

---

## Mn-Verunreinigungen in Graphen: Eine Tight Binding Modellierung

---

Yanick Kind

**8. August 2022**

AG Anders  
Fakultät Physik

## Übersicht

### Einleitung

- Motivation
- Struktur von Graphen und der Störstelle
- Eigenschaften von Graphen

### Theoretische Grundlagen

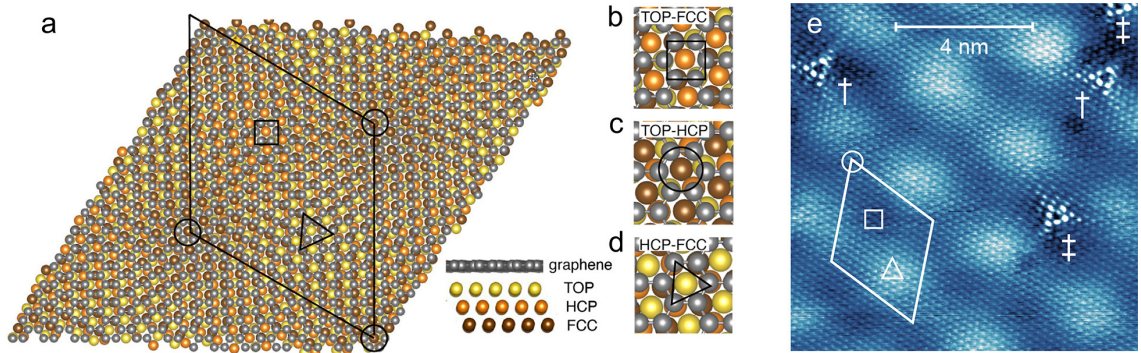
- Greensche Funktionen
- Tight Binding Modell
- Slater-Koster-Integrale

### Ergebnisse

- Slater-Koster-Integrale
- Hybridisierungsfunktion mittels Basistransformation
- Einfluss der Höhe des Mn

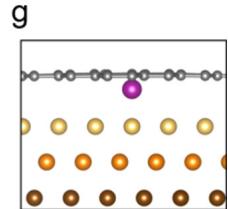
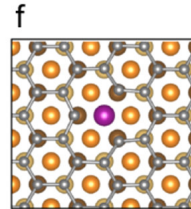
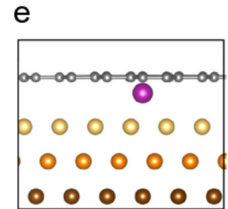
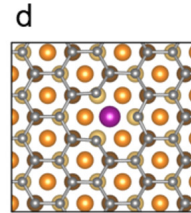
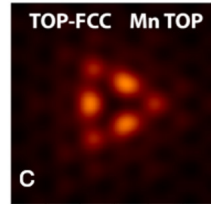
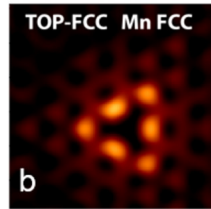
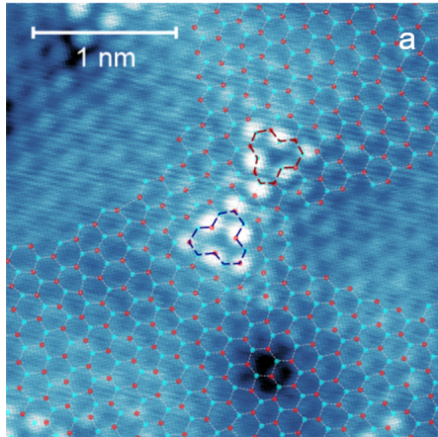
### Zusammenfassung und Ausblick

