

Kapitel 3

Bandelektronen

3.1 Ein-Elektron Näherung

3.1.1 Slater-Determinante

Aus dem ursprünglichen Vielteilchenproblem wechselwirkender Atomkerne und Elektronen eliminieren wir die Kerne als freibewegliche Objekte durch Positionierung auf einem (idealen) Gitter. Dabei haben wir uns durch empirische Beobachtungen leiten lassen, nach denen Festkörper Kristalle bilden. Wir werden später die Anregungen des Gitters, d.h. Abweichungen von der idealen Kristall-Form (-Positionierung) behandeln (Gitterschwingungen, Phononen).

Hamiltonian in erster Quantisierung

Hier gehen wir von Elektronen vor dem Hintergrund eines Gitters aus positiven Atomkernen aus, das festgehalten wird. Der Hamilton-Operator, der die Dynamik beschreibt, besteht aus einem Ein-Elektron-Anteil H_0 (kinetische Energie und Coulomb-Wechselwirkung mit Atomkernen)

$$H_0 = \sum_i \frac{\vec{p}_i^2}{2m} - e^2 \sum_{i,k} \frac{Z_k}{|\vec{r}_i - \vec{R}_k|} \quad (3.1)$$

und einem Zwei-Elektron-Anteil (Coulomb-Wechselwirkung der Elektronen untereinander)

$$H_1 = e^2 \sum_{i < j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} . \quad (3.2)$$

Der Hamiltonian $H_0 + H_1$ ist hier also in erster Quantisierung angeschrieben. In späteren Kapiteln werden wir noch intensiv die zweite Quantisierung verwenden, d.h. fermionischen Erzeuger und Vernichter.

Molekularfeld-Näherung

Wir werden uns erst später mit echten Vielteilchen-Effekten beschäftigen. Zunächst sollen elektronische Eigenschaften der Festkörper behandelt werden, die sich auf ein Einteilchenproblem reduzieren lassen. Dies geschieht durch Ersetzen der auf ein (herausgegriffenes)

Teilchen wirkenden Kräfte durch ein effektives (mittleres) Potential $V_{MF}(\vec{r})$

$$H_1 \rightarrow e^2 \sum_i \int d^3r \frac{n(\vec{r})}{|\vec{r}_i - \vec{r}|} \equiv \sum_i V_{MF}(\vec{r}_i), \quad V_{MF}(\vec{x}) = e^2 \int d^3y \frac{n(\vec{y})}{|\vec{x} - \vec{y}|} \quad (3.3)$$

beschreiben, wobei $n(\vec{r})$ die Dichte von Elektronen am Ort \vec{r} ist.

Slater-Determinante

Die Gesamtwellenfunktion (des Grundzustandes) wird als Slater-Determinante aus Einteilchenwellenfunktionen $\psi_{\alpha_i}(\vec{r}, s)$ ($i = 1, \dots, N$) geschrieben

$$\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \det[\{\psi_{\alpha_i}(\vec{r}_j, s_j)\}] = \langle \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N | \alpha_1, \dots, \alpha_N \rangle \quad (3.4)$$

womit wir der Fermistatistik genüge tun. Mit $\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$ ist die in Gl. (3.3) auftretende Teilchendichte $n(\vec{r})$ via

$$n(\vec{r}) = \int d^3r_2 \dots d^3r_N |\Psi(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)|^2 \quad (3.5)$$

gegeben.

Selbstkonsistenz-Problem

Es ist also ein Selbstkonsistenz-Problem für die Einteilchen-Wellenfunktionen $\psi_{\alpha_i}(\vec{r})$ zu lösen (Hartree-Näherung):

- Berechne die N -Eigenfunktionen $\psi_{\alpha_i}(\vec{r})$ ($i = 1, \dots, N$) mit der niedrigsten Energien $E_0 \leq E_1 \leq \dots \leq E_N$. Dabei hängt $H = H_0 + H_1$ funktional von der Teilchendichte $n(\vec{r})$ (eine Funktion) ab.
- Berechne via Gl. (3.4) und (3.5) die Teilchendichte $n(\vec{r})$ und wiederhole den Vorgang.

Es ist also eine nichtlineare, gekoppelte Integro-Differentialgleichung für die Funktionen $\psi_{\alpha_i}(\vec{r})$ zu lösen.

Endliche Temperaturen

Das eben beschriebene Verfahren gilt für Näherungen des Grundzustandes, man minimiert den Erwartungswert der Energie $\langle \Psi | H | \Psi \rangle / \langle \Psi | \Psi \rangle$. Bei endlichen Temperaturen $T > 0$ ist die freie Energie $F[\rho]$ zu minimieren, wobei $\rho = \prod_i \rho_i$ der selbst-konsistent zu berechnende Dichte-Operator ist.

3.1.2 Periodisches Gitterpotential

Wir wollen die Bestimmung von effektiven Wechselwirkungen auf später verschieben und zunächst die Eigenschaften von einzelnen Elektronen in einem effektiven Gitterpotential verstehen. Unter Mitnahme der Spin-Bahn-Kopplung ist der Hamilton-Operator durch

$$H = \frac{\vec{p}^2}{2m} + V(\vec{r}) + \frac{\hbar}{4m^2c^2} (\vec{\sigma} \times \vec{\nabla} V(\vec{r})) \cdot \vec{p} \quad (3.6)$$

gegeben, wobei $\vec{\sigma}$ der Pauli-Spin-Vektor ist. Das Potential

$$V(\vec{r}) = V_{MF}(\vec{r}) - e^2 \sum_k \frac{Z_k}{|\vec{r} - \vec{R}_k|} \quad (3.7)$$

ist gitterperiodisch,

$$V(\vec{r} + \vec{R}) = V(\vec{r}) . \quad (3.8)$$

Die Spin-Bahn-Kopplung ist häufig vernachlässigbar, bei den allgemeinen Betrachtungen nehmen wir sie mit, da sie nichts verkompliziert.

Translationen

Bezeichnen wir mit $T_{\vec{R}}$ den Translationsoperator, der räumliche Verschiebungen um \vec{R} beschreibt, so gilt

$$[H, T_{\vec{R}}] = 0 \quad \text{und} \quad [T_{\vec{R}}, T_{\vec{R}'}] . \quad (3.9)$$

Daher haben H und alle $T_{\vec{R}}$ ein gemeinsames System von Eigenfunktionen. Alle Eigenfunktionen von $T_{\vec{R}}$ haben die Gestalt

$$\boxed{\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{\vec{k}}(\vec{r})} \quad (\text{Bloch-Funktion}) \quad (3.10)$$

charakterisiert durch einen Wellenvektor \vec{k} und mit gitterperiodischem $u_{\vec{k}}(\vec{r}) = u_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R})$.
Bemerkungen:

- \vec{k} ist durch die Eigenwerte $e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}}$ der $T_{\vec{R}}$ -Operatoren bestimmt. Wir können ohne weitere Einschränkung in der Substanz der Betrachtung annehmen, daß \vec{k} in der 1. Brillouin-Zone liegt.
- $u_{\vec{k}}(\vec{r})$ ist gitterperiodisch und läßt sich daher nach Kap. 2.2 nach reziproken Gittervektoren \vec{G} entwickeln:

$$u_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} u_{\vec{k}-\vec{G}} e^{-i\vec{G}\cdot\vec{r}} . \quad (3.11)$$

Die Bloch-Funktion $\psi_{\vec{k}}(\vec{r})$ läßt sich auch als

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} u_{\vec{k}-\vec{G}} e^{i(\vec{k}-\vec{G})\cdot\vec{r}} \quad (3.12)$$

schreiben, wenn wir (3.10) und (3.11) zusammen benutzen.

Reduzierte Schrödinger-Gleichung

Mit obigem Ansatz gilt:

$$\vec{p}\psi_{\vec{k}} = \vec{p} \left(e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{\vec{k}}(\vec{r}) \right) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \left(\vec{p} + \hbar\vec{k} \right) u_{\vec{k}}(\vec{r}) , \quad (3.13)$$

wobei hier \vec{p} der Impulsoperator und \vec{k} der Wellenvektor (eine Zahl) ist. Damit geht die Schrödinger-Gleichung für $\psi(\vec{r})$ über in eine für $u(\vec{r})$

$$\left[\frac{(\vec{p} + \hbar\vec{k})^2}{2m} + V(\vec{r}) + \frac{\hbar}{4m^2c^2} (\vec{\sigma} \times \vec{\nabla}V(\vec{r})) \cdot (\vec{p} + \hbar\vec{k}) \right] u_{\vec{k}}(\vec{r}) = E(\vec{k}) u_{\vec{k}}(\vec{r}) . \quad (3.14)$$

Diese Gleichung ist nur in einer Elementarzelle des Gitters (Wigner-Seitz-Zelle) zu lösen, da $u_{\vec{k}}(r)$ gitterperiodisch ist.

- Wir erhalten einen Satz $u_{\vec{k},n}(\vec{r})$ von Lösungen mit Energien $E_n(\vec{k})$ ($n = 1, 2, 3, \dots$) und $E_1(\vec{k}) \leq E_2(\vec{k}) \leq \dots$.
- Man kann zeigen (und es entspricht der üblichen Situation der Quantenmechanik), daß für festes \vec{k} das Spektrum $E_n(\vec{k})$ diskret ist und jeder Eigenwert höchstens endlich entartet ist.
- Weiterhin ist das Spektrum stetig von \vec{k} abhängig, der Eigenwert $E_n(\vec{k})$ ist sogar beliebig häufig nach \vec{k} differenzierbar, sofern der Eigenwert bei \vec{k} nicht entartet ist. Alle Energien $E_n(\vec{k})$ für festes n und beliebiges \vec{k} aus der BZ ergeben ein Energieband. Es gibt unendlich viele Bänder.

