mathrm{B},\vec{l}+\vec{\delta}_3}\right)$$

$$\Longleftrightarrow$$

$$c_{\mathrm{B},\vec{l}+\vec{\delta}_1} = \frac{1}{\sqrt{3}}\left(\tilde{c}_0 + \tilde{c}_1 + \tilde{c}_2\right)$$
$$c_{\mathrm{B},\vec{l}+\vec{\delta}_2} = \frac{1}{\sqrt{3}}\left(\tilde{c}_0 + \mathrm{e}^{\mathrm{i}\frac{4\pi}{3}} \tilde{c}_1 + \mathrm{e}^{\mathrm{i}\frac{2\pi}{3}} \tilde{c}_2\right)$$
$$c_{\mathrm{B},\vec{l}+\vec{\delta}_3} = \frac{1}{\sqrt{3}}\left(\tilde{c}_0 + \mathrm{e}^{\mathrm{i}\frac{2\pi}{3}} \tilde{c}_1 + \mathrm{e}^{\mathrm{i}\frac{4\pi}{3}} \tilde{c}_2\right)$$

$$H_{\mathrm{Kop}} = \sum_{m=1}^{5}\sum_{j=1}^{3}\left(V_{mj} d_m^\dagger c_{\mathrm{B},\vec{l}+\vec{\delta}_j} + \overline{V}_{mj} c^\dagger_{\mathrm{B},\vec{l}+\vec{\delta}_j} d_m\right)$$

Hybridisierungsfunktion mittels Basistransformation

$$
\begin{aligned}
H_{\text{Kop}} = \frac{1}{\sqrt{3}}\Bigg(&\bigg(\Big(-\frac{3}{4}\sqrt{3}ibV_{pd\sigma} + \frac{3}{2}ibV_{pd\pi}\Big)\tilde{c}_1^\dagger + \Big(\frac{3}{4}\sqrt{3}ibV_{pd\sigma} - \frac{3}{2}ibV_{pd\pi}\Big)\tilde{c}_2^\dagger\bigg)d_1 \\
&+\bigg(\Big(\frac{3}{2}\sqrt{3}fV_{pd\sigma} + \frac{3}{2}hV_{pd\pi}\Big)\tilde{c}_1^\dagger + \Big(\frac{3}{2}\sqrt{3}fV_{pd\sigma} + \frac{3}{2}hV_{pd\pi}\Big)\tilde{c}_2^\dagger\bigg)d_2 \\
&+\bigg(\Big(\frac{3}{2}\sqrt{3}ifV_{pd\sigma} + \frac{3}{2}ihV_{pd\pi}\Big)\tilde{c}_1^\dagger + \Big(-\frac{3}{2}\sqrt{3}ifV_{pd\sigma} - \frac{3}{2}ihV_{pd\pi}\Big)\tilde{c}_2^\dagger\bigg)d_3 \\
&+\Big(3qV_{pd\sigma} + 3\sqrt{3}bV_{pd\pi}\Big)\tilde{c}_0^\dagger d_4 \\
&+\bigg(\Big(\frac{3}{4}\sqrt{3}bV_{pd\sigma} - \frac{3}{2}bV_{pd\pi}\Big)\tilde{c}_1^\dagger + \Big(\frac{3}{4}\sqrt{3}bV_{pd\sigma} - \frac{3}{2}bV_{pd\pi}\Big)\tilde{c}_2^\dagger\bigg)d_5\Bigg) \\
&+ \text{h.c.}
\end{aligned}
$$

$$\tilde{d}_0 = \frac{1}{\sqrt{2}}(d_5 - id_1) \qquad d_{x^2-y^2},\ d_{xy} \qquad \tilde{d}_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(d_5 + id_1)$$

$$\tilde{d}_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(d_2 + id_3) \qquad d_{xz},\ d_{zy} \qquad \tilde{d}_3 = \frac{1}{\sqrt{2}}(d_2 - id_3)$$

Hybridisierungsfunktion mittels Basistransformation

Erinnerung: $H_{\text{Kop}} = \sum_{m=1}^{5}\sum_{j=1}^{3}\left(V_{mj}d_m^\dagger c_{\mathrm{B},\vec{l}+\vec{\delta}_j} + \overline{V}_{mj}c^\dagger_{\mathrm{B},\vec{l}+\vec{\delta}_j}d_m\right)$

$$\boxed{\begin{aligned} H_{\text{Kop}} = \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}}\Bigg(&\left(\frac{3}{4}\sqrt{3}bV_{pd\sigma} - \frac{3}{2}bV_{pd\pi}\right)\left(\tilde{d}_0^\dagger\tilde{c}_1 + \tilde{d}_2^\dagger\tilde{c}_2\right)\\ &+\left(\frac{3}{2}\sqrt{3}fV_{pd\sigma} + \frac{3}{2}hV_{pd\pi}\right)\left(\tilde{d}_1^\dagger\tilde{c}_1 + \tilde{d}_3^\dagger\tilde{c}_2\right)\\ &+\left(\frac{3}{\sqrt{2}}qV_{pd\sigma} + 3\frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}}bV_{pd\pi}\right)\tilde{d}_4^\dagger\tilde{c}_0\Bigg) + \text{h.c.}\end{aligned}}$$