## Motivation I



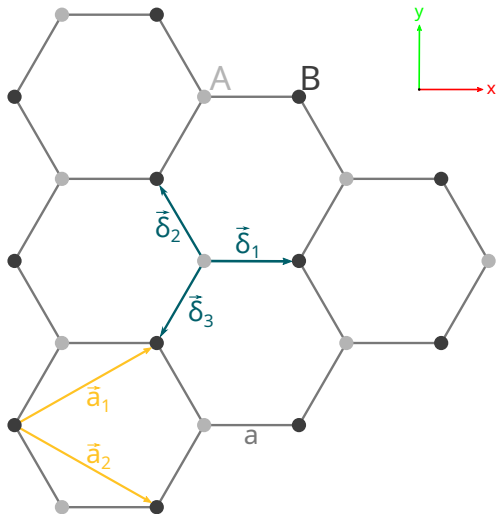
Pin-Cheng Lin et al., ACS Nano 15.3 (2021), 10.1021/acsnano.1c00139.

## Motivation II



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

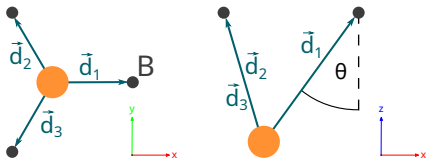
## Struktur von Graphen und der Störstelle I



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

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

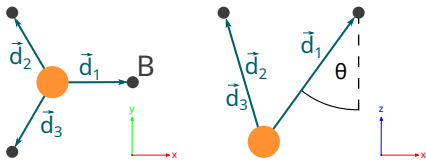
## Struktur von Graphen und der Störstelle II



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

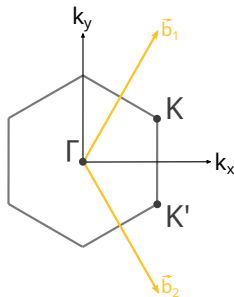
- Annahme: Mn mittig von den drei umliegenden C
- spiegelsymmetrisch um Graphenebene
  - > irrelevant ob negative oder positive z-Komponente
- Höhe des Mn variabel

## Struktur von Graphen und der Störstelle II



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

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

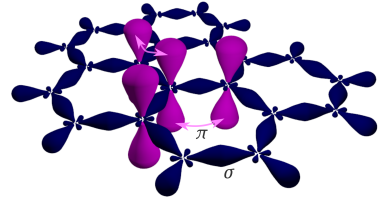


- reziproke Gitter = um 90° gedrehtes hexagonales Gitter
- Dirac-Punkte bei

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

## Eigenschaften von Graphen

- $sp^2$ -Hybridorbitale  $\rightarrow \sigma$ -Bindung
- $p$ -Orbitale  $\rightarrow \pi$ -Bindung

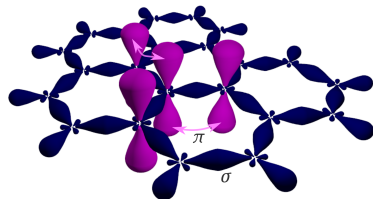


wikipedia.org

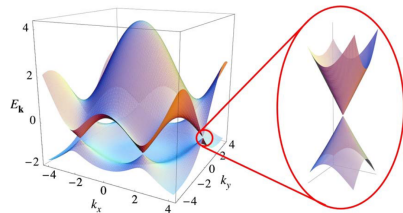


## Eigenschaften von Graphen

- $sp^2$ -Hybridorbitale ->  $\sigma$ -Bindung
- $p$ -Orbitale ->  $\pi$ -Bindung
- $\varepsilon_{\vec{k}} \propto \pm \sqrt{3 + 2 \cos(\sqrt{3}ak_y) + 2 \cos\left(\frac{3}{2}ak_x + \frac{\sqrt{3}}{2}ak_y\right) + 2 \cos\left(\frac{3}{2}ak_x - \frac{\sqrt{3}}{2}ak_y\right)}$
- Dispersionsrelation um Dirac-Punkte entwickeln  
->  $\varepsilon_{\vec{k}} \propto \pm |\vec{k}|$
- Beschreibung der Dirac-Elektronen mit masseloser Dirac-Gleichung
- Geschwindigkeit der Dirac-Elektronen ist  $v_F$  mit  $\frac{v_F}{c} \approx \frac{1}{300}$   
-> hohe Ladungsträgerbeweglichkeit
- sehr hohe Leitfähigkeit mit ca.  $10^6 \text{ S/m}$
- geringe Dichte mit ca.  $0,77 \text{ mg/m}^2$