Schrödinger-Gleichung im reziproken Raum

Wir verwenden nun

$$V(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} V_{\vec{G}} e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} \quad \text{und} \quad \delta_{\vec{G},\vec{G}'} = \frac{1}{V_{EZ}} \int_{EZ} d^3r e^{i(\vec{G}-\vec{G}')\cdot\vec{r}}, \quad (3.15)$$

wobei V_{EZ} das Volumen der Elementarzelle ist und vernachlässigen die Spin-Bahn-Wechselwirkung. Damit erhalten für Gl. (3.14)

$$\begin{aligned} \left[\frac{(\vec{p} + \hbar\vec{k})^2}{2m} - E(\vec{k}) \right] u_{\vec{k}}(\vec{r}) + V(\vec{r}) u_{\vec{k}}(\vec{r}) &= \left[\frac{(\vec{p} + \hbar\vec{k})^2}{2m} - E(\vec{k}) \right] \sum_{\vec{G}'} u_{\vec{k}-\vec{G}'} e^{-i\vec{G}'\cdot\vec{r}} \\ &+ \sum_{\vec{G}'} V_{\vec{G}'} e^{i\vec{G}'\cdot\vec{r}} \sum_{\vec{G}''} u_{\vec{k}-\vec{G}''} e^{-i\vec{G}''\cdot\vec{r}} = 0. \end{aligned} \quad (3.16)$$

Wir multiplizieren mit $e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}}$ und integrieren nun über \vec{r} . Wir erhalten somit $\forall \vec{G}$

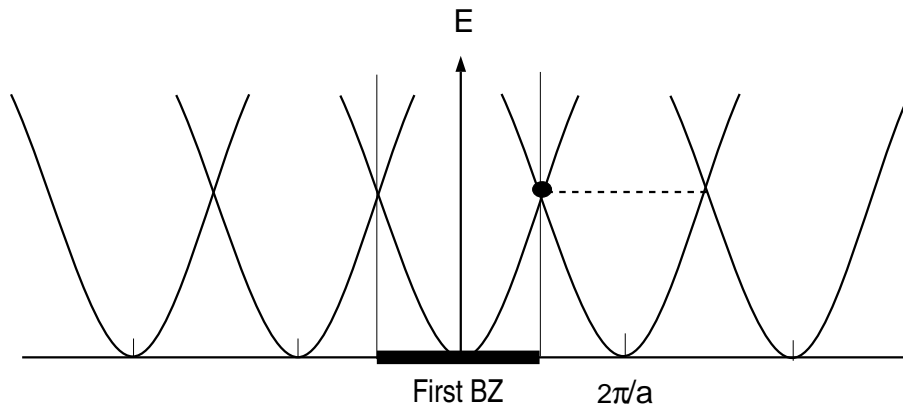
$$\boxed{\left(\frac{\hbar^2(\vec{k} - \vec{G})^2}{2m} - E(\vec{k}) \right) u_{\vec{k}-\vec{G}} + \sum_{\vec{G}''} V_{\vec{G}''-\vec{G}} u_{\vec{k}-\vec{G}''} = 0}, \quad (3.17)$$

da $\vec{G} + \vec{G}' - \vec{G}'' = 0$.

Rückfaltung der Energie-Dispersion

Zum gleichen Wellenvektor \vec{k} gibt es in der ersten Brillouin-Zone unendliche viele Bänder $E(\vec{k})$, indiziert durch die reziproken Gittervektoren \vec{G} .

In einer Dimension ist die Rückfaltung der Parabeln $E(k) = \hbar^2(k - G)^2/(2m)$ für die kinetische Energie freier Elektronen in die erste Brillouin-Zone besonders anschaulich:



Bandaufspaltung an den Zonenrändern

Ein periodisches Potential koppelt die verschiedenen reziproken Gittervektoren und erzeugt somit Lücken (“Gaps”) an den Zonen-Rändern.

$V_{\vec{G}}$ verknüpft $u(\vec{k})$ mit $u(\vec{k} - \vec{G})$. Im Falle $E(\vec{k}) = E(\vec{k} - \vec{G})$ führt dies nach entarteter Störungstheorie zu Aufspaltungen.

$$\begin{pmatrix} [E_{\vec{0}}(\vec{k}) + V_{\vec{0}} - E] & V_{\vec{G}} \\ V_{-\vec{G}} | \vec{k} \rangle & [E_{\vec{G}}(\vec{k}) + V_{\vec{0}} - E] \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u(\vec{k}) \\ u(\vec{k} - \vec{G}) \end{pmatrix} = 0$$

mit der Lösung

$$E^{\pm}(\vec{k}) = \frac{1}{2} [E_{\vec{0}}(\vec{k}) + E_{\vec{G}}(\vec{k})] + V_{\vec{0}} \pm \frac{1}{2} \sqrt{[E_{\vec{0}}(\vec{k}) - E_{\vec{G}}(\vec{k})]^2 + 4|V_{\vec{G}}|^2} . \quad (3.18)$$

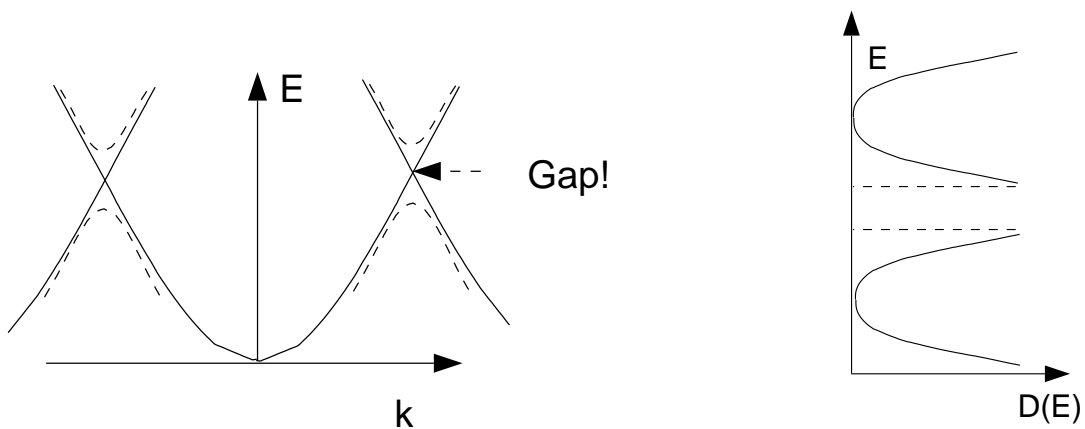
Beachte: $V_{-\vec{G}} = V_{\vec{G}}^*$.

- Bei exakter Entartung $E_{\vec{0}}(\vec{k}) = E_{\vec{G}}(\vec{k})$ gilt

$$E^{\pm}(\vec{k}) = E_0(\vec{k}) + V_{\vec{0}} \pm |V_{\vec{G}}| .$$

Eine Energielücke von $2|V_{\vec{G}}|$ entsteht am Zonenrand, welche in der Zustandsdichte $D(E)$ (siehe Kap. 3.7) deutlich wird.

- Die Störungsrechnung nach einer ebenen Welle bricht immer am Rand der BZ zusammen.



3.2 Geschwindigkeit und effektive Masse

Gruppen-Geschwindigkeit

Wir fragen nun für ein beliebiges (freies) Blochelektron nach dem Erwartungswert der Geschwindigkeit

$$\vec{v} := \langle \psi_{\vec{k}} | \frac{\vec{p}}{m} | \psi_{\vec{k}} \rangle, \quad \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{\vec{k}}(r). \quad (3.19)$$

für $|u_{\vec{k}}\rangle$ schreiben wir kurz $|\vec{k}\rangle$ und erhalten

$$\vec{v} = \langle u_{\vec{k}} | \frac{\vec{p} + \hbar\vec{k}}{m} | u_{\vec{k}} \rangle = \langle \vec{k} | \frac{\vec{p} + \hbar\vec{k}}{m} | \vec{k} \rangle. \quad (3.20)$$

Diese Größe wollen wir durch $E(\vec{k})$ (ohne explizite Kenntnis von $|\vec{k}\rangle$) ausdrücken. Mit

$$E(\vec{k}) = \langle \vec{k} | H | \vec{k} \rangle, \quad H = \frac{(\vec{p} + \hbar\vec{k})^2}{2m} + V$$

berechnen wir

$$\begin{aligned} \frac{\partial E(\vec{k})}{\partial \vec{k}} &= \left(\frac{\partial}{\partial \vec{k}} \langle \vec{k} | \right) H | \vec{k} \rangle + \langle \vec{k} | H \left(\frac{\partial}{\partial \vec{k}} | \vec{k} \rangle \right) + \langle \vec{k} | \frac{\partial H}{\partial \vec{k}} | \vec{k} \rangle \\ &= \hbar \langle \vec{k} | \frac{\vec{p} + \hbar\vec{k}}{m} | \vec{k} \rangle = \hbar \vec{v}, \end{aligned}$$

denn aus $\langle \vec{k} | \vec{k} \rangle = 1$ folgt $\frac{\partial}{\partial \vec{k}} \langle \vec{k} | \vec{k} \rangle = 0$ und

$$\left(\frac{\partial}{\partial \vec{k}} \langle \vec{k} | \right) H | \vec{k} \rangle + \langle \vec{k} | H \left(\frac{\partial}{\partial \vec{k}} | \vec{k} \rangle \right) = E(\vec{k}) \frac{\partial}{\partial \vec{k}} \langle \vec{k} | \vec{k} \rangle = 0. \quad (3.21)$$

Also folgt

$$\vec{v}(\vec{k}) = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E(\vec{k})}{\partial \vec{k}}$$

und es gilt:

- $\vec{v}(\vec{k})$ ist eine stetige Funktion von \vec{k} .
- $\vec{v}(\vec{k})$ ist der Erwartungswert der Geschwindigkeit und entspricht der Gruppengeschwindigkeit des Bloch-Elektrons. Denn mit $E(\vec{k})/\hbar = \omega(\vec{k})$ ist die Zeit-Abhängigkeit der Wellenfunktion durch $e^{-i\omega(\vec{k})t}$ gegeben.

