

Theorie der Kondensierten Materie I

Notiztitel

13.01.2011

Aus der Schrödinger-Gleichung kann man eine partielle Differentialgleichung für die Bloch-Faktoren herleiten:

$$\begin{aligned} H \Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) &= \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}^2 + V(\vec{r}) \right) \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{\vec{k}}(\vec{r}) \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \left(-k^2 + 2i\vec{k}\cdot\vec{\nabla} + \vec{\nabla}^2 \right) \frac{1}{\sqrt{V}} u_{\vec{k}}(\vec{r}) \\ &\stackrel{!}{=} \epsilon \Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \epsilon \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{\vec{k}}(\vec{r}) \end{aligned}$$

$$\Leftrightarrow \boxed{h(\vec{k}) u_{\vec{k}}(\vec{r}) = \left[\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{1}{i} \vec{\nabla} + \vec{k} \right)^2 + V(\vec{r}) \right] u_{\vec{k}}(\vec{r}) = \epsilon u_{\vec{k}}(\vec{r})}$$

Weil $u_{\vec{k}}(\vec{r})$ periodisch ist, handelt es sich um eine Randwertaufgabe (auf der EZ) für jeden Parameter \vec{k}
 \rightarrow diskrete Eigenwerte $\epsilon_n(\vec{k})$ und Eigenfunktionen $u_{n\vec{k}}(\vec{r})$. Diese können auf der EZ orthonormiert

$$\text{werden: } \frac{1}{\sqrt{PEZ}} \int_{\sqrt{PEZ}} d^3r u_{n\vec{k}}^*(\vec{r}) u_{n'\vec{k}'}(\vec{r}) = \delta_{nn'}$$

Damit erfüllen die Bloch-Funktionen $\Psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{n\vec{k}}(\vec{r})$:

$$\int_V d^3r \Psi_{n\vec{k}}^*(\vec{r}) \Psi_{n'\vec{k}'}(\vec{r})$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{1}{V} \sum_{\vec{R}} \int_{PEZ} d^3r e^{-i\vec{k} \cdot (\vec{R} + \vec{r})} u_{n\vec{k}}^*(\vec{R} + \vec{r}) e^{i\vec{k}' \cdot (\vec{R} + \vec{r})} u_{n'\vec{k}'}(\vec{R} + \vec{r}) \\
&= \frac{1}{V} \sum_{\vec{R}} e^{i(\vec{k}' - \vec{k}) \cdot \vec{R}} \frac{1}{V_{PEZ}} \int_{PEZ} d^3r u_{n\vec{k}}^*(\vec{r}) u_{n'\vec{k}'}(\vec{r}) = \delta_{\vec{k}\vec{k}'} \delta_{nn'}
\end{aligned}$$

und sind somit orthonormal (auf \vec{k} -Deltafunktion).

Offensichtlich gibt es 2 Quantenzahlen: (i) den Wellenvektor aus der 1. BZ und (ii) den **Bandindex** n .

Im Unterschied zu den Phononen gibt es beim elektronischen Problem stets unendlich viele Bänder.

Vollständigkeitsrelation:
$$\sum_n u_{n\vec{k}}^*(\vec{r}) u_{n\vec{k}}(\vec{r}') = V_{PEZ} \delta(\vec{r} - \vec{r}')$$

4.2 Näherung fast freier Elektronen

Wir gehen nun vom Grenzfall freier Elektronen aus und betrachten das Gitterpotential als Störung.