wikipedia.org



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

## Greensche Funktionen

- zwei Operatoren mit zeitl. Entwicklung  $A(\tau) = e^{H\tau} A_S e^{-H\tau}$  und  $B(\tau') = e^{H\tau'} B_S e^{-H\tau'}$
- Greensche Funktion  $G_{A,B}(\tau, \tau') = -\langle T_S (A(\tau) B(\tau')) \rangle = -(\langle A(\tau) B(\tau') \rangle \Theta(\tau - \tau') + \langle B(\tau') A(\tau) \rangle \Theta(\tau' - \tau))$
- Bewegungsleichung  $\frac{\partial}{\partial \tau} G_{A,B}(\tau, \tau') = G_{[H,A],B}(\tau, \tau') - \langle \{A, B\} \rangle \delta(\tau - \tau')$
- Fourier-transformierte Bewegungsleichung  $z G_{A,B}(z) = \langle \{A, B\} \rangle - G_{[H,A],B}(z)$

## 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  $H = \frac{\vec{p}^2}{2M} + \sum_{j\alpha} v(\vec{r} - \vec{l}_j - \vec{R}_\alpha) = \frac{\vec{p}^2}{2M} + v_{\vec{R}}(\vec{r})$
  - Konstruktion von Blochzuständen  $\Psi_{lm}^\alpha(\vec{k}, \vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_j e^{i\vec{k}\vec{l}_j} \Psi_{lm}(\vec{r} - \vec{l}_j - \vec{R}_\alpha)$
  - benötigtes Matrixelement  $\langle \Psi_{lm}^\alpha(\vec{k}) | H | \Psi_{l'm'}^{\alpha'}(\vec{k}) \rangle = \varepsilon_{lm,l'm'}^{\alpha\alpha'} \langle \Psi_{lm}^\alpha(\vec{k}) | \Psi_{l'm'}^{\alpha'}(\vec{k}) \rangle - \frac{1}{N} \sum_{j\alpha \neq j'\alpha'} e^{i\vec{k}(\vec{l}_{j'} - \vec{l}_j)} t_{lm,l'm'}^{j\alpha,j'\alpha'}$
  - $t_{lm,l'm'}^{j\alpha,j'\alpha'} = - \int d^3r \bar{\Psi}_{lm}(\vec{r} - \vec{l}_j - \vec{R}_\alpha) (v_{\vec{R}}(\vec{r}) - v(\vec{r} - \vec{l}_{j'} - \vec{R}_{\alpha'})) \Psi_{l'm'}(\vec{r} - \vec{l}_{j'} - \vec{R}_{\alpha'})$
  - Dreizentren-Beiträge vernachlässigen, da Elektronen stark lokalisiert sind
- >  $t_{lm,l'm'}^{j\alpha,j'\alpha'} = - \int d^3r \bar{\Psi}_{lm}(\vec{r} - \vec{l}_j - \vec{R}_\alpha) v(\vec{r} - \vec{l}_{j'} - \vec{R}_{\alpha'}) \Psi_{l'm'}(\vec{r} - \vec{l}_{j'} - \vec{R}_{\alpha'})$
- Tight Binding Hamiltonian in zweiter Quantisierung  $H = - \sum_{jj'} \sum_{\alpha\alpha'} \sum_{ll'} \sum_{mm'} t_{lm,l'm'}^{j\alpha,j'\alpha'} c_{j'lma}^\dagger c_{j'l'm'\alpha'}$