Massen-Tensor

Für freie Elektronen mit $E(\vec{k}) = \frac{(\hbar\vec{k})^2}{2m}$ ist ja die inverse Elektronen-Masse durch die zweite Ableitung der Dispersionsrelation gegeben.

Für Gitter-Elektronen definieren wir einen effektiven Massen-Tensor durch die zweiten Ableitungen von $E(\vec{k})$

$$\left(\frac{1}{m_n^*}\right)_{ij}(\vec{k}) \equiv \frac{\partial}{\partial k_i} \frac{\partial}{\partial k_j} \frac{E_n(\vec{k})}{\hbar^2}$$

Zur Berechnung der effektiven Masse bei $\vec{k} = 0$ gehen wir von der reduzierten Schrödinger-Gleichung 3.14 aus:

$$\begin{aligned} \left[\frac{(\vec{p} + \hbar\vec{k})^2}{2m} + V(\vec{r}) \right] u_{\vec{k}n}(\vec{r}) &= E_n(\vec{k}) u_{\vec{k}n}(\vec{r}) \\ \left[\frac{\vec{p}^2}{2m} + V(\vec{r}) + \frac{\hbar\vec{k} \cdot \vec{p}}{m} \right] u_{\vec{k}n}(\vec{r}) &= \left(E_n(\vec{k}) - \frac{(\hbar\vec{k})^2}{2m} \right) u_{\vec{k}n}(\vec{r}) \end{aligned} \quad (3.22)$$

Die Störungstheorie 2. Ordnung nach $\vec{k} \cdot \vec{p}$ liefert

$$\begin{aligned} E_n(\vec{k}) &= E_n(0) + \frac{(\hbar\vec{k})^2}{2m} + \frac{\hbar\vec{k}}{m} \cdot \langle 0n | \vec{p} | 0n \rangle \\ &+ \frac{\hbar^2}{m^2} \sum_{n'(\neq n)} \frac{\langle 0n | \vec{k} \cdot \vec{p} | 0n' \rangle \langle 0n' | \vec{k} \cdot \vec{p} | 0n \rangle}{E_n(0) - E_{n'}(0)}, \end{aligned} \quad (3.23)$$

da $|\vec{k}n\rangle$ den Gitterimpuls erhalten und \vec{k} in der 1.BZ liegt. Folglich gilt:

$$\left(\frac{1}{m_n^*}\right)_{ij} = \frac{\delta_{ij}}{m} + \frac{2}{m^2} \sum_{n'(\neq n)} \frac{\langle 0n | p_i | 0n' \rangle \langle 0n' | p_j | 0n \rangle}{E_n(0) - E_{n'}(0)} \quad (3.24)$$

Meistens genügen nur wenige n' zur Berechnung von m_n^* . Im Falle von Inversionssymmetrie gilt $\langle \vec{p} \rangle = 0$, so daß in der Entwicklung

$$E_n(\vec{k}) = E_n(0) + \left(\frac{\hbar^2}{2m_n^*}\right)_{ij} k_i k_j + O(k^4) \quad (3.25)$$

Terme ungerader Ordnung fehlen.

Bemerkungen

- m^* kann auch negativ werden, dies ist sogar generell am Rand der Brillouin-Zone der Fall. Man spricht hier von Löchern.
- Bei kubischer Symmetrie gilt $(1/m^*)_{ij} = 1/m^* \delta_{ij}$. Also $E_n(\vec{k}) = E_n(0) + (\hbar k)^2 / 2m^* + O(k^4)$.
- Für Alkalimetalle hat man *bcc*-Gitter und

Metall	Li	Na	K	Rb	Cs
Band	2s	3s	4s	5s	6s
m^*/m	1.33	0.96	0.86	0.78	0.73

Im allgemeinen sind also die effektiven Massen m^* von der Größenordnung der freien Elektronenmassen m .

- In manchen $4f$ und $5f$ Verbindungen (Seltenen-Erden) wie z.B. CeRu_2Si_2 , CeCu_6 , UPt_3 , CeAl_3 und anderen ist m^*/m anormal groß. Werte von $m^*/m \sim 100 - 1000$ können angenommen werden. Man spricht von sog. Schweren Fermionen. Der Grund für dieses anormale Verhalten liegt in einem Zusammenbruch der Hartree-Näherung, lokalisierte $4f$ oder $5f$ Momente wechselwirken stark mit den Leitungselektronen.

3.3 Symmetrien

Im Festkörper spielen Symmetrien eine grosse Rolle. Die Kristalltypen werden nach den Eigenschaften ihre Punktsymmetrie klassifiziert. Zudem spielt die Inversion eine besondere Rolle wie auch die Zeitumkehr-Invarianz.

3.3.1 Zeitumkehr

Wir behandeln die Bewegungs- oder Zeitumkehr-Invarianz T , die in einer Vorzeichenumkehr der dynamischen Variablen besteht und die Operation der komplexen Konjugation K ,

$$T : \begin{cases} \vec{p} \rightarrow -\vec{p} & (\text{Impuls}) \\ \vec{\sigma} \rightarrow -\vec{\sigma} & (\text{Spin}) \\ \vec{r} \rightarrow +\vec{r} & (\text{Ort}) \end{cases} \quad K : \begin{cases} \vec{p} \rightarrow -\vec{p} & (\text{Impuls}) \\ \sigma_x \rightarrow +\sigma_x & (\text{Spin}) \\ \sigma_y \rightarrow -\sigma_y & \\ \sigma_z \rightarrow +\sigma_z & \\ \vec{r} \rightarrow +\vec{r} & (\text{Ort}) \end{cases} \quad (3.26)$$

wobei die $\vec{\sigma} = (\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z)$ die Pauli-Matrizen sind ¹. Es gilt (siehe Quantenmechanik I)

$$T = -i\sigma_y K = \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ +1 & 0 \end{pmatrix} K. \quad (3.27)$$

Also

$$\boxed{(T\psi)(r, s) = -s\psi^*(r, -s)} \quad \text{bzw.} \quad \begin{pmatrix} T\psi(r, +) \\ T\psi(r, -) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\psi^*(r, -) \\ \psi^*(r, +) \end{pmatrix}. \quad (3.28)$$

Der Zeitumkehroperator T hat die folgenden Eigenschaften:

- T ist antilinear: $T(\lambda|\psi\rangle + \mu|\phi\rangle) = \lambda^*T|\psi\rangle + \mu^*T|\phi\rangle$.
- T ist antiunitär: $\langle T\psi|T\phi\rangle = \langle\psi|\phi\rangle^*$
- $T^2 = -1$ bzw. $T^{-1} = -T$.

Zeitumkehr-Invarianz des Hamiltonians

Mit

$$H = \frac{\vec{p}^2}{2m} + V(r) + \frac{1}{4m^2c^2} (\vec{\sigma} \times \vec{\nabla}(r)) \cdot \vec{p} \quad (3.29)$$

¹Die Pauli-Matrizen sind $\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$, $\sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}$ und $\sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$.

folgt

$$TH = HT \quad (\text{Zeitumkehrsymmetrie}) \quad (3.30)$$

Nur bei Auftauchen von Termen mit Produkt von ungerader Anzahl dynamischer Variablen ist die T -Symmetrie gebrochen (Magnetfelder).

Kramers-Entartung

Wegen $TH = HT$ sind $(T\psi_{k\uparrow})$ und $\psi_{k\uparrow}$ energetisch entartet. Ferner: $(T\psi_{k\uparrow})$ ist Bloch-Funktion zum Wellenvektor $-k$, denn aus

$$T_{\vec{R}}\psi_{\vec{k}\uparrow} = e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}}\psi_{\vec{k}\uparrow} \quad \text{mit} \quad T_{\vec{R}} = e^{-i\vec{p}\cdot\vec{R}} \quad (3.31)$$

folgt

$$T_{\vec{R}}(T\psi_{\vec{k}\uparrow}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}}(T\psi_{\vec{k}\uparrow}). \quad (3.32)$$

Somit gilt

$$T\psi_{\vec{k}\uparrow} = \psi_{-\vec{k}\downarrow} \quad \Rightarrow \quad \boxed{E_{\uparrow}(\vec{k}) = E_{\downarrow}(-\vec{k})}. \quad (3.33)$$

Aus der Zeitumkehrinvarianz folgt also, daß $\vec{k}\uparrow$ mit $-\vec{k}\downarrow$ entartet ist (Kramers-Entartung).

3.3.2 Inversion

Der Kristall habe ein Inversionszentrum $V(\vec{r}) = V(-\vec{r})$. Der Paritätsoperator

$$P : \begin{cases} \vec{p} \rightarrow -\vec{p} & (\text{Impuls}) \\ \vec{\sigma} \rightarrow +\vec{\sigma} & (\text{Spin}) \\ \vec{r} \rightarrow -\vec{r} & (\text{Ort}) \end{cases} \quad (3.34)$$

vertauscht dann mit dem Hamilton-Operator, $PH = HP$ und somit sind $(P\psi_{\vec{k}\uparrow})$ und $\psi_{\vec{k}\uparrow}$ entartet. $P\psi_{\vec{k}\uparrow}$ ist eine Bloch-Funktion zu $-\vec{k}$. Es gilt

$$PT_{\vec{R}} = P e^{-i\vec{p}\cdot\vec{R}/\hbar} P^{-1} P = e^{-iP\vec{p}P^{-1}\cdot\vec{R}/\hbar} P = e^{i\vec{p}\cdot\vec{R}/\hbar} P = T_{-\vec{R}} P. \quad (3.35)$$

und $\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{\vec{k}}(\vec{r})$ (Gl. (3.10)). Wegen der Inversionssymmetrie ist $u_{\vec{k}}(-\vec{r}) = \pm u_{\vec{k}}(\vec{r})$. Mit Gl. (3.35) folgt hiermit

$$(P\psi_{\vec{k}\uparrow})(\vec{r}) = \pm\psi_{-\vec{k}\uparrow}(\vec{r}) \quad \Rightarrow \quad \boxed{E_{\uparrow}(\vec{k}) = E_{\uparrow}(-\vec{k})}. \quad (3.36)$$

Hat man sowohl Inversionssymmetrie wie Zeitumkehr, dann sind alle Bänder vierfach entartet:

- Spin-Entartung: $E_{\uparrow}(\vec{k}) = E_{\downarrow}(\vec{k})$
- Inversions-Symmetry: $E_{\sigma}(k) = E_{\sigma}(-k)$

Bei vielen Kristallen hat man diese Situation und wir können in jedem Band jeden \vec{k} -Zustand vierfach besetzen.

