

Theorie der Kondensierten Materie I

Notiztitel

25.01.2011

Kramers-Theorem: Falls das Potential Inversions-Symmetrie hat, gilt das auch für die Bandstruktur: $\epsilon_n(-\vec{k}) = \epsilon_n(\vec{k})$

Beweis: der Paritätsoperator P (mit $P\phi(\vec{r}) = \phi(-\vec{r})$)

vertauscht n. v. mit dem Hamilton-Operator

$$\rightarrow H P \psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = H \psi_{n\vec{k}}(-\vec{r}) \stackrel{n.v.}{=} P H \psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = \epsilon_{n\vec{k}}(\vec{r}) P \psi_{n\vec{k}}(\vec{r})$$

$$T_{\vec{R}} P \psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = T_{\vec{R}} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} \psi_{n\vec{k}}(-\vec{r}) = e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} P \psi_{n\vec{k}}(\vec{r})$$

Also ist $P \psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} \psi_{n\vec{k}}(-\vec{r})$ Eigenfunktion von H

und Translationsoperator $T_{\vec{R}}$ zum Energie eigenwert $\epsilon_n(\vec{k})$

bzw. Wellenvektor $-\vec{k}$, d.h. $\epsilon_n(-\vec{k}) = \epsilon_n(\vec{k}) \quad \square$

Analog zu zeigen (Aufg. 15): falls die orthogonale Matrix

D eine Symmetrieoperation des Gitters ist, gilt

$$\epsilon_n(D\vec{k}) = \epsilon_n(\vec{k})$$

(Zusätzlich gilt immer: $\epsilon_n(\vec{k} + \vec{G}) = \epsilon_n(\vec{k}) \forall \vec{G} \in \vec{\Lambda}$).

4.4 Modell starker Bindung (tight-binding-Modell), Wannier-Zustände

Die im letzten Abschnitt verwendete Annahme eines schwachen Gitterpotentials ist für Elektronen im Festkörper (im Gegensatz zu kalten Atomen in optischen Gittern) i.A. fragwürdig. Das komplementäre Modell starker Bindung geht vom atomaren Grenzfall (am Platz \vec{R}) aus:

$$H_{\text{at}, \vec{R}} \psi_n(\vec{r} - \vec{R}) = E_n \psi_n(\vec{r} - \vec{R}); \quad H_{\text{at}, \vec{R}} = \frac{\vec{p}^2}{2m} + v(\vec{r} - \vec{R})$$

Der Index n steht dabei für einen vollen Satz von Quantenzahlen $n = (\tilde{n}, l, m, \sigma)$ des atomaren Problems, das als gelöst vorausgesetzt wird (Atomphysik).

Der volle Hamilton-Operator für ein Elektron im Festkörper lässt sich nun darstellen als:

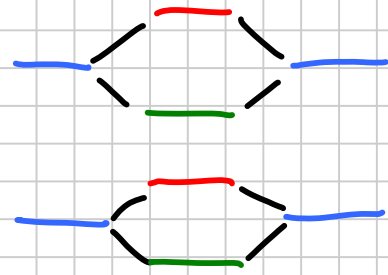
$$H = \frac{\vec{p}^2}{2m} + \sum_{\vec{R}} v(\vec{r} - \vec{R}) = H_{\text{at}, \vec{R}} + \Delta V_{\vec{R}}(\vec{r})$$

$$\Delta V_{\vec{R}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{R}' \neq \vec{R}} v(\vec{r} - \vec{R}')$$

Der Einfluss der „anderen“ Atome ($\vec{R}' \neq \vec{R}$) soll also

⑨ als Störung betrachtet werden.

Grundidee: bringt man zwei identische Atome zusammen, spaltet jedes der Niveaus in je einen bindenden und einen antibindenden Zustand auf. Analog



erwartet man für N Atome je N Niveaus, die im thermodynamischen Limes Energiebänder bilden.

Zur Konstruktion eines Ansatzes für die Wellenfunktion nehmen wir zunächst an, dass die atomaren Wellenfunktionen so schnell abfallen, dass sie in dem Bereich mit $\Delta V_{\vec{R}}(\vec{r}) \neq 0$ schon verschwinden:

$$H \psi_n(\vec{r} - \vec{R}) = H_{at, \vec{R}} \psi_n(\vec{r} - \vec{R}) + \underbrace{\Delta V_{\vec{R}}(\vec{r})}_{\approx 0} \psi_n(\vec{r} - \vec{R}) \approx E_n \psi_n(\vec{r} - \vec{R})$$

Dann lassen sich Bloch-Zustände konstruieren:

$$\psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \psi_n(\vec{r} - \vec{R}) \quad (*)$$

Diese erfüllen Periodizitätsbedingung und SG:

$$\psi_{n\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \psi_{n\vec{k}}(\vec{r}); \quad H \psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) \approx E_n \psi_{n\vec{k}}(\vec{r})$$

Man erhält im atomaren Limes also dispersionslose Bänder, was für innere Rumpf-Zustände eine brauchbare Näherung ist.