Dabei gehen wir von der fouriertransformierten SG aus:

$$\left(\frac{\hbar^2}{2m} (\vec{k} - \vec{G}_0)^2 - \epsilon \right) c_{\vec{k} - \vec{G}_0} + \sum_{\vec{G}} V_{\vec{G} - \vec{G}_0} c_{\vec{k} - \vec{G}} = 0$$

In 0. Näherung $V_{\vec{G} - \vec{G}_0} = 0 \quad \forall \vec{G}, \vec{G}_0$ erhält man:

$$E_{\vec{G}_0}^{(0)}(\vec{k}) \equiv E_{\vec{k}-\vec{G}_0}^{(0)} = \frac{\hbar^2}{2m} (\vec{k} - \vec{G}_0)^2 \quad \left(\begin{array}{l} \text{alle Koeffizienten} \\ \text{entkoppelt} \end{array} \right)$$

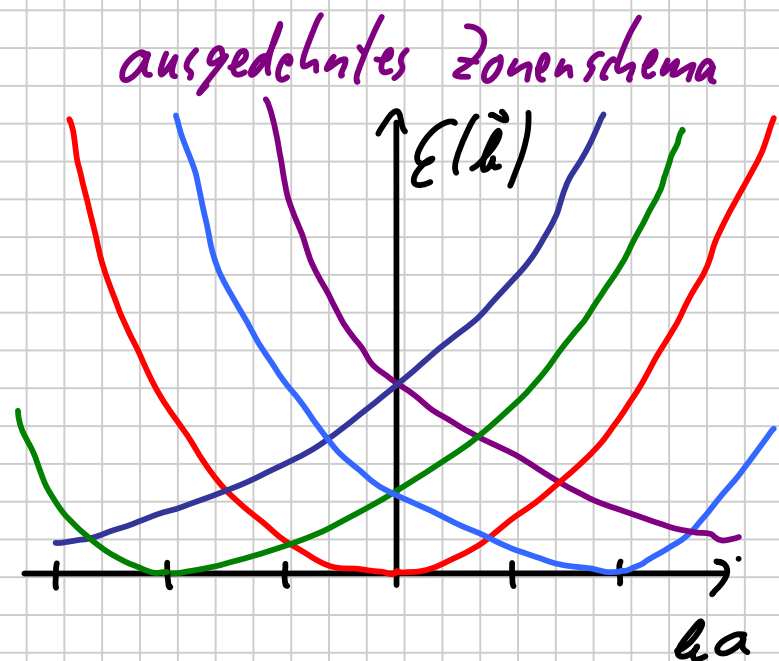
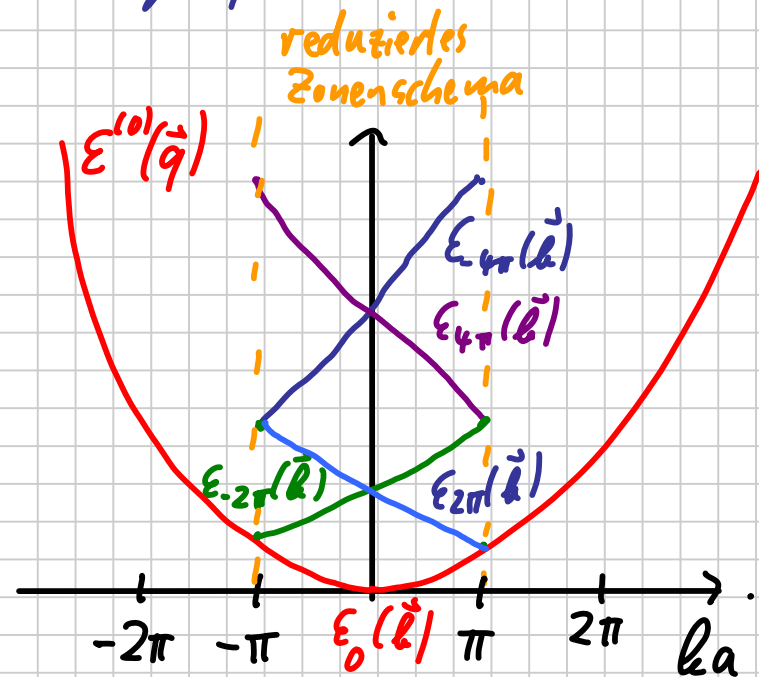
Band, das durch \vec{G}_0 selektiert wird