## Slater-Koster-Integrale

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

- 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

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

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

$$\begin{array}{c} \text{[Diagram: A red circle at the origin of a coordinate system with axes x and z. A vector d points from the origin to a pair of blue and red lobes. The angle between the z-axis and the vector d is labeled \beta.] \end{array} = \cos(\beta) \begin{array}{c} \text{[Diagram: A red circle at the origin of a coordinate system with axes x' and z'. A pair of blue and red lobes is oriented along the z'-axis. The distance from the origin to the center of the lobes is labeled \bar{d}.] \\ V_{sp\sigma} \end{array} + \sin(\beta) \begin{array}{c} \text{[Diagram: A red circle at the origin of a coordinate system with axes x' and z'. A pair of blue and red lobes is oriented along the x'-axis. The distance from the origin to the center of the lobes is labeled \bar{d}.] \\ V_{sp\pi} \end{array}$$

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

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

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

## Hamiltonian des gesamten Systems

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

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



## Hamiltonian des gesamten Systems

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

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

## 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	$\frac{3}{2}fV_{pd\sigma} + \frac{\sqrt{3}}{2}hV_{pd\pi}$	$-\frac{3}{2}fV_{pd\sigma} - \frac{\sqrt{3}}{2}hV_{pd\pi}$
$E_{z,z^2-r^2}$	$qV_{pd\sigma} + \sqrt{3}bV_{pd\pi}$	$qV_{pd\sigma} + \sqrt{3}bV_{pd\pi}$	$qV_{pd\sigma} + \sqrt{3}bV_{pd\pi}$
$E_{z,x^2-y^2}$	$\frac{\sqrt{3}}{2}bV_{pd\sigma} - bV_{pd\pi}$	$-\frac{\sqrt{3}}{4}bV_{pd\sigma} + \frac{1}{2}bV_{pd\pi}$	$-\frac{\sqrt{3}}{4}bV_{pd\sigma} + \frac{1}{2}bV_{pd\pi}$

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

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

## Hybridisierungsfunktion mittels Bewegungsleichungen I

$$H = -t \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^3 \left( c_{A,\vec{l}_i}^\dagger c_{B,\vec{l}_i+\vec{\delta}_j} + c_{B,\vec{l}_i+\vec{\delta}_j}^\dagger c_{A,\vec{l}_i} \right) + \sum_{m=1}^5 \epsilon_m d_m^\dagger d_m + \sum_{m=1}^5 \sum_{j=1}^3 \left( v_{mj} d_m^\dagger c_{B,\vec{l}+\vec{\delta}_j} + \bar{v}_{mj} c_{B,\vec{l}+\vec{\delta}_j}^\dagger d_m \right)$$

Fouriertransformationen der  $p_z$ -Orbitale

$$c_{A,\vec{l}_i} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{k}}^{1.BZ} e^{i\vec{k}\vec{l}_i} c_{A,\vec{k}}, \quad c_{B,\vec{l}_i+\vec{\delta}_j} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{k}}^{1.BZ} e^{i\vec{k}(\vec{l}_i+\vec{\delta}_j)} c_{B,\vec{k}}$$

## Hybridisierungsfunktion mittels Bewegungsgleichungen I

$$H = -t \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^3 \left( c_{A,i}^\dagger c_{B,i+\vec{\delta}_j} + c_{B,i+\vec{\delta}_j}^\dagger c_{A,i} \right) + \sum_{m=1}^5 \epsilon_m d_m^\dagger d_m + \sum_{m=1}^5 \sum_{j=1}^3 \left( v_{mj} d_m^\dagger c_{B,i+\vec{\delta}_j} + \bar{v}_{mj} c_{B,i+\vec{\delta}_j}^\dagger d_m \right)$$