3.3.3 Punktgruppen-Symmetrie

Wir wollen nun untersuchen, wie sich die Kristallsymmetrien in den Bändern wieder spiegeln. Sei also $\hat{B} : \vec{r} \rightarrow D\vec{r} + \vec{a}$ ein Element der Raumgruppe des Kristalls; D ist eine Dreh(-Spiegelung) und \vec{a} ein rationales Vielfaches eines Gittervektors. Das Ein-Elektronen-Potential $V(r)$ ist invariant bei unter \hat{B} .

Angewandt auf Wellenfunktionen hat \hat{B} die Form eines unitären Operators \hat{B} im Hilbert-Raum:

$$(\hat{B}\psi)(\vec{r}) = \psi(\hat{B}^{-1}\vec{r}) = \psi(D^{-1}(\vec{r} - \vec{a}))$$

Die Invarianz des Gitterpotentials läßt sich wiederrum als

$$H\hat{B} = \hat{B}H \quad (3.37)$$

ausdrücken. Zudem gilt wegen

$$\begin{aligned} (\hat{B}T_{\vec{R}}\psi)(\vec{r}) &= (T_{\vec{R}}\psi)(D^{-1}(\vec{r} - \vec{a})) = \psi(D^{-1}(\vec{r} - \vec{a}) - \vec{R}) \\ (T_{D\vec{R}}\hat{B}\psi)(\vec{r}) &= (\hat{B}\psi)(\vec{r} - D\vec{R}) = \psi(D^{-1}(\vec{r} - D\vec{R} - \vec{a})) \end{aligned} \quad (3.38)$$

die Relation

$$\hat{B}T_{\vec{R}} = T_{D\vec{R}}\hat{B}. \quad (3.39)$$

Sei nun weiter $\psi_{\vec{k}}$ eine Bloch-Funktion, also

$$\begin{aligned} H\psi_{\vec{k}} &= E(\vec{k})\psi_{\vec{k}} \\ T_{\vec{R}}\psi_{\vec{k}} &= e^{-i\vec{k}\vec{R}}\psi_{\vec{k}}, \end{aligned} \quad (3.40)$$

dann gilt

$$\begin{aligned} H(\hat{B}\psi_{\vec{k}}) &= \hat{B}H\psi_{\vec{k}} = E(\vec{k})(\hat{B}\psi_{\vec{k}}) \\ T_{D\vec{R}}(\hat{B}\psi_{\vec{k}}) &= \hat{B}(T_{\vec{R}}\psi_{\vec{k}}) = e^{-i(D\vec{k})(D\vec{R})}(\hat{B}\psi_{\vec{k}}). \end{aligned} \quad (3.41)$$

Daher ist $\hat{B}\psi_{\vec{k}}$ eine Bloch-Funktion zum Wellenvektor $D\vec{k}$ und der Energie $E(\vec{k})$. Daraus folgt für jedes Band n

$$\boxed{E_n(D\vec{k}) = E_n(\vec{k})}.$$

Die $E(\vec{k})$ -Funktion hat die Symmetrie des ursprünglichen Gitters.

3.4 Wannier-Funktionen

3.4.1 Impulsdiskretisierung bei endlichem Volumen V

Für spätere Zwecke wollen wir zunächst ein Gitter mit einer endlichen Anzahl N von Gitterpunkten betrachten. Wir wollen trotz des endlichen Volumens die Translationsinvarianz nicht verlieren.

Wir betrachten daher ein Parallelepiped und identifizieren entsprechende Oberflächen. Sei dazu N_i die Anzahl der Gitterpunkte entlang der Achse $i (= 1, 2, 3)$, Gesamtzahl

$N = N_1 N_2 N_3$. Nun erfüllen die Translationsoperatoren $(T_{\vec{a}_i})^{N_i} = T_{N_i \vec{a}_i} = \mathbf{1}$, d.h. es gibt N_i verschiedene Eigenwerte. Folglich können die Blochfunktionen durch N nichtäquivalente Wellenvektoren

$$\vec{k} = \sum_i \frac{n_i}{N_i} \vec{b}_i, \quad \text{wobei } n_i = 0, 1, 2, \dots, N_i - 1, \quad (3.42)$$

indiziert werden, mit $\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi \delta_{ij}$. Also bilden die $\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3$ eine primitive Basis des reziproken Gitters wie in Kap. 2.2.

Thermodynamischer Limes

Zu jedem diskreten Impulsvektor \vec{k} gehört im Impulsraum ein Volumen

$$\frac{1}{N} \text{Vol}(b_1, b_2, b_3) = \frac{1}{N} \frac{(2\pi)^3}{\text{Vol}(a_1, a_2, a_3)} = \frac{(2\pi)^3}{V}. \quad (3.43)$$

Häufig sind viele Summenausdrücke für endliche Gitter wohldefiniert und im thermodynamischen Limes bequem auf Integrale umschreibbar

$$\sum_{\vec{k} \in 1. \text{ BZ}} f(\vec{k}) = \frac{V}{(2\pi)^3} \int_{\text{BZ}} d^3k f(\vec{k}) \quad (3.44)$$

Wir haben bei dieser Behandlung periodische Randbedingungen vorausgesetzt, die uns eine einfache mathematische Behandlung ermöglichen. Die physikalischen Eigenschaften der physikalischen Systeme sind insbesondere im thermodynamischen Limes unabhängig von der konkreten Wahl der Randbedingungen (experimentell eher realisiert: offene Randbedingung).

3.4.2 Basis im Ortsraum

Für einige Überlegungen ist es wichtig, einen vollständigen Satz von orthonormierten Wellenfunktionen zu haben, welche im Ortsraum eine Teilchens im Gitter lokalisiert sind. Gesucht sind also Verallgemeinerungen des Gauß'schen Wellenpaketes für den Fall von Elektronen in einem periodischen Gitter. Es kann sich hierbei jedoch, wegen des Bandindizes n nicht um eine direkte Verallgemeinerung handeln.

Wannier-Zustand

Wir gehen von den Bloch-Funktionen $\psi_{\vec{k}n}(\vec{r}) = \langle \vec{r} | \vec{k}n \rangle$ bzw. $| \vec{k}n \rangle$ aus, welche

$$\langle \vec{k}'n' | \vec{k}n \rangle = \int d^3r \psi_{\vec{k}'n'}^*(r) \psi_{\vec{k}n}(r) = \delta_{\vec{k}\vec{k}'} \delta_{nn'} \quad (3.45)$$

eine orthonormale Basis bilden.

Wir führen nun eine Fourier-Transformation bzgl. der $\vec{k} \in (1. \text{ BZ})$ durch (beachte: endliches Volumen mit $N := \text{Anzahl Gitterpunkte}$):

$$| \vec{R}n \rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{k}} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}} | \vec{k}n \rangle$$

$$|\vec{k}n\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}} e^{+i\vec{k}\cdot\vec{R}} |\vec{R}n\rangle. \quad (3.46)$$

$|\vec{R}n\rangle$ heißt Wannier-Zustand, $w_{\vec{R}n}(r) = \langle r | \vec{R}n \rangle$ die dazugehörige Wannier-Funktion, charakterisiert durch den Bandindex n und den Gitterplatz \vec{R} . Natürlich sind die $\vec{R}n$ orthonormiert

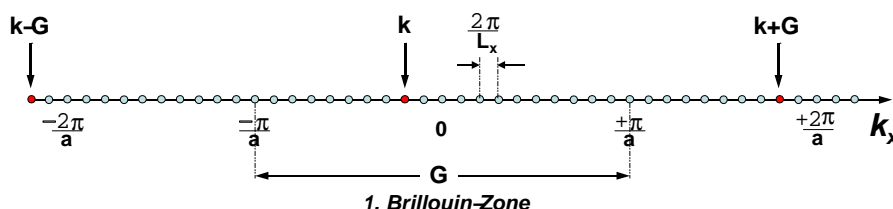
$$\langle \vec{R}'n' | \vec{R}n \rangle = \frac{1}{N} \sum_{\vec{k}, \vec{k}'} e^{i(\vec{k}'\cdot\vec{R}' - \vec{k}\cdot\vec{R})} \langle \vec{k}'n' | \vec{k}n \rangle = \delta_{nn'} \delta_{\vec{R}\vec{R}'}. \quad (3.47)$$

Wannier-Funktionen in 1D

Wir betrachten den Fall $V(r) = 0$ (verschwindendes Gitterpotential). Es gilt $L = Na$, $k \in [-\pi/a, \pi/a]$ und $G = n2\pi/a$, also

$$\psi_{\vec{k}n} = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{i(k+n\frac{2\pi}{a})r} = e^{ikr} u_n(r), \quad u_n(r) = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{in\frac{2\pi}{a}r}. \quad (3.48)$$

Man beachte, das durch Kombination von $k \in [-\pi/a, \pi/a]$ und (hier) $n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ alle Werte für $k_{eff} = k + n\frac{2\pi}{a}$ überstrichen werden.



