
Einführung in die Theoretische Festkörperphysik

WS 2009/10



Harald Jeschke
Institut für Theoretische Physik, Goethe-Universität Frankfurt

Quellen und Danksagung

Dieses Skript folgt in weiten Teilen dem sehr guten Lehrbuch “Theoretische Festkörperphysik” von Gerd Czycholl. Einige Teile basieren auf dem Skript “Festkörpertheorie” von Claudius Gros, Universität Frankfurt. Auch das Skript “Theoretische Festkörperphysik I” von Erwin Müller-Hartmann hat stellenweise Verwendung gefunden. Schließlich ist auch die Literatur aus dem Abschnitt 1.2 in unterschiedlichem Maße eingeflossen.

Herzlicher Dank geht an meine Frau Myriam Medina für die Latex-Fassung meines handschriftlichen Manuskripts.

1. Einleitung

1.1 Worum geht es?

Inhalt der theoretischen Festkörperphysik ist es, die

- Struktur der Festkörper,
- die kondensierten Phasen sowie
- die elementaren Anregungen

zu verstehen und fortschrittliche Methoden zu ihrer Beschreibung zu entwickeln. Im Mittelpunkt stehen die elektronischen und thermodynamischen Eigenschaften von Festkörpern. In dieser Vorlesung wird die Betonung auf den theoretischen Konzepten liegen, welche eine Beschreibung von Festkörpern gestatten.

Es ist klar, dass Festkörper ebenso wie Atome und Moleküle nur im Rahmen der Quantentheorie verstanden werden können; diese ist für die Stabilität der Materie (endliche Grundzustandsenergie E_0 , thermodynamische Stabilität $E_0 \simeq N$) sowie für die (chemische) Bindung verantwortlich. Ein großer Unterschied zwischen Festkörper und Molekül liegt in der Zahl der Atome, die bei Molekülen von zwei bis hin zu Tausenden reicht, im makroskopischen Festkörper aber in der Größenordnung von 10^{23} liegt. Da es sich beim Festkörper um ein System aus sehr vielen Atomen handelt, ist er ein Musterbeispiel für ein System, auf das Methoden der Statistischen Physik angewandt werden können. Damit stellen wir fest, dass Festkörpertheorie nichts prinzipiell Neues ist, sondern eine Anwendung von Quantentheorie und statistischer Physik auf ein spezielles physikalisches Problem, d.h. einen speziellen Hamiltonoperator.

Hin und wieder können Eigenschaften kondensierter Materie auch mit klassischer Mechanik und Statistik behandelt werden. Über die Legitimität solcher Zugänge wird man sich im einzelnen Gedanken machen müssen.

Hamilton-Operator

Zunächst befindet man sich in der Festkörperphysik wie in der Atomphysik, aber anders als in der Kernphysik, in der glücklichen Lage, den Hamilton-Operator, der die Dynamik und die Statistik beschreibt, genau zu kennen. Von den vier bekannten elementaren Wechselwirkungen (schwache Wechselwirkung, starke Wechselwirkung, elektromagnetische Wechselwirkung und Gravitation) spielt für die Festkörperphysik (wie für Atom- und Molekülphysik) nur eine einzige eine Rolle: die elektromagnetische Wechselwirkung. Für diese kennen wir das entscheidende Potential genau: das Coulombpotential. Jeder Festkörper besteht aus Elektronen der Masse m und der Ladung $-e$ sowie aus Kernen der Massen M_k und der Ladungen $Z_k e$. Die Wechselwirkung zwischen den einzelnen Teilchen ist rein elektromagnetisch. Der überwiegende Teil dieser Wechselwirkung ist die Coulomb-Wechselwirkung.

$$H = \sum_i \frac{\vec{p}_i^2}{2m} + \sum_k \frac{\vec{P}_k^2}{2M_k} + e^2 \sum_{i < j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + e^2 \sum_{k < l} \frac{Z_k Z_l}{|\vec{R}_k - \vec{R}_l|} - e^2 \sum_{i,k} \frac{Z_k}{|\vec{r}_i - \vec{R}_k|} \quad (1.1)$$

Andere Anteile (relativistischen Ursprungs) können gelegentlich für gewisse Details von Bedeutung sein (Spin-Bahn-Wechselwirkung, bei schweren Kernen Massenformel).

Die einzigen nichttrivialen Parameter, die sich durch eine Skalentransformation nicht beseitigen lassen, sind die Kernladungszahlen Z_k und die Massenverhältnisse m/M_k . Tatsächlich hängen die Massen M_k , von einer meist kleinen Isotopiebreite abgesehen, nur von Z_k ab. Es ist faszinierend, dass so wenige Parameter das ganze Spektrum der Erscheinungsformen von Festkörpern überstreichen. Der Einfluss der Z_k ist wie bei den Atomen (siehe Abb. 1.1) bizarr. Aus den gleichen Gründen (Schaleneffekte) hängt nicht nur die Chemie, sondern auch die FK-Physik empfindlich von Z_k ab.

Obwohl wir mit Gl. (1.1) den vollständigen Hamiltonoperator des Festkörpers vorliegen haben, ist das Problem der Festkörperphysik schwierig und nicht allgemein lösbar. Der Grund liegt in der großen Teilchenzahl, weshalb auch statistische Physik erforderlich ist. Diese ist aber nur dann einfach, wenn es sich um wechselwirkungsfreie Teilchen handelt (wie fast immer in der Vorlesung Thermodynamik und Statistische Physik). Die Teilchen,

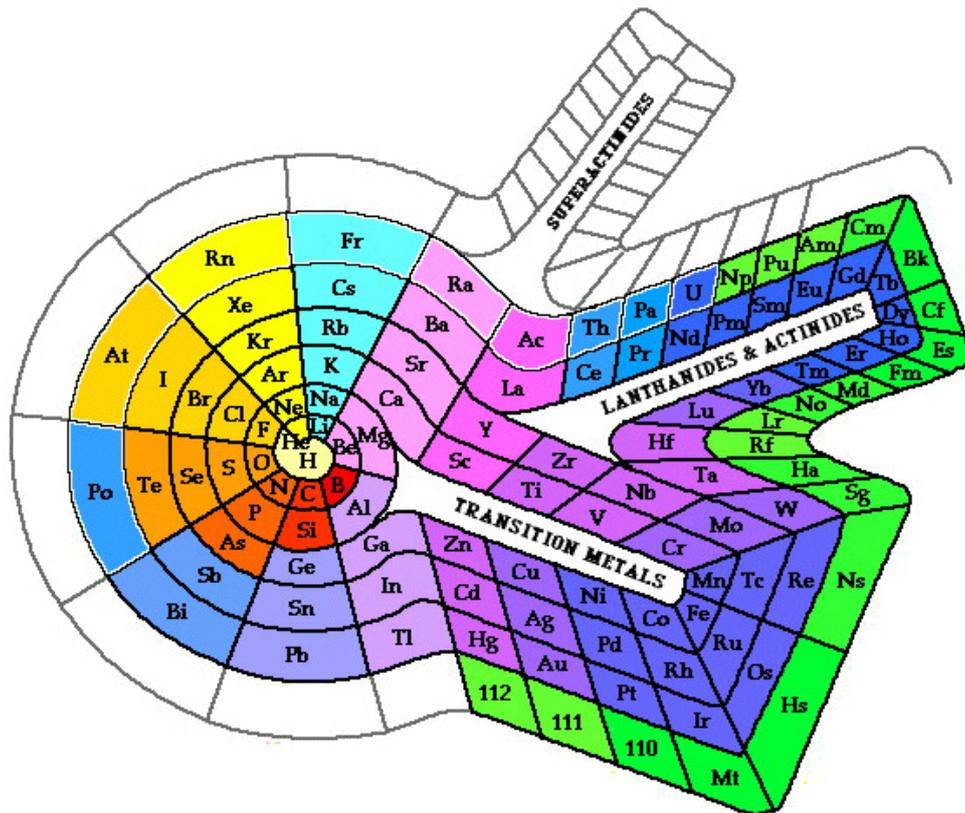


Abbildung 1.1: Spiraltabelle der Elemente (nach Theodor Benfey).

die den Festkörper bilden (Elektronen und Atomkerne) sind aber alles andere als wechselwirkungsfrei; sie wechselwirken über die langreichweitige Coulombwechselwirkung. Dadurch erscheint das Problem von 10^{23} wechselwirkenden Teilchen zunächst geradezu hoffnungslos.