Fouriertransformationen der  $p_z$ -Orbitale

$$c_{A,\vec{l}_i} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{k}}^{1.BZ} e^{i\vec{k}\vec{l}_i} c_{A,\vec{k}}, \quad c_{B,i+\vec{\delta}_j} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{k}}^{1.BZ} e^{i\vec{k}(\vec{l}_i+\vec{\delta}_j)} c_{B,\vec{k}}$$

$$\longrightarrow H = -t \sum_{j\vec{k}} \left( e^{i\vec{k}\vec{\delta}_j} c_{A,\vec{k}}^\dagger c_{B,\vec{k}} + e^{-i\vec{k}\vec{\delta}_j} c_{B,\vec{k}}^\dagger c_{A,\vec{k}} \right) + \sum_m \epsilon_m d_m^\dagger d_m + \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{mj\vec{k}} \left( v_{mj} e^{i\vec{k}(\vec{l}+\vec{\delta}_j)} d_m^\dagger c_{B,\vec{k}} + v_{mj} e^{-i\vec{k}(\vec{l}+\vec{\delta}_j)} c_{B,\vec{k}}^\dagger d_m \right)$$

## Hybridisierungsfunktion mittels Bewegungsgleichungen I

$$H = -t \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^3 \left( c_{A,\vec{l}_i}^\dagger c_{B,\vec{l}_i+\vec{\delta}_j} + c_{B,\vec{l}_i+\vec{\delta}_j}^\dagger c_{A,\vec{l}_i} \right) + \sum_{m=1}^5 \epsilon_m d_m^\dagger d_m + \sum_{m=1}^5 \sum_{j=1}^3 \left( v_{mj} d_m^\dagger c_{B,\vec{l}+\vec{\delta}_j} + \bar{v}_{mj} c_{B,\vec{l}+\vec{\delta}_j}^\dagger d_m \right)$$

Fouriertransformationen der  $p_z$ -Orbitale

$$c_{A,\vec{l}_i} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{k}}^{1.BZ} e^{i\vec{k}\vec{l}_i} c_{A,\vec{k}}, \quad c_{B,\vec{l}_i+\vec{\delta}_j} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{k}}^{1.BZ} e^{i\vec{k}(\vec{l}_i+\vec{\delta}_j)} c_{B,\vec{k}}$$

$$\longrightarrow H = -t \sum_{j\vec{k}} \left( e^{i\vec{k}\vec{\delta}_j} c_{A,\vec{k}}^\dagger c_{B,\vec{k}} + e^{-i\vec{k}\vec{\delta}_j} c_{B,\vec{k}}^\dagger c_{A,\vec{k}} \right) + \sum_m \epsilon_m d_m^\dagger d_m + \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{mj\vec{k}} \left( v_{mj} e^{i\vec{k}(\vec{l}+\vec{\delta}_j)} d_m^\dagger c_{B,\vec{k}} + v_{mj} e^{-i\vec{k}(\vec{l}+\vec{\delta}_j)} c_{B,\vec{k}}^\dagger d_m \right)$$

Damit ergibt sich folgende Greensche Funktion

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

## Hybridisierungsfunktion mittels Bewegungsgleichungen I

$$H = -t \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^3 \left( c_{A,\vec{l}_i}^\dagger c_{B,\vec{l}_i+\vec{\delta}_j} + c_{B,\vec{l}_i+\vec{\delta}_j}^\dagger c_{A,\vec{l}_i} \right) + \sum_{m=1}^5 \epsilon_m d_m^\dagger d_m + \sum_{m=1}^5 \sum_{j=1}^3 \left( v_{mj} d_m^\dagger c_{B,\vec{l}+\vec{\delta}_j} + \bar{v}_{mj} c_{B,\vec{l}+\vec{\delta}_j}^\dagger d_m \right)$$