Die Wannier-Funktion haben nun die Gestalt

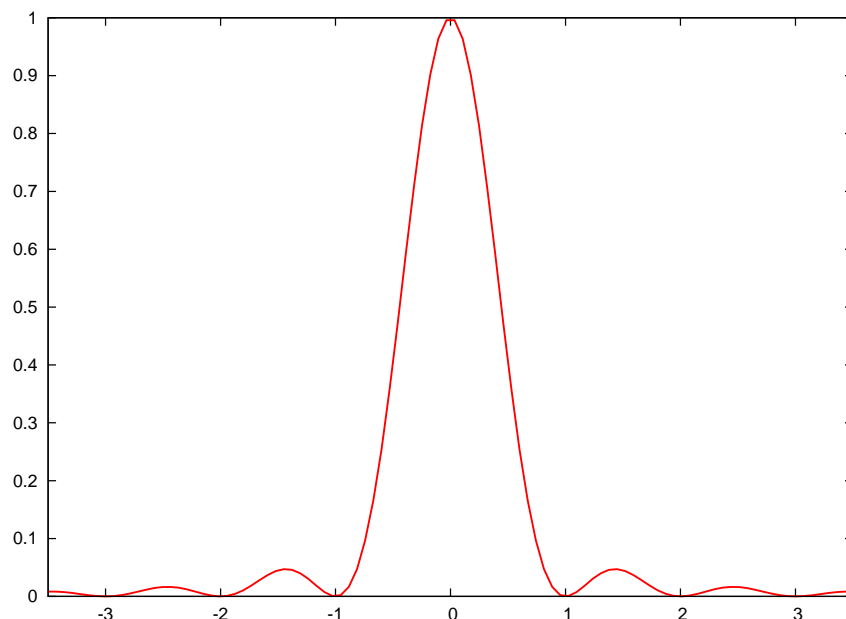
$$\begin{aligned} \psi_{nR}(r) &= \frac{1}{\sqrt{NL}} \sum_{k \in \text{BZ}} e^{i(k+n\frac{2\pi}{a})r} e^{-ikR} \\ &= \frac{1}{\sqrt{NL}} \frac{L}{2\pi} \int_{-\frac{\pi}{a}}^{\frac{\pi}{a}} dk e^{ik(r-R)} e^{in\frac{2\pi}{a}r} \\ &= \frac{\sqrt{a}}{2\pi} e^{in\frac{2\pi}{a}r} \frac{1}{i(r-R)} e^{i(k+n\frac{2\pi}{a})r} \Big|_{k=-\frac{\pi}{a}}^{\frac{\pi}{a}} \\ &= \frac{\sqrt{a}}{\pi} e^{in\frac{2\pi}{a}r} \frac{\sin \frac{\pi}{a}(r-R)}{r-R}. \end{aligned} \quad (3.49)$$

- Die Wannier-Funktionen sind, im Gegensatz zu Bloch-Funktionen, lokalisiert und habe ihr Maximum bei $r = R$.
- Die Bloch- und die Wannier-Zustände sind nur bis auf einen Phasenfaktor definiert. Multiplizieren wir Gl. (3.49) mit einem Faktor $e^{-in\frac{2\pi}{a}R}$ so wird

$$\psi_{nR}(r) = \psi_{nR}(r - R)$$

ein Funktion nur vom relativen Abstand $r - R$.

- Im obigen Beispiel ist der Abfall algebraisch. Ein exponentiellen Abfall ist bei Bandfunktionen mit Energie-Lücken gegeben.



Matrixelemente

Die Wannier-Zustände sind keine Energie-Eigenzustände,

$$\begin{aligned}
 H|\vec{R}n\rangle &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{k}} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}} H|\vec{k}n\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{k}} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}} E_n(\vec{k}) |\vec{k}n\rangle \\
 &= \frac{1}{N} \sum_{\vec{R}', \vec{k}} e^{-i\vec{k}\cdot(\vec{R}-\vec{R}')} E_n(\vec{k}) |\vec{R}'n\rangle \\
 &= \sum_{\vec{R}'} H_n(\vec{R}-\vec{R}') |\vec{R}'n\rangle, \tag{3.50}
 \end{aligned}$$

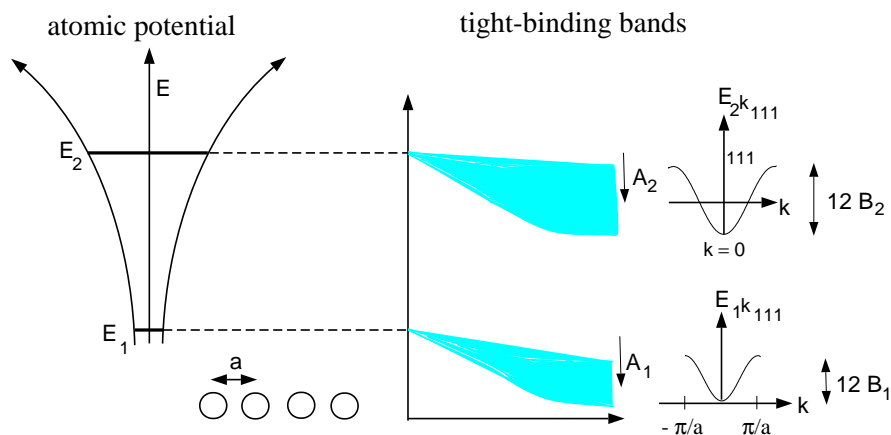
wobei die

$$H_n(\vec{R}) = \frac{1}{N} \sum_{\vec{k}} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}} E_n(\vec{k}), \quad H_n(\vec{R}) = \langle (\vec{R}'+\vec{R})n | H | \vec{R}'n \rangle \tag{3.51}$$

die Matrixelemente von H in der Wannier-Basis sind. Bei Inversionssymmetrie gilt $H_n(\vec{R}) = H_n(-\vec{R})$.

Tight-binding Hamiltonian

Überlappen die Wannier-Funktionen nur wenig, so fallen die $H_n(\vec{R})$ schnell ab. Wir können dann die $w_{\vec{R}n}(\vec{r}) = \langle \vec{r} | \vec{R}n \rangle$ auch als verallgemeinerte atomare Orbitale betrachten, zentriert um das Ion am Orte \vec{R} . $H_n(0)$ entspricht dann den verallgemeinerten atomaren Energien (s, p, d , etc), welche durch die nicht-diagonalen Matrix-Elemente $H_n(\vec{R} \neq 0)$ zu Bändern verbreitert werden. Für $H_n(0) \gg H_n(\vec{R} \neq 0)$ ist dieses 'tight-binding' Bild ein guter Ansatz.



Für ein eindimensionales System seien $|R\rangle$ die um R zentrierten Wannier-Funktionen eines einzelnen Bandes. Typischerweise das relevante Band, welches die Fermi-Kante kreuzt. Dann hat der tight-binding Hamiltonian die Form

$$H_{tb} = -t \sum_R (|R+a\rangle\langle R| + |R\rangle\langle R+a|) + H(0) \sum_R |R\rangle\langle R|, \quad (3.52)$$

wobei konventionellerweise $-t = H(a)$ ist und a die Gitterkonstante. Der tight-binding Hamiltonian lässt sich durch eine einfache Fouriertransformation lösen, mit dem Ergebnis

$$H_{tb} = \sum_k E_k |k\rangle\langle k|, \quad E_k = -2t \cos(k) + V(0), \quad |k\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_R e^{ikR} |R\rangle.$$

Man beachte, dass die Dispersionsrelation E_k nach unten wie nach oben begrenzt ist, da es sich nur um eines der unendliche vielen Bänder in der ersten Brillouin-Zone handelt.

3.5 Dynamik von Bandelektronen

3.5.1 Kopplung an äussere Felder

Bei Anwesenheit eines elektromagnetischen Feldes, beschrieben durch ein Skalarpotential $\Phi(\vec{r})$ und ein Vektorpotential $\vec{A}(\vec{r})$, haben wir

$$H = \frac{1}{2m} \left(\vec{p} - \frac{e}{c} \vec{A} \right)^2 + V(\vec{r}) + e\Phi(\vec{r}), \quad (3.53)$$

wobei $\vec{k} = \vec{p} - \frac{e}{c} \vec{A}$ der sog. eichinvariante Impuls ist. Im allgemeinsten Fall haben wir es nun mit einem völlig neuartigen Problem zu tun, denn Φ und \vec{A} sind nicht gitterperiodisch. Für kleine Felder E und B ,

$$\vec{E} = -\vec{\nabla}\Phi - \frac{1}{c} \dot{\vec{A}}, \quad \vec{B} = \vec{\nabla} \times \vec{A}, \quad (3.54)$$

sollte man jedoch annehmen, daß deren Einfluß zumindest in Störungsrechnung behandelt werden kann. Leider werden die Potentiale i.A. nicht global klein bleiben!

Matrizelemente

Häufig betrachtet man die Matrizelemente von H (3.53) bezüglich der Basis der “gleichgeichteten” Wannier-Funktionen

$$\tilde{w}_{\vec{R}n}(\vec{r}) := e^{+i\frac{e}{\hbar c}\vec{r}\cdot\vec{A}(\vec{R})} w_{\vec{R}n}(\vec{r}) . \quad (3.55)$$

Es gilt

$$H \tilde{w}_{\vec{R}n}(\vec{r}) = e \Phi(\vec{r}) \tilde{w}_{\vec{R}n}(\vec{r}) + \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{k}} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}} \left(\frac{(\vec{p} - e/c\vec{A})^2}{2m} + V(\vec{r}) \right) \tilde{w}_{\vec{k}n}(\vec{r}) . \quad (3.56)$$

Den letzten Term können wir als

$$\frac{e^{+i\frac{e}{\hbar c}\vec{r}\cdot\vec{A}(\vec{R})}}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{k}} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}} \left(\frac{(\vec{p} - e[\vec{A}(\vec{r}) - \vec{A}(\vec{R})]/c)^2}{2m} + V(\vec{r}) \right) w_{\vec{k}n}(\vec{r}) \quad (3.57)$$

schreiben. Wir betrachten hier nur den Fall von lokalisierten Wannier-Funktionen, dann ist $\vec{A}(\vec{r}) \approx \vec{A}(\vec{R})$ in Gl. (3.57) und Gl. (3.57) wird zu

$$\approx \frac{e^{+i\frac{e}{\hbar c}\vec{r}\cdot\vec{A}(\vec{R})}}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{k}} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}} E_n(\vec{k}) w_{\vec{k}n}(\vec{r}), \quad \left(\frac{\vec{p}^2}{2m} + V \right) w_{\vec{k}n} = E_n(\vec{k}) w_{\vec{k}n} . \quad (3.58)$$