Um hier weiterzukommen beschreitet man im wesentlichen zwei Wege. Zum einen werden neue Methoden und Näherungen im Rahmen der Quantentheorie entwickelt. Zum anderen sind Abstraktion und Modellbildung wichtig: Je nach Fragestellung werden nur Teilaspekte des allgemeinen Festkörper-Problems in Betracht gezogen, von denen man durch physikalische Überlegungen annimmt, dass sie die richtigen Beiträge zu einem Effekt oder Phänomen enthalten. Mathematisch bedeutet das, dass Vereinfachungen und Näherungen im allgemeinen Festkörper-Hamiltonoperator vorgenommen werden mit dem Ziel, einen geeigneten effektiven Hamiltonian zu erhalten, den man behandeln, vielleicht sogar lösen kann. Ein wichtiges Konzept ist dabei die Vereinfachung des Hamiltonoperators in der Weise, dass gewisse Elementaranregungen formal als wechselwirkungsfreie Quasiteilchen (mit Fermi- oder Bose-Charakter) dargestellt werden

können. Am Beispiel von Phononen ist die Vorgehensweise wie folgt: Man separiert Gitter- und Elektronenanteile im allgemeinen Hamiltonoperator und führt eine harmonische Näherung für den Gitteranteil durch, d.h. eine Entwicklung bis zur 2. Ordnung um die Gleichgewichtspositionen; man erhält einen effektiven Hamiltonoperator, der gekoppelte harmonische Oszillatoren beschreibt; dieser kann durch Hauptachsentransformation diagonalisiert werden. Anschließend führt man Oszillator-Auf- und Absteigeoperatoren ein und erhält einen Hamiltonoperator für wechselwirkungsfreie (Quasi-)Bosonen, die Phononen heißen. Den Phononenhamiltonoperator kann man mit Quantenstatistik behandeln und verstehen. Weitere Beispiele für Quasiteilchenbeschreibungen sind: Magnonen zur Beschreibung von Spinwellen, Polaronen (zusammengesetzt aus Elektronen und Gitterpolarisation), Exzitonen (gebundene Elektron-Loch-Paare), Polartonen, Plasmonen, usw. Im Konzept der wechselwirkungsfreien Elektronen werden auch die Elektronen zu fermionischen Quasiteilchen, wobei man die starken Wechselwirkungen in effektive Parameter eines wechselwirkungsfreien Einteilchenmodells steckt.

Phänomene

Die unzähligen Möglichkeiten, die Elemente des Periodensystems zu kombinieren, ist nur eine Erklärung für die Vielfalt der in der Festkörperphysik vorkommenden Phänomene. Diese Reichhaltigkeit ist schon sehr erstaunlich und ist ein Teil der Gründe für die Bedeutung und der Faszination dieses Faches. Einige (wenige) Beispiele:

- Kristallisation
- Halbleiter: Transistoren, integrierte Schaltkreise.
- Halbleiter: Anderson Lokalisierung der Elektronen durch Unordnung.
- Supraleitung: Meissner Effekt, Josephson Effekt, magnetische Flussschläuche, Hoch-Temperatur-Supraleitung.
- Spektroskopie: Atomphysik, Kurzzeitspektroskopie, Nicht-lineare Optik (optische Schalter), Magnetooptik.
- Transport: elektrische und Wärme-Leitfähigkeit, Leitwertquantisierung in mesoskopischen Systemen.
- Quanten-Hall-Effekt: ganzzahlig (Unordnung) und fraktionell (Coulomb-Abstoßung), Quantisierung des magnetischen Flusses.

- Magnetismus: Anti- und Ferromagnete (Isolatoren/Metalle), Riesemagnetowiderstand.
- Bose-Einstein Kondensation: ^3He , ultrakalte Gase.

Es ist klar, dass in dieser Vorlesung nur die Grundlagen erarbeitet werden. Diese Grundlagen sollten jedoch im Prinzip ausreichen, um sich gegebenenfalls in weitere Gebiete der Festkörperphysik einarbeiten zu können.

1.2 Literatur

- G. Czycholl, *“Theoretische Festkörperphysik”*, Springer 2008.
- N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, *“Solid State Physics”*, Holt-Aunders, 1976.
- U. Rössler, *“Solid State Theory”*, Springer 2004.
- H. Ibach, H. Lüth, *“Festkörperphysik”*, Springer 2002.
- P. M. Chaikin and T. C. Lubensky, *“Principles of condensed matter physics”*, Cambridge Univ. Press 1995.
- W. A. Harrison, *“Solid State Theory”*, McGraw-Hill 1970.
- J. M. Ziman, *“Principles of the Theory of Solids”*, Cambridge Univ. Press 1979.
- P. W. Anderson, *“Basic Notions of Condensed Matter Physics”* (reprint), Perseus Press, 1997.
- J. Callaway, *“Quantum Theory of the Solid State”, Part A+B*, Academic Press 1974.
- C. Kittel, C. Y. Fong (Contributor), *“Quantum Theory of Solids”*, 2nd Revised Edition John Wiley 1987.

2. Struktur von Festkörpern

2.1 Kristallisation von Festkörpern

Bevor es einen Festkörper gibt, muss es zur Kristallbildung kommen. Bis auf einige Ausnahmen (Gläser, amorphe Substanzen, Polymere, Zufallslegierungen) sind **alle** Festkörper Kristalle, wenn auch zumeist mikroskopisch kleine. Z.B. sind alle Metalle, mit denen wir es im Alltag zu tun haben, aus Kristalliten aufgebaut. Es ist eine Erfahrungstatsache, dass der kristalline Zustand der thermodynamisch stabilste ist. Bei vielen der genannten ungeordneten Systeme gibt es auch zumindest eine Nahordnung; allerdings ist, zum Beispiel durch plötzliches Erstarren aus der Schmelze, die Ausbildung der Fernordnung unterblieben. Beim Glaszustand handelt es sich in der Regel nicht um ein absolutes Minimum der potenziellen Energie, sondern um ein relatives Minimum, aus dem das System bei niedriger Temperatur wegen einer Potentialbarriere nicht heraus kann. Es ist also ein metastabiler und nicht der thermodynamisch stabilste Zustand.

In dieser Einführung ist eine Beschränkung auf den kristallinen Zustand sinnvoll, denn die Translationsvarianz erlaubt die Bestimmung vieler Eigenschaften von 10^{23} Teilchen (z.B. Normalschwingungen von Kristallen), während andererseits ein Molekül mit 1000 Atomen schon Probleme bereiten würde.

Die Kristallbildung setzt eine Lokalisierung der Kerne voraus, was für kleine Massenverhältnisse m/M_k gesichert scheint. Für $m \simeq M_k$ würde kondensierte Materie sehr wahrscheinlich keine feste räumliche Struktur annehmen. Eine einheitliche Begründung der Tendenz zur Kristallbildung ist nicht bekannt. Sie erfordert die Lösung der Schrödinger-Gleichung für $\sim 10^{23}$ wechselwirkende Teilchen, aus denen typischerweise makroskopische Objekte aufgebaut sind. Dies ist ein äußerst schwieriges Problem. Für "kleine" Systeme ($\sim 10^3$ Teilchen) sind Computersimulationen möglich (Molekulardynamik).

Wir untersuchen hier nicht das Problem der Kristallisation, welche wir als gegeben voraussetzen. Vielmehr wenden wir uns den geometrischen Eigen-

schaften des idealen Kristalls zu.