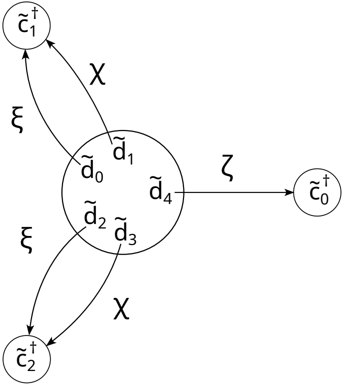
Effektives Drei-Bänder Modell

Hybridisierungsfunktion mittels Basistransformation

$$H = -t \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{3} \left(c^{\dagger}_{\mathrm{A},\vec{l}_i} c_{\mathrm{B},\vec{l}_i+\vec{\delta}_j} + c^{\dagger}_{\mathrm{B},\vec{l}_i+\vec{\delta}_j} c_{\mathrm{A},\vec{l}_i} \right) + \varepsilon \sum_{m=0}^{4} \tilde{d}^{\dagger}_m \tilde{d}_m + \sum_{m=0}^{4} \sum_{l=0}^{2} \left(\gamma_{ml} \tilde{d}^{\dagger}_m \tilde{c}_l + \gamma_{ml} \tilde{c}^{\dagger}_l \tilde{d}_m \right)$$

$$\underline{\underline{\gamma}} = \begin{pmatrix} 0 & \left(\frac{3}{\sqrt{8}} bV_{pd\sigma} - \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}} bV_{pd\pi}\right) & 0 \\ 0 & \left(\frac{3}{\sqrt{2}} fV_{pd\sigma} + \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}} hV_{pd\pi}\right) & 0 \\ 0 & 0 & \left(\frac{3}{\sqrt{8}} bV_{pd\sigma} - \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}} bV_{pd\pi}\right) \\ 0 & 0 & \left(\frac{3}{\sqrt{2}} fV_{pd\sigma} + \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}} hV_{pd\pi}\right) \\ \left(\sqrt{3} qV_{pd\sigma} + 3bV_{pd\pi}\right) & 0 & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & \xi & 0 \\ 0 & \chi & 0 \\ 0 & 0 & \xi \\ 0 & 0 & \chi \\ \zeta & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Hybridisierungsfunktion mittels Basistransformation



- Die Struktur der Hybridisierungsfunktion $\underline{\underline{\Delta}}$ kann direkt abgelesen werden
  - -> $\underline{\underline{\Delta}}$ wird eine blockdiagonale Struktur mit zwei 2×2-Blöcken und einem 1×1-Block haben

Hybridisierungsfunktion mittels Basistransformation

$$\underline{\underline{\Delta}} = \begin{pmatrix} \begin{pmatrix} \xi^2 & \xi\chi \\ \xi\chi & \chi^2 \end{pmatrix} G_{\tilde{c}_1,\tilde{c}_1^\dagger} & 0 & 0 & \mathbf{0} \\ & 0 & 0 & \mathbf{0} \\ 0 \quad 0 & \begin{pmatrix} \xi^2 & \xi\chi \\ \xi\chi & \chi^2 \end{pmatrix} G_{\tilde{c}_2,\tilde{c}_2^\dagger} & & \mathbf{0} \\ 0 \quad 0 & & & \mathbf{0} \\ 0 \quad 0 & 0 & 0 & \zeta^2 G_{\tilde{c}_0,\tilde{c}_0^\dagger} \end{pmatrix}$$

- $G_{\tilde{c}_l,\tilde{c}_l^\dagger}$ über Rücktransformation von $G_{c_{B,\vec{k}},c^\dagger_{B,\vec{k}}}$ bestimmen
- $G_{c_{B,\vec{k}},c^\dagger_{B,\vec{k}}}$ des ungestörten Graphens benutzen
  - Einfluss des Mn geht für große Systemgrößen gegen 0