Und somit wir Gl. (3.56) approximativ zu

$$H \tilde{w}_{\vec{R}n}(\vec{r}) \approx e \Phi(\vec{r}) \tilde{w}_{\vec{R}n}(\vec{r}) + \frac{e^{+i\frac{e}{\hbar c}\vec{r}\cdot\vec{A}(\vec{R})}}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{k}} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}} E_n(\vec{k}) w_{\vec{k}n}(\vec{r}),$$

Für die Matrizelemente $\tilde{H}_{n,n'}(\vec{R}, \vec{R}') = \langle \tilde{w}_{\vec{R}'n'} | H | \tilde{w}_{\vec{R}n} \rangle$ finden wir (vgl. Gl. (3.50) und (3.51))

$$\tilde{H}_{n,n'}(\vec{R}, \vec{R}') = \frac{\delta_{n,n'}}{N} \sum_{\vec{k}} e^{-i[\vec{k} - \frac{e}{\hbar c}\vec{A}(\vec{R})]\cdot[\vec{R}-\vec{R}']} E_n(\vec{k}) + e^{+i\frac{e}{\hbar c}\vec{A}(\vec{R})\cdot[\vec{R}-\vec{R}']} \langle \vec{R}'n' | e\Phi(\vec{r}) | \vec{R}n \rangle ,$$

wobei sich die Phase $e^{+i\frac{e}{\hbar c}\vec{A}(\vec{R})\cdot[\vec{R}-\vec{R}']}$ direkt aus der Eichung der ‘gleichgeichteten’ Wannier-Funktionen ergeben und die Phase $e^{-i\vec{k}\cdot[\vec{R}-\vec{R}]}$ aus der Fourier-Transformation.

Dieses Ergebnis hat einige wichtig Konsequenzen:

- **Zener-Tunneln**

Übergänge zwischen verschiedenen Bändern ($n \neq n'$) können nur durch elektrische Felder zustande kommen, man spricht man von *Zener-Tunneln*.

Der Durchbruch erfolgt bei $eE \approx \text{Lücke}/\text{Gitterkonstante}$, typischerweise in der Größenordnung $\sim 10^8$ Volt pro cm, also bei sehr starken elektrischen Feldern.

- **Peierls-Substitution**

Bei räumlich konstantem Vektorpotential $\vec{A}(\vec{r}) \equiv A$ verschiebt sich die Bandstruktur entsprechend $\vec{k} \rightarrow \vec{k} - \frac{e}{\hbar c}\vec{A}$.

Für den tight-binding Hamiltonian Gl. (3.52) entspricht dieses einer Dispersionsrelation $-2t \cos(k - eAa/\hbar c) + H(0)$, bzw. im Ortsraum der *Peierls-Substitution*

$$H_{tb} = -t \sum_R \left(e^{+i \frac{eAa}{\hbar c}} |R+a\rangle \langle R| + e^{-i \frac{eAa}{\hbar c}} |R\rangle \langle R+a| \right) + H(0) \sum_R |R\rangle \langle R| .$$

- Aharonov-Bohm-Effekt

Wie aus der Peierls-Substitution ersichtlich, kann auch ein reines Eichfeld physikalische Konsequenzen haben, auch wenn am Ort des Elektrons kein Magnetfeld ist. Dieses ist immer dann der Fall, wenn sich der Effekt des Vektorfeldes aufgrund der Geometrie nicht durch eine orthogonale Transformation eliminieren lässt.

Ein Beispiel hierfür ist der *Aharonov-Bohm-Effekt*, der Induktion eines Ringstroms durch ein Vektorpotential $\vec{A}(\vec{r})$ in einem meskopischem Ring.

3.5.2 Bewegungsgleichungen

Wir wollen den Einfluss eines homogenen elektrischen Feldes mit Hilfe der Heisenberg'schen Bewegungsgleichung

$$i\hbar \frac{d}{dt} \hat{O} = [\hat{O}, H]$$

für die Operatoren $\hat{O} = \vec{r}, \vec{k}$ berechnen. Dazu berechnen wir erstmals hilfsweise

$$[r, p^2] = [r, p]p + p[r, p] = 2i\hbar p, \quad [\vec{r}, \vec{p}^2] = 2i\hbar \vec{p},$$

sowie

$$[\vec{p}, e\Phi] = e \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} \Phi = ei\hbar \vec{E}, \quad \vec{E} = -\vec{\nabla} \Phi .$$

Wir bemerken, dass die letztere Gleichung in Abwesenheit eines Vektorpotentials zu $\dot{\vec{p}} = e\vec{E}$ führt, was nach dem Korrespondenzprinzip zu erwarten gewesen wäre.

Nach dem Korrespondenzprinzip muss $\dot{\vec{r}} = \vec{v}_n$ die Gruppengeschwindigkeit eines Elektrons im n -ten Band sein und die Heisenberg'sche Bewegungsgleichung für \vec{r} damit

$$\dot{\vec{r}} = \frac{2i\hbar}{(i\hbar)(2m)} \left(\vec{p} - \frac{e}{c} \vec{A} \right) = \vec{v}_n, \quad E_n(\vec{k}) = \frac{\left(\vec{p} - \frac{e}{c} \vec{A} \right)^2}{2m}, \quad (3.59)$$

denn die Gruppengeschwindigkeit ist nach Kapitel 3.2 $\vec{v}_n = \vec{\nabla}_{\vec{k}} E_n(\vec{k})/\hbar$.

Lebensdauer

Beachten wir nun noch die Lorentzkraft $\vec{v}_n \times \vec{B}$ so erhalten wir nach dem Korrespondenzprinzip für \vec{p} die Bewegungsgleichung

$$\dot{\vec{p}} = \hbar \dot{\vec{k}} = \frac{e}{\hbar c} \left(\vec{\nabla}_{\vec{k}} E_n(\vec{k}) \right) \times \vec{B} + e \vec{E} - (\hbar \vec{k})/\tau, \quad (3.60)$$

wobei wir eine phänomenologische Lebensdauer τ eingeführt haben. Die Dämpfung $1/\tau$ wird durch Streuung an Phononen oder an Störstellen verursacht. In Abwesenheit externer Kräfte kommt das Elektron quasiklassisch zur Ruhe.

Hier haben wir (3.60) mit Hilfe des Korrespondenzprinzips hergeleitet, man kann die Bewegungsgleichung für $\hbar \vec{k} \hat{=} \vec{p}$ natürlich auch direkt mittels aus dem Kommutator mit $H = (\vec{p} - e\vec{A}/c)^2/2m + V(\vec{r}) + e\Phi(\vec{r})$ berechnen.

3.5.3 Homogenes elektrisches Feld

Wir betrachten zunächst den Fall $\vec{A}(\vec{r}) = 0$, $\tau = \infty$ und $\vec{E}(\vec{r}) \equiv \vec{E}$. Die Bewegungsgleichungen sind leicht gelöst:

$$\vec{k}(t) = \vec{k}_0 + e\vec{E} \cdot t/\hbar \quad (3.61)$$

und

$$\vec{r}(t) = \vec{r}_0 + \int_0^t dt' \vec{\nabla} E(\vec{k}(t'))/\hbar. \quad (3.62)$$

Bloch-Oszillationen

Unter der Wirkung von \vec{E} wandert das Elektron nach (3.61) durch das Band ohne in ein anderes Band zu springen. Da $\vec{\nabla} E(\vec{k})$ im reziproken Raum periodisch ist führt das Elektron auch im Ortsraum eine periodische Bewegung durch (*Bloch-Oszillationen*).

Je nach Bedarf kann die Bewegung im Impulsraum mit dem wiederholten oder dem reduzierten Schema betrachtet werden. Im letzteren Fall springt das Elektron am Zonenrand mit einem Bragg-Reflex von \vec{k} nach $\vec{k} - \vec{G}$.

Drude-Formel

Wenn die Lebensdauer τ endlich ist, dann stellt sich unter dem Einfluss eines äußeren elektrischen Felds ein Gleichgewicht ein, mit $\dot{\vec{k}} = 0$ und

$$m^* \vec{v} = \vec{p} = \hbar \vec{k} = \tau e \vec{E}. \quad (3.63)$$

Die Stromdichte \vec{j} beträgt dann

$$\vec{j} = ne\vec{v} \equiv \sigma \vec{E}, \quad \boxed{\sigma = \frac{n\tau e^2}{m^*}}, \quad (3.64)$$

mit der Elektronendichte n und der *Drude-Leitfähigkeit* σ .

Band-Isolatoren

Bei einem vollen Band bewegen sich alle einzelnen \vec{k} -Plätze gleichmäßig. Zu jeder Zeit haben wir ein volles Band und der Erwartungswert des Stromoperators ist (bei Inversionssymmetrie)

$$\vec{j}_{\text{Band}} = \sum_{\vec{k} \in \text{BZ}} e \vec{v}(\vec{k}) = \sum_{\vec{k} \in \text{BZ}} e \vec{v}(-\vec{k}) = - \sum_{\vec{k} \in \text{BZ}} e \vec{v}(\vec{k}) = 0. \quad (3.65)$$

Elektrischer Transport ist nicht möglich und Festkörper mit vollen Bändern sind Nichtleiter (Band-Isolatoren). Festkörper mit partiell gefüllten Bändern sind hingegen i.A. Metalle.

Die wichtige Klasse von Mott-Hubbard Isolatoren bilden jedoch eine Ausnahme von dieser Regel. Bei diesen ist die Coulomb-Abstoßung zwischen den Elektronen dominant, sie führt zur Ausbildung lokaler magnetischer Momente und einer Energielücke für Ladungsanregungen.