2.2 Kristallsystem, Kristallgitter und Kristallstruktur

Der ideale Kristall ist unendlich ausgedehnt, füllt also den gesamten Raum durch periodische Wiederholung desselben Motivs (oder Bauelements, d.h. gleiches Atom oder gleiche Atomgruppen). Periodizität bedeutet Translationsinvarianz. Man unterscheidet Kristall-System, Kristall-Gitter und Kristall-Struktur. Die Zahl der möglichen Kristall-Strukturen ist unendlich, zur Zeit sind etwa 400000 bekannt (eine enorme Vielfalt ist möglich durch binäre, ternäre, quaternäre usw. Verbindungen).

Ein **Kristall-Gitter** besteht aus Gitterpunkten im Raum, beschrieben durch Angabe des Ortsvektors zu diesen Punkten. In Dimension \mathbf{d} sind die Gittervektoren als Linearkombination von \mathbf{d} linear unabhängigen Basisvektoren darstellbar:

$$\vec{\mathbf{R}}_{\vec{\mathbf{n}}} = \sum_{i=1}^{\mathbf{d}} n_i \vec{\mathbf{a}}_i \quad \text{mit} \quad \vec{\mathbf{n}} = (n_1, n_2, \dots, n_{\mathbf{d}}), \quad n_i \in \mathbb{Z}. \quad (2.1)$$

Die Basisvektoren $\vec{\mathbf{a}}_j$ spannen die **Einheitszelle** auf (sie müssen nicht in rechtem Winkel zueinander stehen). Das Volumen der Einheitszelle ist

$$\begin{aligned} \text{für } \mathbf{d} = 2 & \quad V_{\text{ez}} = |\vec{\mathbf{a}}_1 \times \vec{\mathbf{a}}_2|, \\ \text{für } \mathbf{d} = 3 & \quad V_{\text{ez}} = |\vec{\mathbf{a}}_1 \cdot (\vec{\mathbf{a}}_2 \times \vec{\mathbf{a}}_3)|. \end{aligned} \quad (2.2)$$

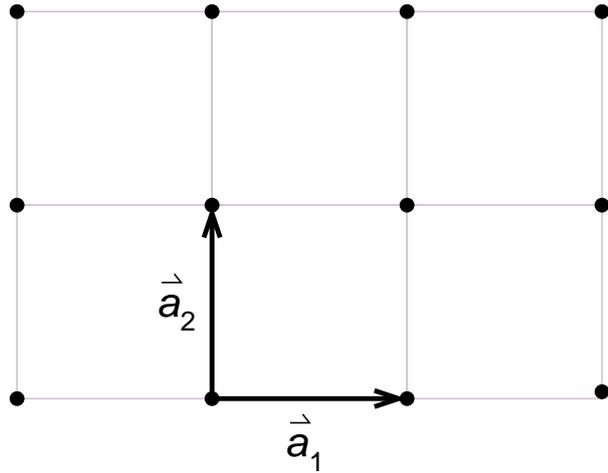
In anderer Schreibweise kann man das Volumen in $\mathbf{d} = 3$ auch so berechnen:

$$V = |\det(\vec{\mathbf{a}}_1 \vec{\mathbf{a}}_2 \vec{\mathbf{a}}_3)|. \quad (2.3)$$

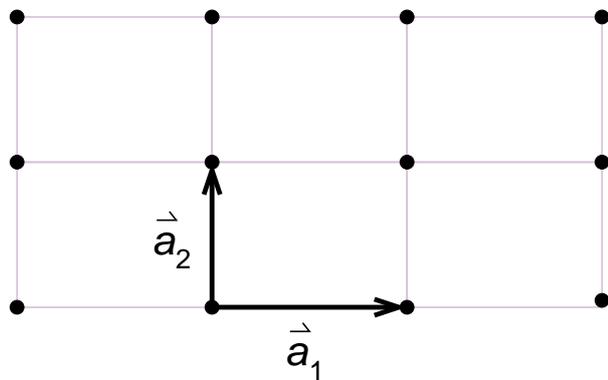
Die **primitive Einheitszelle** ist die kleinste Einheitszelle, mit der der Raum gefüllt werden kann. In $\mathbf{d} = 2$ funktioniert das z.B. nicht mit gleichseitigen Fünfecken; es geht mit Quadraten, Rechtecken, Parallelogrammen und regelmäßigen Sechsecken. Man kann mathematisch beweisen, dass es für $\mathbf{d} = 2$ und $\mathbf{d} = 3$ nur Kristall-Gitter mit zwei-, drei-, vier- oder sechszähliger Drehsymmetrie (Rotationssymmetrie) geben kann. Eine Drehachse heißt \mathbf{n} -zählig, wenn das Gitter bei Rotation in Schritten von $2\pi/\mathbf{n}$ um diese Achse in sich übergeführt wird. Gemäß dieser Symmetrie unterscheidet man verschiedene **Kristallsysteme**.

Für $\mathbf{d} = 2$ gibt es vier Kristallsysteme:

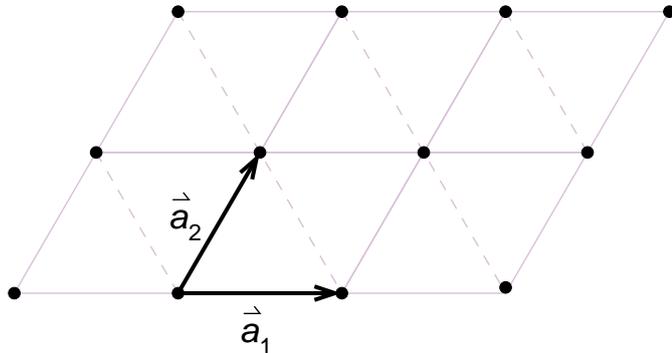
1) Das quadratische System mit $\mathbf{a}_1 = \mathbf{a}_2$, $\alpha_1 = 90^\circ$. Die Einheitszelle besteht aus Quadraten, hat eine vierzählige Drehsymmetrie, Spiegelsymmetrie an zwei Achsen und Inversionssymmetrie (Punkt-Spiegelung am Inversionszentrum).



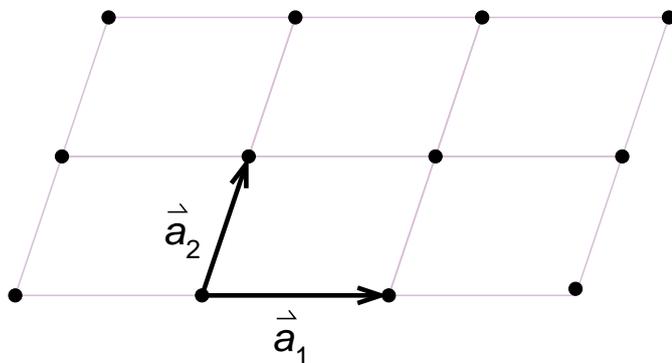
2) Das rechteckige System mit $\mathbf{a}_1 \neq \mathbf{a}_2$, $\alpha_1 = 90^\circ$. Die Einheitszelle besteht aus Rechtecken, und das Gitter hat Spiegelsymmetrie an zwei Achsen sowie Inversionssymmetrie.



3) Das hexagonale System (Dreiecksgitter) mit $\mathbf{a}_1 = \mathbf{a}_2$, $\alpha_1 = 60^\circ$. Die Einheitszellen sind Rauten, das Gitter hat eine sechszählige Drehsymmetrie, Spiegelsymmetrie bezüglich drei Achsen und Inversionssymmetrie.



4) Das schiefwinklige System mit $\mathbf{a}_1 \neq \mathbf{a}_2$, $\alpha_1 \neq 90^\circ$. Die Einheitszellen sind Parallelogramme, und es gibt nur die Inversionssymmetrie.



Zu jedem Kristall-System gehören eventuell mehrere **Kristall-Gitter** oder **Bravais-Gitter**.