Zugehöriger Eigenzustand: $c_{\vec{k}-\vec{G}_0} = 1$ für $\vec{k} = \vec{k}_0$, $c_{\vec{k}-\vec{G}} = 0 \forall \vec{G} \neq \vec{G}_0, \vec{k} + \vec{G}_0$

Dies entspricht (wieder) dem freien Fall mit quadratischer

Dispersion $E_{\vec{G}_0}^{(0)}(\vec{k}) = E^{(0)}(\vec{k} - \vec{G}_0) = E^{(0)}(\vec{q}) = \frac{\hbar^2 \vec{q}^2}{2m}$ und ebenen Wellen $\Psi_{\vec{q}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{q}\vec{r}}$ als Eigenfunktionen.

Letztere lässt sich als $\Psi_{\vec{G}_0}(\vec{k}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{-i\vec{G}_0\vec{r}} e^{i\vec{k}\vec{r}}$ in gitterperiodischen Anteil und ebene Welle mit $\vec{k} \in 1. \text{BZ}$ zerlegen, wobei die Gittervektoren (noch) beliebig sind.



Jetzt endliches Potential! Dabei wählen wir den Potentialnullpunkt so, dass die 0. Fourierkomponente verschwindet:

$$V_0 = \frac{1}{V_{PEZ}} \int_{PEZ} d^3r V(\vec{r}) = 0$$

Dann folgt aus der fouriertransformierten SG:

$$(\varepsilon_{\vec{k}-\vec{G}_0}^{(0)} - \varepsilon) C_{\vec{k}-\vec{G}_0} = - \sum_{\vec{G} \neq \vec{G}_0} V_{\vec{G}-\vec{G}_0} C_{\vec{k}-\vec{G}} \quad (*)$$

Das Potential koppelt jetzt die Koeffizienten. Trotzdem ist eine Klassifikation der Zustände nach der Hauptkomponente \vec{G}_0 weiter sinnvoll.

Für das Band zu \vec{G}_0 fordern wir also

$$|C_{\vec{k}-\vec{G}_0}| = \mathcal{O}(1); \quad |C_{\vec{k}-\vec{G}}| \leq \mathcal{O}(V) \quad \forall \vec{G} \neq \vec{G}_0$$

und spalten die Koeffizientengleichung entsprechend auf:

$$\begin{aligned} (\varepsilon_{\vec{k}-\vec{G}}^{(0)} - \varepsilon) C_{\vec{k}-\vec{G}} &= - \sum_{\vec{G}' \neq \vec{G}} V_{\vec{G}'-\vec{G}} C_{\vec{k}-\vec{G}'} \\ &= - V_{\vec{G}_0-\vec{G}} C_{\vec{k}-\vec{G}_0} - \sum_{\vec{G}' \neq \vec{G}_0, \vec{G}} V_{\vec{G}'-\vec{G}} C_{\vec{k}-\vec{G}'} \\ &\approx - V_{\vec{G}_0-\vec{G}} C_{\vec{k}-\vec{G}_0} \\ \Rightarrow C_{\vec{k}-\vec{G}} &\approx \frac{V_{\vec{G}_0-\vec{G}}}{\varepsilon - \varepsilon_{\vec{k}-\vec{G}_0}^{(0)}} C_{\vec{k}-\vec{G}_0} \quad \forall \vec{G} \neq \vec{G}_0 \end{aligned}$$

$\mathcal{O}(V)$
 \downarrow
 $\mathcal{O}(1)$

$\mathcal{O}(V)$
 \downarrow
 $\mathcal{O}(V)$

Einsetzen in * liefert:

$$(\varepsilon - \varepsilon_{\vec{k}-\vec{G}_0}^{(0)}) C_{\vec{k}-\vec{G}_0} = \sum_{\vec{G}} \frac{V_{\vec{G}-\vec{G}_0} V_{\vec{G}_0-\vec{G}}}{\varepsilon - \varepsilon_{\vec{k}-\vec{G}}^{(0)}} C_{\vec{k}-\vec{G}_0}$$

und somit

$$E = E_{\vec{k}-\vec{G}_0}^{(0)} + \sum_{\vec{G} \neq \vec{G}_0} \frac{|V_{\vec{G}-\vec{G}_0}|^2}{E - E_{\vec{k}-\vec{G}}^{(0)}}$$

Diese Selbstkonsistenzgleichung entspricht der quantenmechanischen Brillouin-Wigner-Störungsreihe bis zur 2. Ordnung in V .