Periodische Ströme

Ein teilweise gefülltes Band müßte bei Abwesenheit von Streuprozessen periodisch durch

das Band laufen \rightarrow starke periodische Ströme. Dies wird natürlich nicht beobachtet, da eine Fermifläche (Grenzfläche zwischen besetzten und unbesetzten Einteilchen-Zuständen), die nicht entlang von $E(\vec{k}) = \text{konstant}$ verläuft, instabil gegenüber Streuprozessen (Phononen, Elektron-Elektron-Streuung, Störstellen) ist.

Stark-Leitern

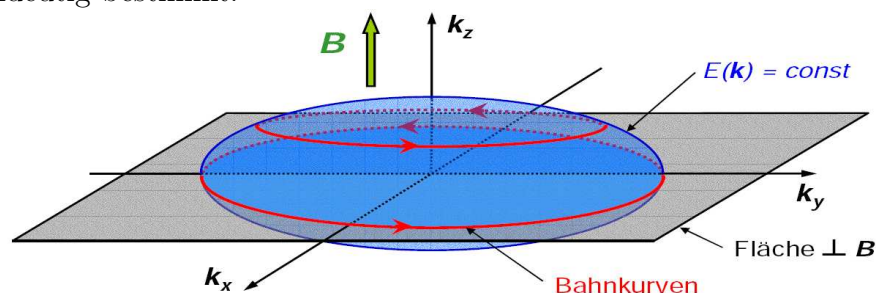
Zumindest theoretisch folgt aus der periodischen Bewegung der Elektronen im Ortsraum, und aus dem Korrespondenzprinzips, daß die Energie-Niveaus von Elektronen in einem elektrischen Feld diskret sind (Stark-Leitern). Die experimentelle Realisierung ist jedoch fraglich.

3.6 Homogenes Magnetfeld

Wir diskutieren nur etwas ausführlicher die Eigenschaften von Bandelektronen in einem homogenen Magnetfeld, das heißt $\vec{E}(\vec{r}) = 0$ und $\vec{B}(\vec{r}) \equiv \vec{B}$. Die Bewegungsgleichung lautet

$$\hbar \dot{\vec{k}} = \frac{e}{c} \vec{v} \times \vec{B}, \quad \vec{v} = \nabla_{\vec{k}} E(\vec{k}) / \hbar = \dot{\vec{r}}. \quad (3.66)$$

Das Elektron läuft im k -Raum senkrecht zu \vec{v} und damit in einer $E(\vec{k}) = \text{konstant}$ -Fläche. Die Bahn im k -Raum ist als Schnitt von $E(\vec{k}) = E(\vec{k}_0)$ mit der Ebene senkrecht zu \vec{B} durch \vec{k}_0 eindeutig bestimmt.



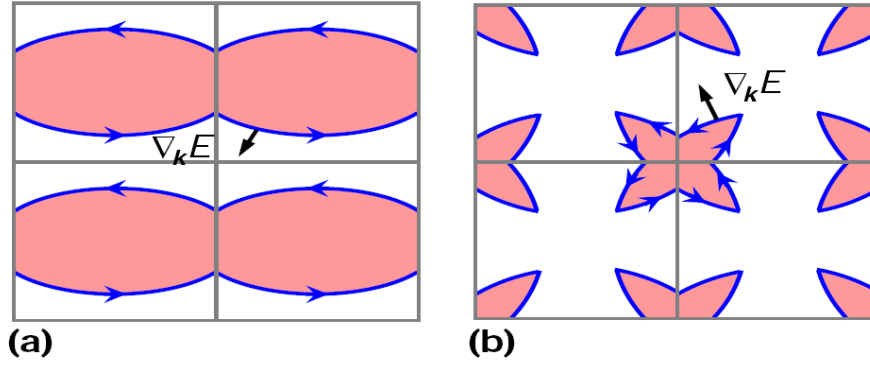
Aus der Bewegungsgleichung (3.66) folgt

$$\vec{k}(t) - \vec{k}_0 = \frac{e}{\hbar c} (\vec{r}(t) - \vec{r}_0) \times \vec{B}. \quad (3.67)$$

Die Bewegung im Ortsraum, projiziert auf eine Ebene senkrecht zu \vec{B} , hat dieselbe Gestalt wie im k -Raum um 90° gedreht und um $\frac{c}{e} \frac{\hbar}{B}$ skaliert.

Offene und geschlossene Bahnen

Je nach Geometrie der Fermi-Fläche ist die Bahnkurve im Ortsraum $\vec{r}(t)$ (senkrecht zu \vec{B} , parallel zu B ist die Bewegung frei) (a) offen oder (b) geschlossen, was für Transporterscheinungen im Magnetfeld (Magnetotransport) von Bedeutung ist.



Zyklotronfrequenz

Wir betrachten zunächst den Fall das $E(\vec{k}) = E(|\vec{k}|)$. Dann ist

$$\vec{v} = \vec{\nabla} E(\vec{k})/\hbar = E'(k) \frac{\vec{k}}{\hbar|\vec{k}|}. \quad (3.68)$$

Mit $\vec{B} = (0, 0, B)$ ist

$$\vec{k} = (k_0 \cos(\omega_c t), -k_0 \sin(\omega_c t), k_z), \quad \omega_c = \frac{eB E'(k)}{c \hbar^2 |\vec{k}|} \quad (3.69)$$

Lösung der Bewegungsgleichung (3.66). Für freie Elektronen mit $E(\vec{k}) = (\hbar\vec{k})^2/(2m)$ wird die *Zyklotronfrequenz* ω_c zu

$$\boxed{\omega_c = emB/c}.$$

Bemerkungen

Im Allgemeinen wird die Zyklotronfrequenz durch Geometrie der Fermifläche bestimmt, genauer

$$\frac{2\pi}{\omega_c} = \frac{c}{|e|B} \frac{dS}{dE}, \quad (3.70)$$

wobei $S(E)$ der Flächeninhalt des Schnittes aus Niveaufläche zur Energie E im k -Raum mit Ebene senkrecht zu \vec{B} durch \vec{k}_0 ist. Für freie Elektronen lässt sich leicht zeigen dass (3.70) und (3.69) äquivalent sind:

$$\frac{c}{|e|B} \frac{dS}{dE} = \frac{2\pi}{\omega_c} = \frac{2\pi c}{|e|B} \frac{k}{E'(k)}, \quad \frac{dS}{dk} = \frac{dS}{dE} \frac{dE}{dk} = 2\pi k. \quad (3.71)$$

Und dieses stimmt da $S(k) = \pi k^2$ ist.

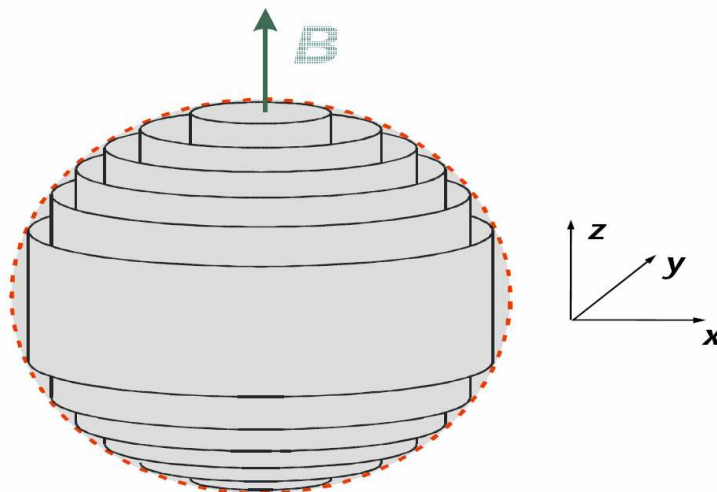
De Haas van Alphen Effekt

Die Bahnen der Elektronen im Magnetfeld sind, abgesehen von der freien Bewegung entlang der Feldlinien, geschlossen. Geschlossene Bahnen sind in der Quantenmechanik quantisiert: Da die Wellenfunktion eindeutig ist muss sich die Phase in einem Umflauf um ein Vielfaches von 2π ändern.

Diesen Sachverhalt kann man problemlos aus der Schrödinger-Gleichung herleiten, unter Berechnung der Wellenfunktion und der Energieniveaus eines Elektrons in einem homogenen Magnetfeld. Hier benutzen wir das Korrespondenz-Prinzip.

Nach Gl. (3.69) führt das Elektron eine Kreisbewegung aus, was einem harmonischen Oszillator entspricht. Die Energie ist daher in Vielfache von $\hbar\omega_c$ quantisiert und das gleiche gilt für die Energiedifferenz ΔE :

$$\Delta E = \hbar\omega_c = \frac{2\pi|e|B}{c\Delta S/\Delta E} \Rightarrow \boxed{\Delta S = \frac{2\pi|e|B}{c}}.$$



Damit zerfällt die BZ in Landau-Zylinder. Wenn die Zylinder bei Änderung des Magnetfeldes durch die Fermifläche treten, kommt es zu sprunghaften Änderungen der Magnetisierung etc. (Oszillationen). Diese Oszillationen können verwendet werden um die Fermi-Fläche experimentell zu bestimmen (De Haas van Alphen Effekt).

3.7 Zustandsdichte

Häufig steht man vor der Aufgabe, Summen über die elektronischen Zustände durchzuführen $Q_n = \sum_{\vec{k}} Q_n(\vec{k})$. Oft hängt die Größe von Interesse, $Q_n(\vec{k})$, nur über $E_n(\vec{k})$ von \vec{k} ab. Dann gilt

$$\frac{1}{V} \sum_{\vec{k}} Q_n(\vec{k}) = \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} Q_n(\vec{k}) = \int dE D_n(E) Q_n(E), \quad (3.72)$$

wobei

$$D_n(E) dE = \text{Anzahl der Einteilchenzustände im Intervall } [E, E + dE], \text{ pro Volumen.} \quad (3.73)$$

Aus (3.72) folgt

$$D_n(E) = \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \delta(E - E_n(\vec{k})).$$

Bezeichnen wir nun mit S den Flächeninhalt der Energie-Niveaufläche mit $E_n(\vec{k}) = E$, so gilt

$$\begin{aligned} d^3k &= dS dk_{\perp} \\ dE &= |\nabla_{\vec{k}} E_n| dk_{\perp} \quad \Rightarrow \quad d^3k = \frac{dS}{|\nabla_{\vec{k}} E_n|} dE \\ D_n(E) &= \frac{1}{(2\pi)^3} \int_{E\text{-Niveau-Fl.}} \frac{dS}{|\nabla_{\vec{k}} E_n|} . \end{aligned} \quad (3.74)$$

Bei Spin-Entartung können wir einen Faktor 2 anbringen.

$$\boxed{D_n(E) = \frac{2}{(2\pi)^3} \int_{E(\vec{k})=E} \frac{dS}{|\nabla_{\vec{k}} E_n|}} . \quad (3.75)$$

Dieser Ausdruck gilt auch für eine allgemeine Dimension D .