Fouriertransformationen der  $p_z$ -Orbitale

$$c_{A,\vec{l}_i} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{k}}^{1.BZ} e^{i\vec{k}\vec{l}_i} c_{A,\vec{k}}, \quad c_{B,\vec{l}_i+\vec{\delta}_j} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{k}}^{1.BZ} e^{i\vec{k}(\vec{l}_i+\vec{\delta}_j)} c_{B,\vec{k}}$$

$$\longrightarrow H = -t \sum_{j\vec{k}} \left( e^{i\vec{k}\vec{\delta}_j} c_{A,\vec{k}}^\dagger c_{B,\vec{k}} + e^{-i\vec{k}\vec{\delta}_j} c_{B,\vec{k}}^\dagger c_{A,\vec{k}} \right) + \sum_m \epsilon_m d_m^\dagger d_m + \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{mj\vec{k}} \left( v_{mj} e^{i\vec{k}(\vec{l}+\vec{\delta}_j)} d_m^\dagger c_{B,\vec{k}} + v_{mj} e^{-i\vec{k}(\vec{l}+\vec{\delta}_j)} c_{B,\vec{k}}^\dagger d_m \right)$$

Damit ergibt sich folgende Greensche Funktion

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

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

## Hybridisierungsfunktion mittels Bewegungsgleichungen I

$$H = -t \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^3 \left( c_{A,\vec{l}_i}^\dagger c_{B,\vec{l}_i+\vec{\delta}_j} + c_{B,\vec{l}_i+\vec{\delta}_j}^\dagger c_{A,\vec{l}_i} \right) + \sum_{m=1}^5 \epsilon_m d_m^\dagger d_m + \sum_{m=1}^5 \sum_{j=1}^3 \left( v_{mj} d_m^\dagger c_{B,\vec{l}+\vec{\delta}_j} + \bar{v}_{mj} c_{B,\vec{l}+\vec{\delta}_j}^\dagger d_m \right)$$

Fouriertransformationen der  $p_z$ -Orbitale

$$c_{A,\vec{l}_i} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{k}}^{1.BZ} e^{i\vec{k}\vec{l}_i} c_{A,\vec{k}}, \quad c_{B,\vec{l}_i+\vec{\delta}_j} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{k}}^{1.BZ} e^{i\vec{k}(\vec{l}_i+\vec{\delta}_j)} c_{B,\vec{k}}$$

$$\longrightarrow H = -t \sum_{\vec{j}\vec{k}} \left( e^{i\vec{k}\vec{\delta}_j} c_{A,\vec{k}}^\dagger c_{B,\vec{k}} + e^{-i\vec{k}\vec{\delta}_j} c_{B,\vec{k}}^\dagger c_{A,\vec{k}} \right) + \sum_m \epsilon_m d_m^\dagger d_m + \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{m\vec{j}\vec{k}} \left( v_{mj} e^{i\vec{k}(\vec{l}+\vec{\delta}_j)} d_m^\dagger c_{B,\vec{k}} + v_{mj} e^{-i\vec{k}(\vec{l}+\vec{\delta}_j)} c_{B,\vec{k}}^\dagger d_m \right)$$