Eine bessere Näherung erhält man mit dem Ansatz
 (*) durch das Ritzsche Variationsprinzip:

$$E_n(\vec{k}) \approx \frac{\langle \Psi_{n\vec{k}} | H | \Psi_{n\vec{k}} \rangle}{\langle \Psi_{n\vec{k}} | \Psi_{n\vec{k}} \rangle}$$

Wichtig: die Wellenfunktionen sind nicht orthonormiert:

$$\begin{aligned} \langle \Psi_{n\vec{k}} | \Psi_{n'\vec{k}} \rangle &= \frac{1}{N} \sum_{\vec{R}_1, \vec{R}_2} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_1 - \vec{R}_2)} \int d^3r \Psi_n^*(\vec{r} - \vec{R}_1) \Psi_{n'}(\vec{r} - \vec{R}_2) \\ &= \sum_{\vec{R}} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}} \int d^3r \Psi_n^*(\vec{r} - \vec{R}) \Psi_{n'}(\vec{r}) \\ &= \delta_{nn'} + \sum_{\vec{R} \neq \vec{0}} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}} \alpha_{nn'}(\vec{R}) \end{aligned}$$

mit dem direkten Überlapp $\alpha_{nn'}(\vec{R}) = \int d^3r \Psi_n^*(\vec{r} - \vec{R}) \Psi_{n'}(\vec{r})$.

Es verbleibt die Berechnung des Matrixelements im Zähler:

$$\begin{aligned} \langle \Psi_{n\vec{k}} | H | \Psi_{n\vec{k}} \rangle &= E_n \langle \Psi_{n\vec{k}} | \Psi_{n\vec{k}} \rangle \\ &+ \frac{1}{N} \sum_{\vec{R}_1, \vec{R}_2} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_1 - \vec{R}_2)} \int d^3r \Psi_n^*(\vec{r} - \vec{R}_2) \sum_{\vec{R}_3 \neq \vec{R}_1} v(\vec{r} - \vec{R}_3) \Psi_n(\vec{r} - \vec{R}_1) \end{aligned}$$

Im Integranden steht ein Produkt von drei Funktionen, die jeweils (mehr oder weniger) um ein Zentrum \vec{R}_i

(93) lokalisiert sind. Falls alle Positionen paarweise

verschieden sind, sind daher für alle \vec{r} mindestens je 2 Faktoren klein:

1) $\vec{R}_1 \neq \vec{R}_2 \neq \vec{R}_3 \neq \vec{R}_1$ Dreizentren-Integral, Beitrag $\int d^3r \psi_n^*(\vec{r}-\vec{R}_2) v(\vec{r}-\vec{R}_3) \psi_n(\vec{r}-\vec{R}_1) \approx 0$ vernachlässigbar

2) $\vec{R}_1 = \vec{R}_2 \neq \vec{R}_3$: Erwartungswert des Beitrags

$$\beta := \frac{1}{N} \sum_{\vec{R}_1} \int d^3r \psi_n^*(\vec{r}-\vec{R}_1) \Delta V_{\vec{R}_1}(\vec{r}) \psi_n(\vec{r}-\vec{R}_1) = \int d^3r \psi_n^*(\vec{r}) \Delta V_0(\vec{r}) \psi_n(\vec{r})$$

aller anderen Atome zum Potential am ausgewählten Gitterplatz, den man o.B.d.A. zu $\vec{0}$ wählen kann.

3) $\vec{R}_2 = \vec{R}_3 \neq \vec{R}_1$ Dann gilt

$$\begin{aligned} & \frac{1}{N} \sum_{\vec{R}_1 \neq \vec{R}_2} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_1 - \vec{R}_2)} \int d^3r \psi_n^*(\vec{r}-\vec{R}_2) v(\vec{r}-\vec{R}_2) \psi_n(\vec{r}-\vec{R}_1) \\ &= \sum_{\vec{R} \neq \vec{0}} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}} \underbrace{\int d^3r \psi_n^*(\vec{r}-\vec{R}) v(\vec{r}-\vec{R}) \psi_n(\vec{r})}_{=: \lambda_n(\vec{R})} \end{aligned}$$

Insgesamt erhalten wir für die Bandstruktur in Tight-Binding-Näherung (wobei die \vec{R} -Summen oft auf

nächste und ggf. übernächste Nachbarn beschränkt

(94) werden):

$$E_n(\vec{k}) = E_n + \frac{\beta_n + \sum_{\vec{R} \neq \vec{0}} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}} \lambda_n(\vec{R})}{1 + \sum_{\vec{R} \neq \vec{0}} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}} \alpha_{nn}(\vec{R})}$$