Wenn **keine Entartung** vorliegt, kann auf der rechten Seite die gesuchte Energie E durch ihre 0. Näherung $E_{\vec{k}-\vec{G}_0}$ ersetzt werden, was der Rayleigh-Schrödinger-Störungsreihe bis zu 2. Ordnung entspricht:

$$E = E_{\vec{k}-\vec{G}_0}^{(0)} + \sum_{\vec{G} \neq \vec{G}_0} \frac{|V_{\vec{G}-\vec{G}_0}|^2}{E_{\vec{k}-\vec{G}_0}^{(0)} - E_{\vec{k}-\vec{G}}^{(0)}}$$

Im Allgemeinen werden die Eigenenergien also um Terme der Größenordnung $\frac{V^2}{\Delta E}$ modifiziert, wobei ΔE der Energieabstand benachbarter Bänder ist.

Es gibt jedoch stets spezielle Punkte in der Brillouinzone (insbesondere ihre Randpunkte), bei denen **Entartung** vorliegt:

$$E_{\vec{k}-\vec{G}_0}^{(0)} = E_{\vec{k}-\vec{G}_1}^{(0)} \quad (\text{für } \vec{k} = \vec{k}_d)$$

In ihrer Umgebung darf man die Ersetzung $E \rightarrow E_{\vec{k}-\vec{G}_0}^{(0)}$

für den entsprechenden Term nicht vornehmen:

$$\varepsilon(\vec{k}) = \varepsilon_{\vec{k}-\vec{G}_0}^{(0)} + \frac{|V_{\vec{G}_1-\vec{G}_0}|^2}{\varepsilon(\vec{k}) - \varepsilon_{\vec{k}-\vec{G}_1}^{(0)}} + \sum_{\vec{G} \neq \vec{G}_0, \vec{G}_1} \frac{|V_{\vec{G}-\vec{G}_0}|^2}{\varepsilon_{\vec{k}-\vec{G}_0}^{(0)} - \varepsilon_{\vec{k}-\vec{G}}^{(0)}}$$

Für $\vec{k} \approx \vec{k}_0$ vernachlässigen wir den letzten Term

und erhalten: $(\varepsilon(\vec{k}) - \varepsilon_{\vec{k}-\vec{G}_0}^{(0)})(\varepsilon(\vec{k}) - \varepsilon_{\vec{k}-\vec{G}_1}^{(0)}) \approx |V_{\vec{G}_1-\vec{G}_0}|^2$

$$\leadsto \boxed{\varepsilon_{\pm}(\vec{k}) = \frac{1}{2} \left[\varepsilon_{\vec{k}-\vec{G}_0}^{(0)} + \varepsilon_{\vec{k}-\vec{G}_1}^{(0)} \pm \sqrt{(\varepsilon_{\vec{k}-\vec{G}_0}^{(0)} - \varepsilon_{\vec{k}-\vec{G}_1}^{(0)})^2 + 4|V_{\vec{G}_0-\vec{G}_1}|^2} \right]}$$

Genau am Entartungspunkt spaltet sich die Dispersion

also **linear** in V auf: $\varepsilon_{\pm}(\vec{k}_0) = \varepsilon_{\vec{k}_0-\vec{G}_0}^{(0)} \pm |V_{\vec{G}_0-\vec{G}_1}|$

und es entsteht eine **Energielücke** $\Delta\varepsilon = 2|V_{\vec{G}_0-\vec{G}_1}|$

Beispiel: freie und quasifreie Elektronen auf dem kubischen Gitter (siehe z.B. Czocholl, S. 105)