Bravais-Gitter

Das Bravais-Gitter bezeichnet das Periodizitätsgitter \mathbf{R} , an dessen Punkten Kopien von elementaren Bausteinen (bestehend aus Atomen, Molekülen, ...) angehängt sind. Dabei hat die Menge \mathbf{R} folgende Eigenschaft ((a) und (b) sind äquivalent):

(a) \mathbf{R} ist eine (unendliche) Menge von diskreten Punkten mit einer Anordnung und Orientierung, die exakt genauso erscheint, unabhängig davon, von welchem Punkt aus man sie betrachtet.

(b) \mathbf{R} enthält genau die Punkte

$$\vec{\mathbf{R}} = n_1 \vec{\mathbf{a}}_1 + n_2 \vec{\mathbf{a}}_2 + n_3 \vec{\mathbf{a}}_3, \quad n_1, n_2, n_3 \in \mathbb{Z} \quad (2.4)$$

und $\vec{\mathbf{a}}_1, \vec{\mathbf{a}}_2, \vec{\mathbf{a}}_3$ sind linear unabhängige Vektoren.

Die Vektoren $\vec{\mathbf{a}}_1, \vec{\mathbf{a}}_2, \vec{\mathbf{a}}_3$ wie in (b) sind nicht eindeutig bestimmt. Jeder Satz $\vec{\mathbf{a}}_1, \vec{\mathbf{a}}_2, \vec{\mathbf{a}}_3$, der das Bravais-Gitter nach (b) erzeugt oder aufspannt, konstituiert sogenannte **primitive Vektoren** (Translationen). Das von den primitiven Gittervektoren aufgespannte Parallelepipid heißt **Elementarzelle** des Gitters. Ebenso wie primitive Gittervektoren nicht eindeutig bestimmt sind, so ist eine Elementarzelle nicht eindeutig.

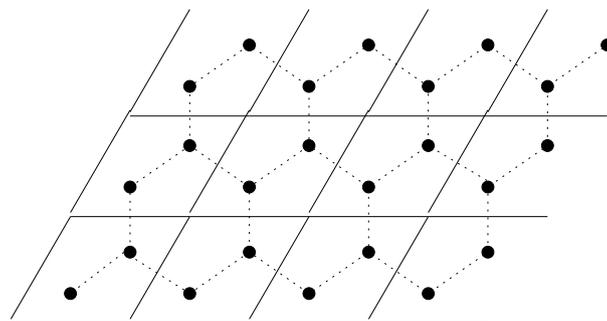
Bemerkungen

- Die Menge aller Translationen, unter denen ein Kristall invariant ist, bildet eine Vektorgruppe, die Translationsgruppe des Kristalls.
- Sind $\vec{\mathbf{a}}_1, \vec{\mathbf{a}}_2, \vec{\mathbf{a}}_3$ primitiv, so sind die

$$\vec{\mathbf{a}}'_i = \sum_j m_{ij} \vec{\mathbf{a}}_j, \quad (2.5)$$

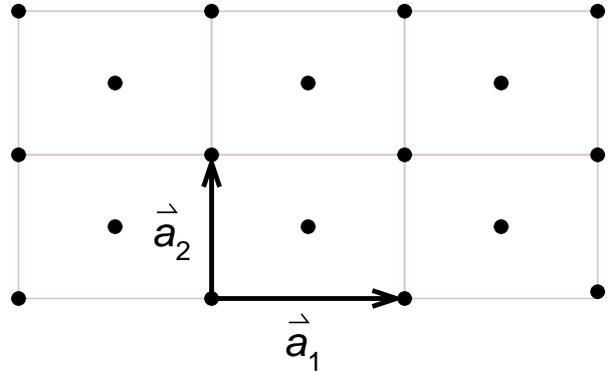
primitiv genau dann, wenn $m_{ij} \in \mathbb{Z}$ und $\det(m_{ij}) = \pm 1$. (Zum Beweis benutzt man die Kramer'sche Regel).

Beispiel: Liegt mit dem Bienenwabengitter ein Bravaisgitter vor?



Nein, aber ein Bravaisgitter mit zweiatomiger Basis: $\vec{a}_1 = (1, 0)$ und $\vec{a}_2 = (1/2, \sqrt{3}/2)$.

In zwei Dimensionen gibt es nun neben dem einfachen rechtswinkligen Gitter auch noch das zentriert-rechtwinklige Gitter, bei dem sich noch zusätzlich im Zentrum jedes Rechtecks ein Gitterpunkt befindet. Zwar erscheint es als spezielles Schiefwinkliges Gitter, aber weil es alle Symmetrieeigenschaften des rechtwinkligen Systems hat, wird es als *eigenes Bravais-Gitter innerhalb des rechteckigen Kristallsystems* aufgefasst.



Unterschied Kristallsystem / Bravaisgitter

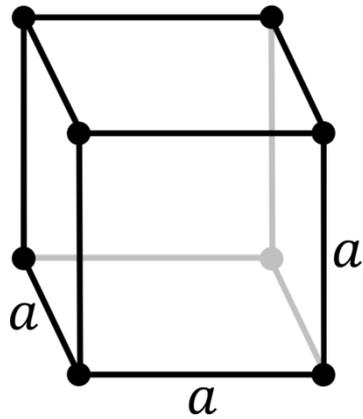
Eine beliebige Symmetrieeoperation eines Bravaisgitters kann zusammengesetzt werden aus einer Translation $T_{\vec{R}}$ um einen Gittervektor \vec{R} und eine Symmetrieeoperation, die mindestens einen Gitterpunkt unverändert lässt. Also hat die volle Symmetriegruppe des Bravaisgitters nur folgende Operationen:

- 1) Translationen um einen Gittervektor des Bravaisgitters
- 1) Operationen, die einen Punkt des Gitters invariant lassen
- 1) Operationen, die durch sukzessive Anwendung von Operationen des Typs 1) und 2), zusammengefasst werden können.

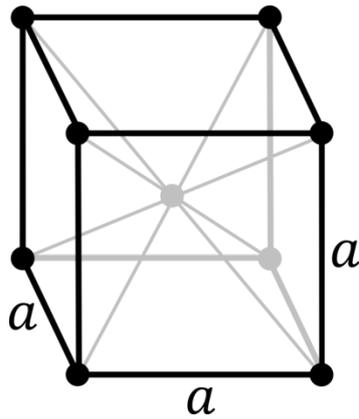
In einer allgemeinen Kristallstruktur können Symmetrieeoperationen hinzukommen, die nicht zu 1) bis 3) gehören, und zwar Schraubenachsen und Gleitebenen.

Für $d = 3$ gibt es 7 Kristall-Systeme und 14 Bravais-Gitter:

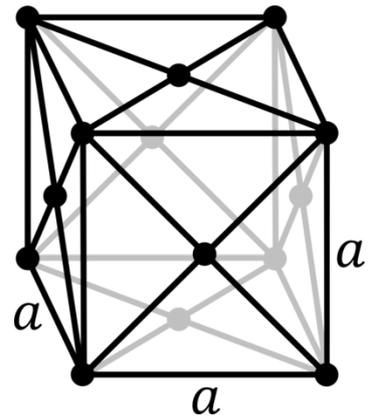
- 1) Das **kubische** System mit einem Würfel als (konventioneller) Einheitszelle, d.h. $\mathbf{a}_1 = \mathbf{a}_2 = \mathbf{a}_3 = \mathbf{a}$, $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = 90^\circ$ und drei zugehörigen Bravaisgittern.



einfach kubisch (sc)

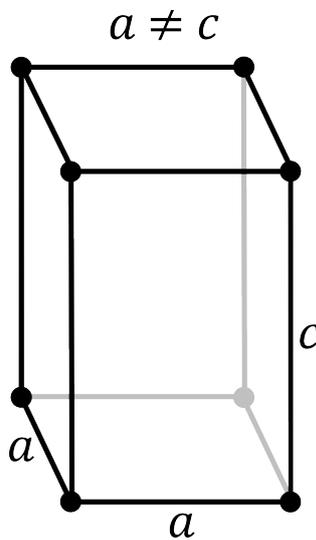


kubisch raumzentriert (bcc)

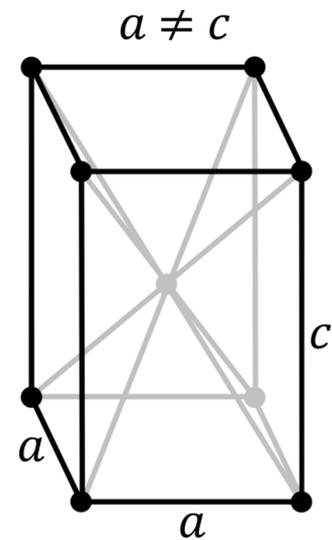


kubisch flächenzentriert (fcc)

2) Das **tetragonale** System mit einem Quader mit quadratischer Grundfläche als Einheitszelle, d.h. $a_1 = a_2 \neq a_3$, $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = 90^\circ$ und zwei Bravaisgittern.