Erinnerung: $H_0 = -t\sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{3}\left(c^\dagger_{A,\vec{l}_i} c_{B,\vec{l}_i+\vec{\delta}_j} + c^\dagger_{B,\vec{l}_i+\vec{\delta}_j} c_{A,\vec{l}_i}\right) = -t\sum_{j\vec{k}}\left(e^{i\vec{k}\vec{\delta}_j} c^\dagger_{A,\vec{k}} c_{B,\vec{k}} + e^{-i\vec{k}\vec{\delta}_j} c^\dagger_{B,\vec{k}} c_{A,\vec{k}}\right)$

Hybridisierungsfunktion mittels Basistransformation

$$G_{c_{\mathrm{B},\vec{k}},c^\dagger_{\mathrm{B},\vec{k}}} = \frac{z}{z^2 - \varepsilon^2_{\vec{k}}} \qquad \Longrightarrow \qquad G_{\tilde{c}_l,\tilde{c}^\dagger_{l'}} = \sum_{\vec{k}} D_{l,\vec{k}} D^\dagger_{l',\vec{k}} G_{c_{\mathrm{B},\vec{k}},c^\dagger_{\mathrm{B},\vec{k}}}$$

Die Koeffizienten $D_{l,\vec{k}}$ können von den Fouriertransformationen für $\tilde{c}_l$ abgelesen werden

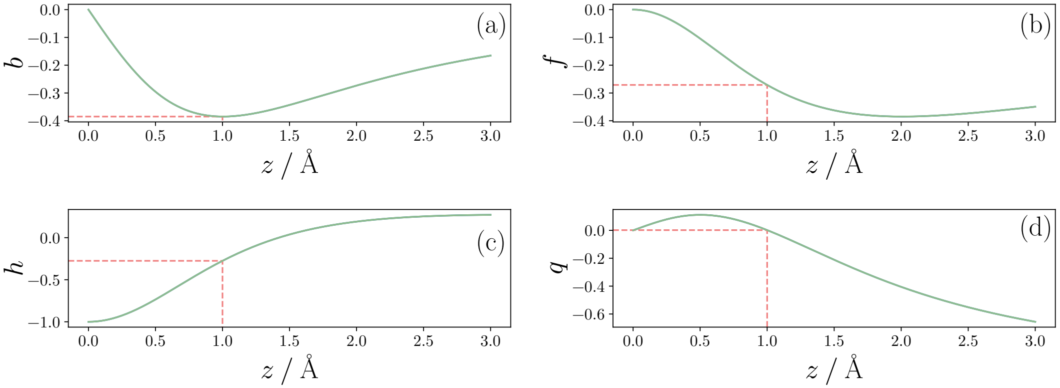
$$\tilde{c}_0 = \frac{1}{\sqrt{3N}} \sum_{\vec{k}} \sum_{j=1}^{3} \mathrm{e}^{\mathrm{i}\vec{k}(\vec{l}+\vec{\delta}_j)} c_{\mathrm{B},\vec{k}}\,, \quad \tilde{c}_1 = \frac{1}{\sqrt{3N}} \sum_{\vec{k}} \sum_{j=1}^{3} \mathrm{e}^{\mathrm{i}\vec{k}(\vec{l}+\vec{\delta}_j)+\mathrm{i}\frac{2(j-1)\pi}{3}} c_{\mathrm{B},\vec{k}}\,, \quad \tilde{c}_2 = \frac{1}{\sqrt{3N}} \sum_{\vec{k}} \sum_{j=1}^{3} \mathrm{e}^{\mathrm{i}\vec{k}(\vec{l}+\vec{\delta}_j)-\mathrm{i}\frac{2(j-1)\pi}{3}} c_{\mathrm{B},\vec{k}}$$

$$G_{\tilde{c}_0,\tilde{c}_0^\dagger} = \frac{z}{3N} \sum_{\vec{k}} \frac{\sum_j \mathrm{e}^{\mathrm{i}\vec{k}\vec{\delta}_j} \sum_{j'} \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\vec{k}\vec{\delta}_{j'}}}{z^2 - \varepsilon^2_{\vec{k}}}\,, \quad G_{\tilde{c}_1,\tilde{c}_1^\dagger} = \frac{z}{3N} \sum_{\vec{k}} \frac{\sum_j \mathrm{e}^{\mathrm{i}\vec{k}\vec{\delta}_j+\mathrm{i}\frac{2(j-1)\pi}{3}} \sum_{j'} \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\vec{k}\vec{\delta}_{j'}-\mathrm{i}\frac{2(j'-1)\pi}{3}}}{z^2 - \varepsilon^2_{\vec{k}}}\,, \quad G_{\tilde{c}_2,\tilde{c}_2^\dagger} = \frac{z}{3N} \sum_{\vec{k}} \frac{\sum_j \mathrm{e}^{\mathrm{i}\vec{k}\vec{\delta}_j-\mathrm{i}\frac{2(j-1)\pi}{3}} \sum_{j'} \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\vec{k}\vec{\delta}_{j'}+\mathrm{i}\frac{2(j'-1)\pi}{3}}}{z^2 - \varepsilon^2_{\vec{k}}}$$