Damit ergibt sich folgende Greensche Funktion

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

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

## Hybridisierungsfunktion mittels Bewegungsleichungen II

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

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

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

Die gesuchte Hybridisierungsfunktion ist gegeben durch

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



## Hybridisierungsfunktion mittels Basistransformation I

Basistransformation

$$\begin{aligned}
 \tilde{c}_0 &= \frac{1}{\sqrt{3}} (c_{B,\vec{l}+\vec{\delta}_1} + c_{B,\vec{l}+\vec{\delta}_2} + c_{B,\vec{l}+\vec{\delta}_3}) \\
 \tilde{c}_1 &= \frac{1}{\sqrt{3}} (c_{B,\vec{l}+\vec{\delta}_1} + e^{i\frac{2\pi}{3}} c_{B,\vec{l}+\vec{\delta}_2} + e^{i\frac{4\pi}{3}} c_{B,\vec{l}+\vec{\delta}_3}) \\
 \tilde{c}_2 &= \frac{1}{\sqrt{3}} (c_{B,\vec{l}+\vec{\delta}_1} + e^{i\frac{4\pi}{3}} c_{B,\vec{l}+\vec{\delta}_2} + e^{i\frac{2\pi}{3}} c_{B,\vec{l}+\vec{\delta}_3})
 \end{aligned}
 \iff
 \begin{aligned}
 c_{B,\vec{l}+\vec{\delta}_1} &= \frac{1}{\sqrt{3}} (\tilde{c}_0 + \tilde{c}_1 + \tilde{c}_2) \\
 c_{B,\vec{l}+\vec{\delta}_2} &= \frac{1}{\sqrt{3}} (\tilde{c}_0 + e^{i\frac{4\pi}{3}} \tilde{c}_1 + e^{i\frac{2\pi}{3}} \tilde{c}_2) \\
 c_{B,\vec{l}+\vec{\delta}_3} &= \frac{1}{\sqrt{3}} (\tilde{c}_0 + e^{i\frac{2\pi}{3}} \tilde{c}_1 + e^{i\frac{4\pi}{3}} \tilde{c}_2)
 \end{aligned}$$

$$H_{\text{Kop}} = \sum_{m=1}^5 \sum_{j=1}^3 \left( v_{mj} d_m^\dagger c_{B,\vec{l}+\vec{\delta}_j} + \bar{v}_{mj} c_{B,\vec{l}+\vec{\delta}_j}^\dagger d_m \right)$$

## Hybridisierungsfunktion mittels Basistransformation II

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

$$\tilde{d}_0 = \frac{1}{\sqrt{2}}(d_5 - id_1)$$

$$d_{x^2-y^2}, d_{xy}$$

$$\tilde{d}_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(d_5 + id_1)$$

$$\tilde{d}_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(d_2 + id_3)$$

$$d_{xz}, d_{zy}$$

$$\tilde{d}_3 = \frac{1}{\sqrt{2}}(d_2 - id_3)$$

## Hybridisierungsfunktion mittels Basistransformation III

Erinnerung:  $H_{\text{Kop}} = \sum_{m=1}^5 \sum_{j=1}^3 \left( v_{mj} d_m^\dagger c_{B,\vec{l}+\vec{\delta}_j} + \bar{v}_{mj} c_{B,\vec{l}+\vec{\delta}_j}^\dagger d_m \right)$

$$\begin{aligned} H_{\text{Kop}} = & \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}} \left( \left( \frac{3}{4} \sqrt{3} b v_{pd\sigma} - \frac{3}{2} b v_{pd\pi} \right) (d_0^\dagger \tilde{c}_1 + d_2^\dagger \tilde{c}_2) \right. \\ & + \left( \frac{3}{2} \sqrt{3} f v_{pd\sigma} + \frac{3}{2} h v_{pd\pi} \right) (d_1^\dagger \tilde{c}_1 + d_3^\dagger \tilde{c}_2) \\ & \left. + \left( \frac{3}{\sqrt{2}} q v_{pd\sigma} + 3 \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}} b v_{pd\pi} \right) d_4^\dagger \tilde{c}_0 \right) + \text{h.c.} \end{aligned}$$