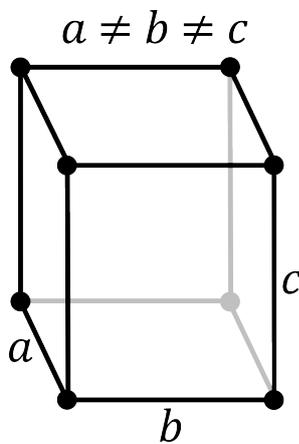


einfach tetragonal

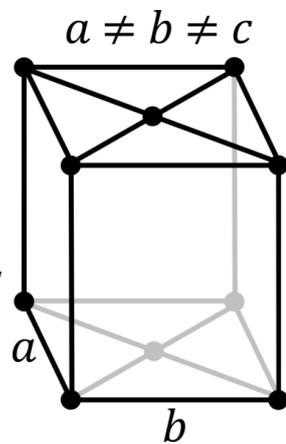


tetragonal raumzentriert

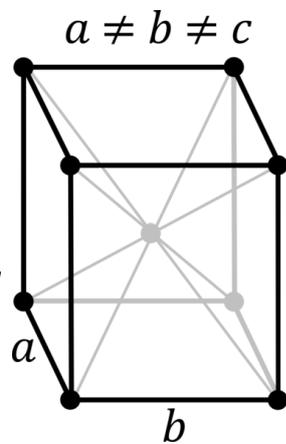
3) Das **orthorhombische** System mit einem beliebigen Quader als Einheitszelle, d.h. $a_1 \neq a_2 \neq a_3$, $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = 90^\circ$ und vier Bravaisgittern.



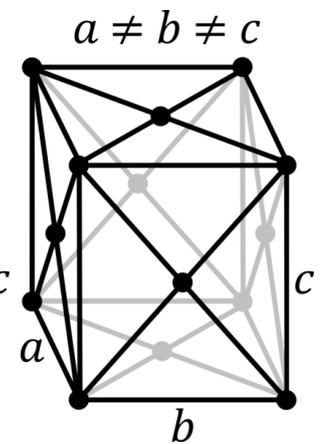
einfach orthorhombisch



orthorhombisch basiszentriert

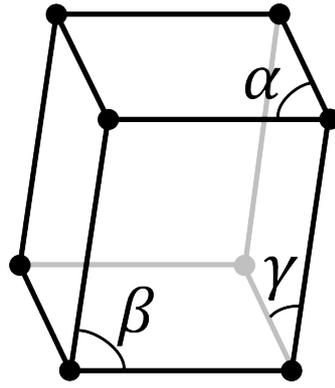


orthorhombisch raumzentriert

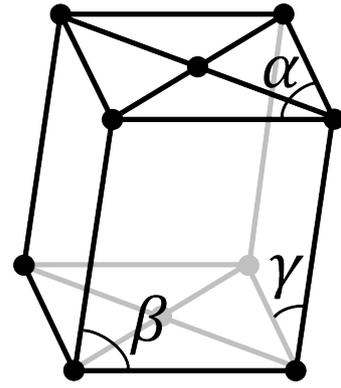


orthorhombisch flächenzentriert

4) Das **monokline** System mit einem Parallelepiped mit rechteckiger Grundfläche als Einheitszelle: $a_1 \neq a_2 \neq a_3$, $\alpha_1 = \alpha_3 = 90^\circ \neq \alpha_2$ und zwei Bravaisgittern.

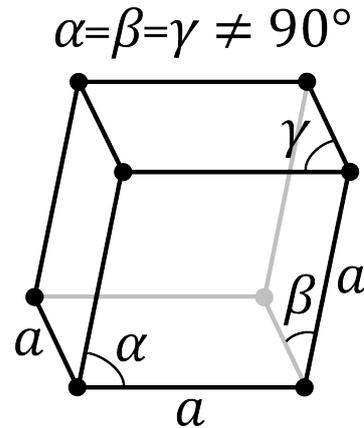


einfach monoklin

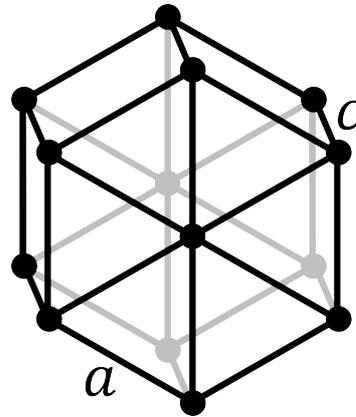


monoklin basiszentriert

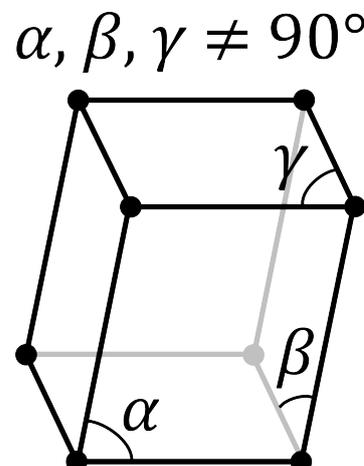
5) Das **rhomboedrische** System mit einem Rhomboeder als Einheitszelle (die Seitenflächen sind gleichseitige Rauten) d.h. $a_1 = a_2 = a_3$, $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 \neq 90^\circ$ und nur einen Bravaisgitter.



6) Das **hexagonale** System mit einem Parallelepiped aus gleichseitigen Rauten und 4 Rechtecken als Einheitszelle. d.h. $a_1 = a_2 \neq a_3$, $\alpha_1 = \alpha_2 = 90^\circ$, $\alpha_3 = 120^\circ$ und nur einen Bravaisgitter.



7) Das **trikline** System mit beliebigem Parallelepiped als Einheitszelle, d.h. $a_1 \neq a_2 \neq a_3$, $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3 \neq 90^\circ$ und nur einen Bravaisgitter.



Punktgruppe und Raumgruppe

Zusätzlich zur Translationsinvarianz haben die Gitter noch **Punktsymmetrien** d.h. es gibt bestimmte diskrete Operationen, die das Gitter unter Festhaltung eines Punktes (des Ursprungs) in sich überführen, z.B. Rotationen um bestimmte Achsen und diskrete Winkel, Spiegelungen an Ebenen, Inversion (d.h. Transformationen $(x, y, z) \rightarrow (-x, -y, -z)$). Diese Operationen bilden mathematisch eine Gruppe bezüglich ihrer Hintereinanderausführung, die sogenannte **Punktgruppe**. Die Gesamtheit aller Symmetrieoperationen des Gitters (d.h. Gitter-Translationen plus Punktgruppenoperationen einschließlich Kombinationen von beiden) bilden die sogenannte **Raumgruppe** (space group) des Gitters.

Je nachdem, ob man den vollständigen Kristall oder nur das Bravais-Gitter bezüglich der vollen Raumgruppe oder der eingeschränkten Punktgruppe untersucht, ergeben sich verschiedene Klassifikationen (angegeben ist jeweils die Zahl in drei Dimensionen, mit Zahl in zwei Dimensionen in Klammern):

	Bravais-Gitter (mit kugelsymmetrischer Basis)	Kristall-Struktur (mit Basis beliebiger Symmetrie)
Punkt-Gruppe	Kristallsysteme 7 (4)	Kristallklassen 32 (13)
Raum-Gruppe	Kristallgitter/Bravaisgitter 14 (5)	Raumgruppen 230 (17)

Die 230 Raumgruppen sind in den International Tables for Crystallography, Volume A Space Group Symmetry, Herausgeber Th. Hahn, Springer 2005 aufgeführt und charakterisieren die Symmetrieeigenschaften der Kristalle vollständig. Für die Angabe einer Kristallstruktur genügt dann die Angabe des internationalen Raumgruppensymbols bzw. der Raumgruppennummer und der Wyckoffposition, d.h. der fraktionalen Koordinaten in der Zelle.