Hybridisierungsfunktion mittels Basistransformation

$$\underline{\underline{\Delta}} = \begin{pmatrix} \begin{pmatrix} \xi^2 & \xi\chi \\ \xi\chi & \chi^2 \end{pmatrix} G_{\tilde{c}_1,\tilde{c}_1^\dagger} & & 0 & 0 & \mathbf{0} \\ & & 0 & 0 & \mathbf{0} \\ 0 & 0 & \begin{pmatrix} \xi^2 & \xi\chi \\ \xi\chi & \chi^2 \end{pmatrix} G_{\tilde{c}_2,\tilde{c}_2^\dagger} & & \mathbf{0} \\ 0 & 0 & & & \mathbf{0} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \zeta^2 G_{\tilde{c}_0,\tilde{c}_0^\dagger} \end{pmatrix}$$

Einfluss der Höhe z des Mn



- b klein bei geringen Höhen → $E_{z,xy}$ und E_{z,x^2-y^2} verschwinden
- h klein bei großen Höhen → $V_{pd\pi}$ geringen Einfluss bei $E_{z,xz}$und $E_{z,zy}$
- q = 0 bei genau z = 1 Å → $V_{pd\sigma}$ kein Einfluss bei $E_{z,3z^2-r^2}$

Zusammenfassung und Ausblick

- Hybridisierungsfunktion bestimmt
    - in neuer Basis in irreduzible Blöcke zerfallen

Zusammenfassung und Ausblick

- Hybridisierungsfunktion bestimmt
  - in neuer Basis in irreduzible Blöcke zerfallen
- effektives Drei-Bänder Modell für Ankopplung der $3d$-Orbitale an Graphenbandstruktur

Zusammenfassung und Ausblick

- Hybridisierungsfunktion bestimmt
    - in neuer Basis in irreduzible Blöcke zerfallen
- effektives Drei-Bänder Modell für Ankopplung der $3d$-Orbitale an Graphenbandstruktur
- Höhe des Mn diskutiert

Zusammenfassung und Ausblick

- Hybridisierungsfunktion bestimmt
  - in neuer Basis in irreduzible Blöcke zerfallen
- effektives Drei-Bänder Modell für Ankopplung der $3d$-Orbitale an Graphenbandstruktur
- Höhe des Mn diskutiert

- Zusammhang zwischen $q = 0$ bei Höhe $z = 1$ Å?

Zusammenfassung und Ausblick

- Hybridisierungsfunktion bestimmt
  - in neuer Basis in irreduzible Blöcke zerfallen
- effektives Drei-Bänder Modell für Ankopplung der $3d$-Orbitale an Graphenbandstruktur
- Höhe des Mn diskutiert

- Zusammhang zwischen $q = 0$ bei Höhe $z = 1$ Å?
- Coulomb-Wechselwirkung zwischen Elektronen

Zusammenfassung und Ausblick

- Hybridisierungsfunktion bestimmt
    - in neuer Basis in irreduzible Blöcke zerfallen
- effektives Drei-Bänder Modell für Ankopplung der $3d$-Orbitale an Graphenbandstruktur
- Höhe des Mn diskutiert

- Zusammhang zwischen $q = 0$ bei Höhe $z = 1$ Å?
- Coulomb-Wechselwirkung zwischen Elektronen
- σ-Orbitale mit einbeziehen
    - Bindung durch fehlendes C aufgebrochen

Zusammenfassung und Ausblick

- Hybridisierungsfunktion bestimmt
  - in neuer Basis in irreduzible Blöcke zerfallen
- effektives Drei-Bänder Modell für Ankopplung der $3d$-Orbitale an Graphenbandstruktur
- Höhe des Mn diskutiert

- Zusammhang zwischen $q = 0$ bei Höhe $z = 1$ Å?
- Coulomb-Wechselwirkung zwischen Elektronen
- σ-Orbitale mit einbeziehen
  - Bindung durch fehlendes C aufgebrochen
- Linearkombinationen der p_z-Orbitale und ein σ-Zustand als Abschirmkanäle
  - -> Spin von $\frac{1}{2}$ bleibt übrig