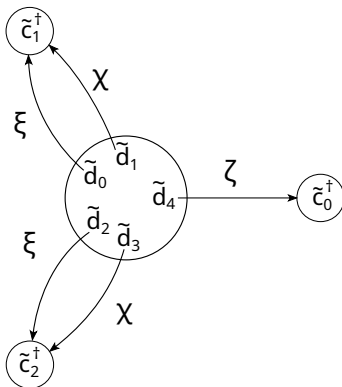
## Effektives Drei-Bänder Modell

## Hybridisierungsfunktion mittels Basistransformation IV

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

$$\underline{y} = \begin{pmatrix} 0 & \left( \frac{3}{\sqrt{8}} b V_{pd\sigma} - \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}} b V_{pd\pi} \right) & 0 \\ 0 & \left( \frac{3}{\sqrt{2}} f V_{pd\sigma} + \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}} h V_{pd\pi} \right) & 0 \\ 0 & 0 & \left( \frac{3}{\sqrt{8}} b V_{pd\sigma} - \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}} b V_{pd\pi} \right) \\ 0 & 0 & \left( \frac{3}{\sqrt{2}} f V_{pd\sigma} + \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}} h V_{pd\pi} \right) \\ (\sqrt{3} q V_{pd\sigma} + 3 b V_{pd\pi}) & 0 & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & \xi & 0 \\ 0 & \chi & 0 \\ 0 & 0 & \xi \\ 0 & 0 & \chi \\ \zeta & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

## Hybridisierungsfunktion mittels Basistransformation V



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

## Hybridisierungsfunktion mittels Basistransformation VI

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

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

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

## Hybridisierungsfunktion mittels Basistransformation VII

$$G_{c_{B,\vec{k}}, c_{B,\vec{k}}^\dagger} = \frac{z}{z^2 - \varepsilon_k^2} \implies G_{\tilde{c}_l, \tilde{c}_l^\dagger} = \sum_{\vec{k}} D_{l,\vec{k}} D_{l',\vec{k}}^\dagger G_{c_{B,\vec{k}}, c_{B,\vec{k}}^\dagger}$$

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

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

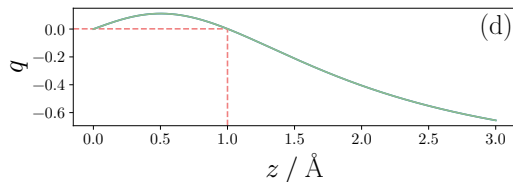
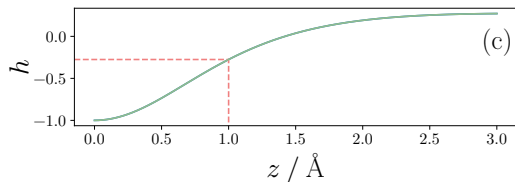
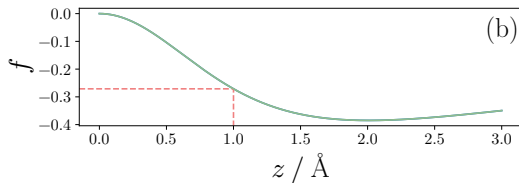
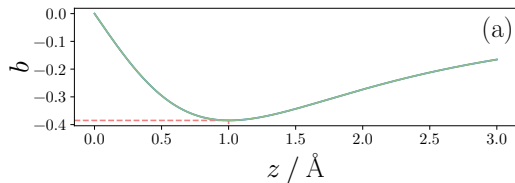
$$G_{\tilde{c}_0, \tilde{c}_0^\dagger} = \frac{z}{3N} \sum_{\vec{k}} \frac{\sum_j e^{i\vec{k}\vec{\delta}_j} \sum_{j'} e^{-i\vec{k}\vec{\delta}_{j'}}}{z^2 - \varepsilon_k^2}, \quad G_{\tilde{c}_1, \tilde{c}_1^\dagger} = \frac{z}{3N} \sum_{\vec{k}} \frac{\sum_j e^{i\vec{k}\vec{\delta}_j+i\frac{2(j-1)\pi}{3}}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

## Hybridisierungsfunktion mittels Basistransformation VIII

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



## Einfluss der Höhe des Mn



- $b$  klein bei geringen Höhen  $\rightarrow E_{z,xy}$  und  $E_{z,x^2-y^2}$  verschwinden
- $h$  klein bei großen Höhen  $\rightarrow V_{pd\pi}$  geringen Einfluss bei  $E_{z,xz}$  und  $E_{z,zy}$
- $q = 0$  bei genau  $z = 1 \text{ Å} \rightarrow V_{pd\sigma}$  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
  
- Zusammenhang zwischen  $q = 0$  bei Höhe  $z = 1 \text{ Å}$ ?

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