Es würde zu weit führen, die Punktgruppen in Detail zu besprechen. Als ein Beispiel betrachten wir die Punktgruppe für das kubische System. Die folgenden Operationen führen einen Würfel und damit auch ein kubisches Gitter in sich über: Drehungen um $90^\circ = \frac{2\pi}{4}$ um 3 vierzählige Achsen (durch die Seitenmitten des Würfels), Drehungen um $120^\circ = \frac{2\pi}{3}$ um 4 dreizählige Drehachsen (Raumdiagonalen) und Drehungen um $180^\circ = \pi$ um 6 zweizählige Achsen (um die Diagonalen durch zwei gegenüberliegende Kantenmitten), und diese 24 Operationen bilden gerade die sogenannte

Oktaedergruppe O . Zusätzlich gibt es noch die Inversion (Punktspiegelung am Ursprung), sodaß die kubische Symmetriegruppe O_h (Oktaedergruppe plus Inversion) 48 Elemente enthält.

Die Symmetriegruppen der Kristallsysteme in $d = 3$ sind in Schoenflies-Notation:

triklin	S_2
monoklin	C_{2h}
orthorhombisch	D_{2h}
tetragonal	D_{4h}
rhomboedrisch	D_{3d}
hexagonal	D_{6h}
kubisch	O_h

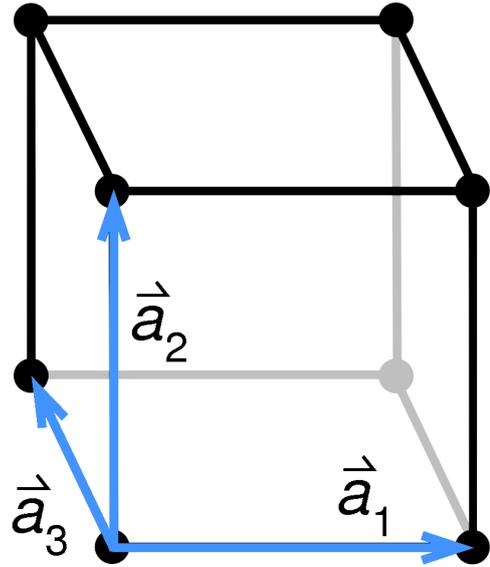
Dabei geben die Symbole die Klassifikation nach Drehachsen bzw. Hauptspiegelebenen an: S_j j -zählige Drehinversionsachse, C_j j -zählige Drehachse ($j = 2, 3, 4, 6$), h bedeutet eine Spiegelebene senkrecht zur j -zählige Drehachse, D_j j zweizählige Drehachsen senkrecht zu einer j -zähligen Hauptdrehachse, O vier drei- und drei vierzählige Drehachsen wie im Oktaeder.

Primitive Einheitszelle und Wigner-Seitz-Zelle

In einigen der Bravaisgitter existieren in der charakteristischen Einheitszelle noch zusätzliche Gitterpunkte, die zentriert sind entweder räumlich im Mittelpunkt der Zelle (raumzentriert) oder in den Mittelpunkten der 6 Oberflächen der Zelle (flächenzentriert) oder in den Mittelpunkten der beiden Grundflächen (basiszentriert). Die **primitive**, d.h. kleinstmögliche **Einheitszelle** oder **Elementarzelle** ist dann nicht mehr die für das System und seine Symmetrie charakteristische **konventionelle Einheitszelle**.

Am Beispiel der drei kubischen Gitter sind primitive und konventionelle Einheitszellen folgendermaßen:

1) Einfach-kubisches Gitter: Jeder Gitterpunkt hat 6 nächste Nachbargitterplätze (die **Koordinationszahl**, d.h. die Anzahl der nächsten Nachbarn eines Bravaisgitters zu einem vorgegebenen Punkt, ist 6). Die sinnvollste primitive Einheitszelle entspricht der konventionellen Einheitszelle und ist damit ein Würfel der Kantenlänge \mathbf{a} . Aufgespannt wird die primitive Einheitszelle von Verbindungsvektoren zu nächsten Nachbar-Gitterpunkten; im kartesischen Koordinatensystem

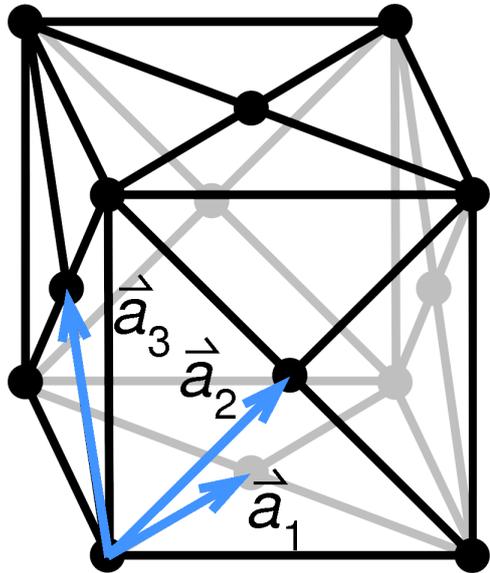


$$\vec{\mathbf{a}}_1 = \mathbf{a} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \vec{\mathbf{a}}_2 = \mathbf{a} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \vec{\mathbf{a}}_3 = \mathbf{a} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

Das Volumen der primitiven Einheitszelle ist

$$V_{\text{pEZ}} = |\vec{\mathbf{a}}_1 \cdot (\vec{\mathbf{a}}_2 \times \vec{\mathbf{a}}_3)| = \left| \det \begin{pmatrix} \mathbf{a} & 0 & 0 \\ 0 & \mathbf{a} & 0 \\ 0 & 0 & \mathbf{a} \end{pmatrix} \right| = \mathbf{a}^3$$

2) Kubisch-flächenzentriertes Gitter: Eine mögliche primitive Einheitszelle wird wieder durch Verbindungsvektoren zu nächsten Nachbarn aufgespannt; zu jedem Gitterpunkt gibt es 12 nächste Nachbarn.



Mögliche $\vec{\mathbf{a}}_i$ sind:

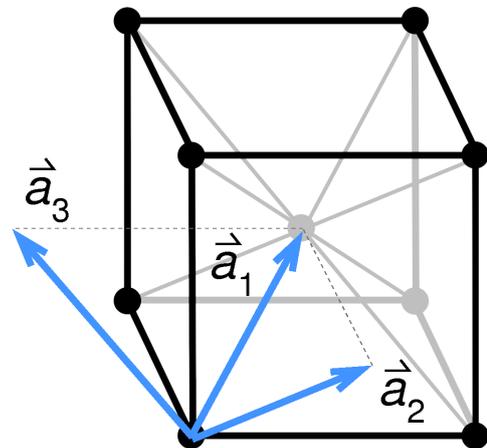
$$\vec{\mathbf{a}}_1 = \frac{\mathbf{a}}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \vec{\mathbf{a}}_2 = \frac{\mathbf{a}}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad \vec{\mathbf{a}}_3 = \frac{\mathbf{a}}{2} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix}$$

Die Form der primitiven Einheitszelle ist rhomboedrisch. Volumen der primitiven Einheitszelle:

$$V_{\text{pEZ}} = |\vec{\mathbf{a}}_1 \cdot (\vec{\mathbf{a}}_2 \times \vec{\mathbf{a}}_3)| = \frac{\mathbf{a}^3}{8} \left| \det \begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 1 \end{pmatrix} \right| = \frac{\mathbf{a}^3}{4}$$

Die Tatsache, daß die primitive Einheitszelle nur $\frac{1}{4}$ des Volumens der konventionellen Einheitszelle (dem Würfel mit Kantenlänge \mathbf{a}) hat, hängt damit zusammen, dass es effektiv 4 Gitterpunkte pro konventioneller Einheitszelle gibt; die acht Eckpunkte des Würfels gehören zu je acht, die sechs Flächenmittelpunkte zu je zwei konventionellen Einheitszellen; damit liegen $8 \cdot \frac{1}{8} + 6 \cdot \frac{1}{2} = 4$ Gitterpunkte in jeder konventionellen Einheitszelle.