Fall isotroper Energiedispersion

Anstatt der etwas abstrakten Formel (3.75) läßt sich die Zustandsdichte auch direkt aus

$$D_n(E) dE = D_n(\vec{k}) d^3k , \quad D_n(\vec{k}) = \frac{1}{(2\pi)^3}$$

berechnen, falls $E_n(\vec{k}) = E_n(k)$ ist, mit $k = |\vec{k}|$.

Für $D = 3$ und $d^3k = 4\pi k^2 dk$ folgt damit $D_n(E) = k^2 / (2\pi^2) (dE_n(k)/dk)^{-1}$.

Freies Teilchen

Es ist $E = (\hbar\vec{k})^2 / (2m)$, $\vec{\nabla} E = \frac{\hbar\vec{k}}{m}$, $|\vec{k}| = \sqrt{2mE}$

$$\begin{aligned} D_n(E) &= \frac{1}{(2\pi)^d} \frac{m}{\sqrt{2mE}} \int dS \\ \int dS &= \begin{cases} 2, & d=1 \\ 2\pi\sqrt{2mE}, & d=2 \\ 4\pi\sqrt{2mE}^2, & d=3 \end{cases} \\ D_n(E) &= \begin{cases} \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{m}{2}} \frac{1}{\sqrt{E}}, & d=1 \\ \frac{m}{2\pi}, & d=2 \\ \frac{1}{2\pi^2} \sqrt{2m^3 E}, & d=3 \end{cases} \end{aligned} \quad (3.76)$$

Halbleiter

Wir nehmen an, daß Valenzband und Leitungsband Maximum und Minimum bei $\vec{k} = 0$ haben (häufig erfüllt)

$$\begin{aligned} E_c &= +\frac{\Delta}{2} + \frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{k_1^2}{2m_{1c}^*} + \frac{k_2^2}{2m_{2c}^*} + \frac{k_3^2}{2m_{3c}^*} \right) + O(k^4) \\ E_v &= -\frac{\Delta}{2} + \frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{k_1^2}{2m_{1v}^*} + \frac{k_2^2}{2m_{2v}^*} + \frac{k_3^2}{2m_{3v}^*} \right) + O(k^4) \end{aligned} \quad (3.77)$$

Durch geeignetes Skalieren der Achsen im Integral folgt sofort

$$D(E) = \frac{1}{2\pi^2} \sqrt{2|m_1^* m_2^* m_3^*|} \begin{cases} \sqrt{E - \frac{\Delta}{2}} \\ \sqrt{-\frac{\Delta}{2} - E} \end{cases} \quad (3.78)$$

Van-Hove Singularitäten Die Dispersionsrelation $E(\vec{k})$ hat in kristallinen Systemen i.A. Maxima/Minima oder Sattelpunkte, an welche der Gradient verschwindet, $\nabla E(\vec{k}) = 0$. Diese ziehen in der Zustandsdichte nach Gl. (3.75) Singularitäten nach sich, die *van-Hove Singularitäten* genannt werden.

- $D = 1$
Van-Hove-Singularitäten führen in eine Dimension zu einer Wurzel Divergenz $\sim 1/\sqrt{|E|}$ in der Zustandsdichte $D(E)$.
- $D = 2$
Van-Hove-Singularitäten führen in zwei Raumdimensionen zu einer logarithmischen Divergenz $\sim 1/\log |E|$ in der Zustandsdichte $D(E)$.
- $D = 3$
Van-Hove-Singularitäten führen in drei Raumdimensionen zu einem Knick in der Zustandsdichte $D(E)$.

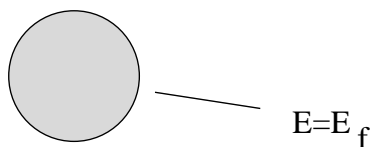
3.8 Fermiflächen

Typische Energieskalen im Festkörper sind von der Größenordnung \sim eV. Die thermische Besetzung der Energieniveaus wird mit dem Boltzmann-Faktor $e^{-\beta E}$ gewichtet, wobei $\beta = 1/(k_B T)$. Modulo k_B gilt $1 \text{ eV} = 11\,604.9 \text{ K}$. Für die Tieftemperaturphysik $T \ll$ Bandbreite, also i.A. auch schon bei Raumtemperatur, sind daher nur “niedrigenergetische” Anregungen von Bedeutung, bei einem Metall also die in der Nähe der Fermifläche.

Wir untersuchen nun mögliche Geometrien der Fermiflächen, d.h. Flächen mit $E(\vec{k}) \equiv E_f$ im k -Raum.

Freies Elektron im Quadratgitter

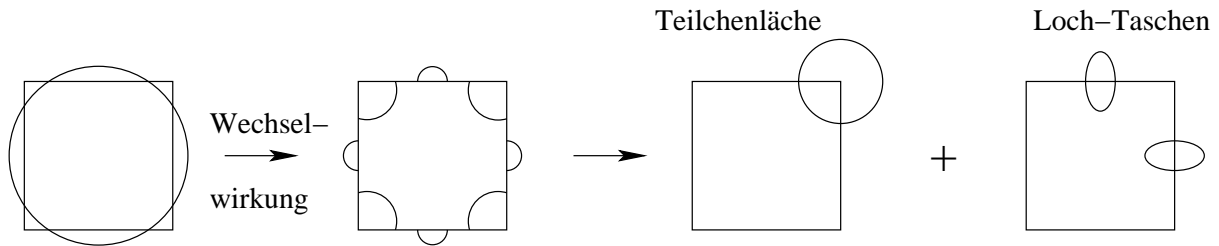
In $D = 2$ Dimensionen ist die Fermifläche im ausgedehnten Bandschema ein Kreis, in $D = 3$ eine Kugeloberfläche.



Arbeiten wir im reduzierten Bandschema statt im ausgedehnten Schema, so müssen wir die Fermifläche auf die 1. BZ reduzieren (zurückfalten) und wir erhalten je nach Größe der Kugel (Teilchendichte) recht komplizierte Strukturen.

Reale Bänder

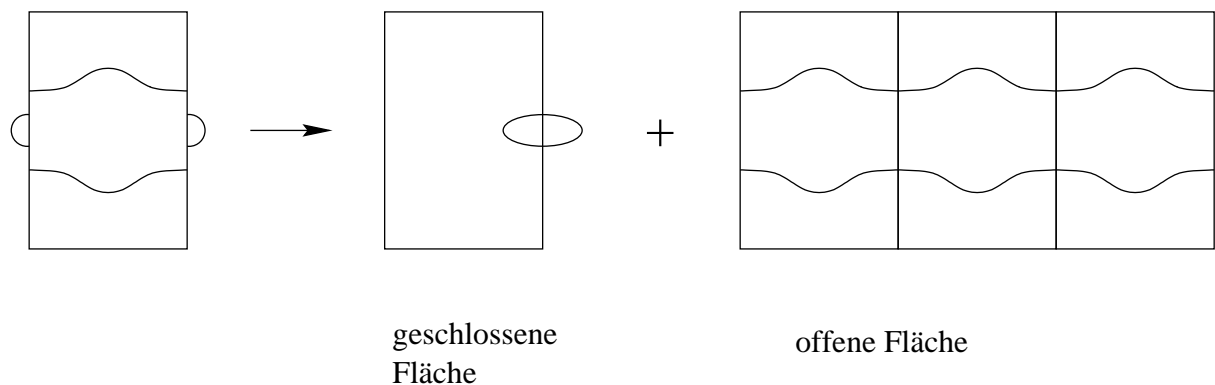
In realen Bändern treten an den Rändern Energielücken auf \rightarrow Tendenz zum Auffüllen einer Zone bzw. eines Bandes, bevor man zum nächsten geht.



Bei freien Elektronen hätte man im letzten Fall noch Zustände in der 3. BZ bzw. im 3. Band besetzt.

Offene Flächen

Als Beispiel zeigen wir ein offene Fermiflächen für ein Rechteckgitter.



Metalle mit offenen/bzw. geschlossenen Fermi-Flächen zeigen unterschiedliches Verhalten in einigen Transportgrößen wie z.B. dem Magnetowiderstand, also dem elektrischen Widerstand für ein System in einem zusätzlichen äusseren magnetischem Feld \vec{B} , mit $\vec{B} \cdot \vec{E} = 0$. Es wird nun der \vec{j} in einer Ebene $\perp \vec{B}$ gemessen.

Man findet dann, dass der Magnetowiderstand $\rho(H) = E/j$ für offe Bahnen und $B \rightarrow \infty$ über alle Schranken wächst, während er bei geschlossenen Bahnen für $B \rightarrow \infty$ sättigt.

Loch- und Elektron-artige Fermi-Flächen

Für geschlossene Fermi-Flächen bezeichnet man Fermifläche als

- “Teilchen-artig” falls ∇E nach “außen” zeigt, und als
- “Loch-artige”, falls ∇E nach “innen” zeigt.

Wegen $\dot{\vec{k}} = \frac{e}{c} \vec{v} \times \vec{B}$ und $\vec{v} = \vec{\nabla}_{\vec{k}} E_n(\vec{k})$ umlaufen Bandzustände die Fermifläche in den obigen Fällen gegenläufig. Daher kann man im 2. Fall auch von Löchern mit einer effektiven Ladung ($-e$) sprechen.