3) Kubisch-raumzentriertes Gitter: In diesem Gitter gibt es 8 nächste Nachbarn, und zwar die Eckpunkte des einen Gitterpunkt umgebenden Würfels mit Kantenlänge \mathbf{a} . Wieder eignen sich Verbindungsvektoren zu nächsten Nachbarn zum aufspannen der primitiven Einheitszelle, z.B.



$$\vec{\mathbf{a}}_1 = \frac{\mathbf{a}}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad \vec{\mathbf{a}}_2 = \frac{\mathbf{a}}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad \vec{\mathbf{a}}_3 = \frac{\mathbf{a}}{2} \begin{pmatrix} -1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix}$$

$$V_{\text{pEZ}} = |\vec{\mathbf{a}}_1 \cdot (\vec{\mathbf{a}}_2 \times \vec{\mathbf{a}}_3)| = \frac{\mathbf{a}^3}{8} \left| \det \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 1 & -1 & 1 \\ -1 & 1 & 1 \end{pmatrix} \right| = \frac{\mathbf{a}^3}{2}$$

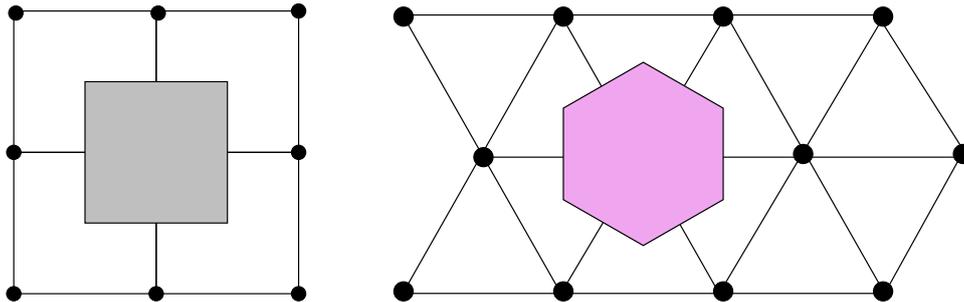
Das bedeutet wieder, dass es zwei Gitterpunkte pro Einheitszelle gibt, den zentralen Punkt und jeden Eckpunkt zu $\frac{1}{8}$.

Wir wollen nun den Begriff der Elementarzelle weiterfassen und auch allgemeinere Geometrien als Parallelepipede zulassen. Einzige Bedingung ist: durch wiederholte Anwendungen von Gittertranslationen muss der gesamte Raum überlappungsfrei ausgefüllt werden.

Wigner-Seitz-Zelle

Es gibt eine ausgezeichnete Form der Elementarzelle (unabhängig von Basisvektoren), die **Wigner-Seitz-Zelle**. Als Mittelpunkt der Wigner-Seitz-Zelle wählen wir einen Gitterpunkt (des Bravaisgitters). Zur Zelle gehören alle Punkte, die näher an dem Mittelpunkt liegen als an irgendeinem anderen. Offenbar kann die Zelle dadurch konstruiert werden, dass zur Verbindungslinie des Mittelpunktes zu jedem anderen Punkt die mittelsenkrechte Ebene konstruiert wird. Diese paarweise parallelen Ebenen schneiden die Wigner-Seitz-Zelle aus. Offenbar spielen nur die näheren Nachbarn bei dieser Konstruktion eine Rolle. In zwei Dimensionen erfolgt die Abgrenzung durch bis zu 3 Geradenpaare (s. Dreiecksgitter), in drei Dimensionen von bis zu 7 Ebenenpaaren. Nur für einfach-kubische Gitter sind die Wigner-Seitz-Zellen wieder kubisch, im Allgemeinen ergeben sich kompliziertere Formen. Der Vorteil der Wigner-Seitz-Zelle liegt darin, dass sie maximale Gittersymmetrie zeigt.

Beispiele: Quadratgitter, Dreiecksgitter



Trotz ihrer verschiedenen Form ist das Volumen der Wigner-Seitz-Zelle gleich dem der primitiven Einheitszelle.

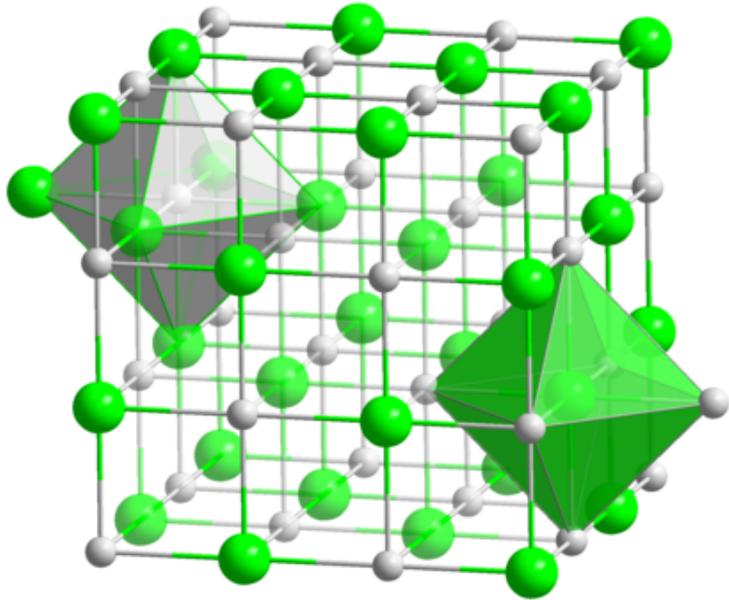
Kristall-Strukturen

Nach der Diskussion von Gittertypen und Elementarzellen fehlt jetzt noch die Anordnung der Atome in der Elementarzelle; diese zusätzliche Angabe ist erforderlich zur Festlegung der **Kristall-Struktur**. Neben dem Gittertyp müssen wir die sogenannte **Basis** angeben. Im allgemeinen gibt es in einer realen Kristall-Struktur mehrere Atome pro primitiver Einheitszelle. Die Angabe der Basis bedeutet die Angabe der Atompositionen innerhalb der Einheitszelle:

$$\vec{R}_{n\mu} = \vec{R}_n + \vec{R}_\mu \quad (2.6)$$

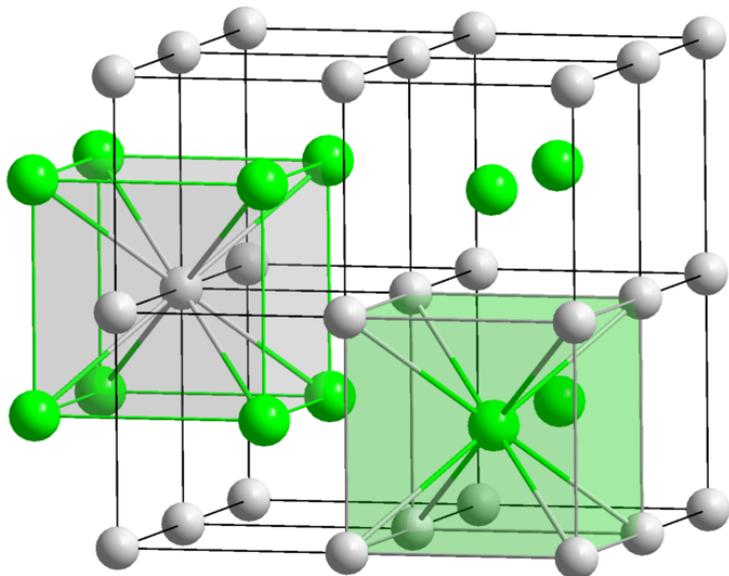
mit Gittervektor \vec{R}_n und Position des μ -ten Atoms der Basis \vec{R}_μ .
Beispiele für wichtige Kristall-Strukturen sind:

1) Die Natriumchlorid-Struktur: Diese Kristallstruktur besteht aus einem kubisch-flächenzentrierten Gitter mit einer zweiatomigen Basis; ein Atom (z.B. Na) am Punkt $(0,0,0)$ und das andere Atom (z.B. Cl) bei $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ (bezüglich der konventionellen Einheitszelle). Beispiele außer NaCl: AgBr, KCl, PbS



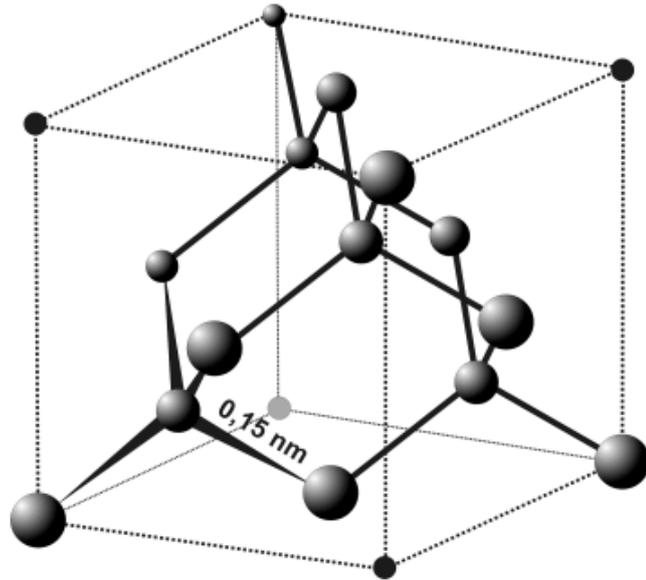
Quelle: wikipedia

2) Die Cäsiumchlorid-Struktur: Diese Kristallstruktur besteht aus einem einfach-kubischen Gitter mit einer zweiatomigen Basis; einem Atom (z.B. Cs) bei $(0,0,0)$ und einem Atom (z.B. Cl) bei $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$. Beispiele außer CsCl: TlBr, CuZn, AgMg



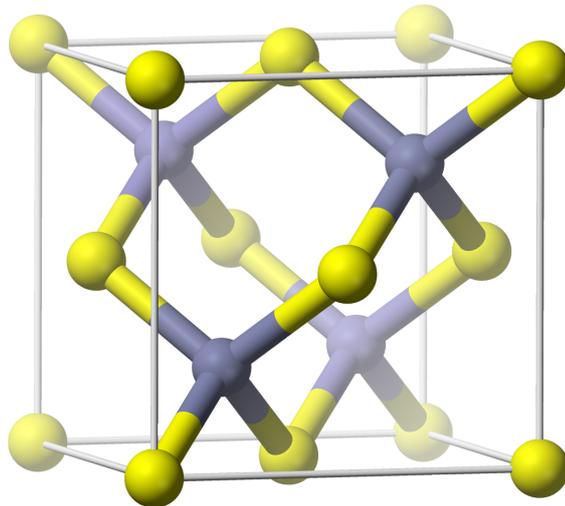
Quelle: wikipedia

3) Diamantstruktur: Diese Struktur hat ein kubisch-flächenzentriertes Gitter und eine zweiatomige Basis aus identischen Atomen (Z.B. C) bei $(0,0,0)$ und das andere Atom (z.B. Cl) bei $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ (bezüglich der konventionellen Einheitszelle). Jedes Atom hat 4 nächste und 12 übernächste Nachbarn; die nächsten Nachbarn bilden einen Tetraeder. Beispiele außer C: Si, Ge



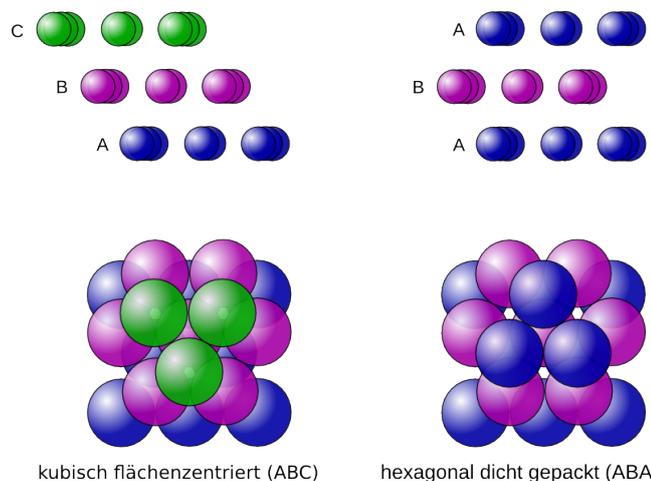
Quelle: wikipedia

4) Zinkblendestruktur: Alles wie bei Diamant, nur unterscheiden sich die Atome der Basis, z.B. Zn bei $(0,0,0)$ und S bei $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ Beispiele außer ZnS: GaAs, ZnSe, CdS.



Quelle: wikipedia

5) Die hexagonal dichteste Kugelpackung (hcp): Diese Kristallstruktur besteht aus einem hexagonalen Gitter mit einer Basis aus zwei identischen Atomen bei $(0,0,0)$ und $(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2})$ bezüglich der Einheitszelle des hexagonalen Gitters. Beispiele: Mg, Zn, Cd



Quelle: wikipedia

2.3 Das reziproke Gitter

Zu einem vorgegebenen Bravais-Gitter \mathbf{R} wollen wir das sogenannte **reziproke Gitter** \mathbf{R}^* definieren. Verschiedene Anwendungen führen zu diesem Begriff, so z.B.

- Fouriertransformation von gitterperiodischen Funktionen
- Studium der “Überreste der Impulserhaltung” im diskreten Gitter (es gibt keine kontinuierliche Translationsinvarianz!)
- Beugung (von Röntgenstrahlen, Neutronen usw.) an Kristallen

Definition

das reziproke Gitter besteht aus genau den Vektoren $\vec{\mathbf{G}}$, für die

$$e^{i\vec{\mathbf{G}} \cdot \vec{\mathbf{R}}} = 1, \quad \text{mit } \vec{\mathbf{R}} \text{ beliebig } \in \text{Bravais-Gitter } \mathbf{R} \quad (2.7)$$

Äquivalent hierzu ist die Forderung

$$\vec{\mathbf{G}} \cdot \vec{\mathbf{a}}_i = 2\pi p_i, \quad p_i \in \mathbb{Z} \quad (2.8)$$

wobei $\vec{\mathbf{a}}_1, \vec{\mathbf{a}}_2, \vec{\mathbf{a}}_3$ primitive Einheitsvektoren von \mathbf{R} sind, d.h. Basisvektoren des **direkten Gitters**.

Die letzte Beziehung ist zu

$$\vec{\mathbf{G}} = \sum_i p_i \vec{\mathbf{b}}_i \quad (2.9)$$

äquivalent, mit Vektoren

$$\vec{\mathbf{b}}_i = \frac{\pi}{V_{\text{pEZ}}} \varepsilon_{ijk} \vec{\mathbf{a}}_j \times \vec{\mathbf{a}}_k \quad \text{mit } V_{\text{pEZ}} = |\vec{\mathbf{a}}_1 \cdot (\vec{\mathbf{a}}_2 \times \vec{\mathbf{a}}_3)|. \quad (2.10)$$

oder ausgeschrieben

$$\vec{\mathbf{b}}_1 = \frac{2\pi}{V_{\text{pEZ}}} \vec{\mathbf{a}}_2 \times \vec{\mathbf{a}}_3, \quad \vec{\mathbf{b}}_2 = \frac{2\pi}{V_{\text{pEZ}}} \vec{\mathbf{a}}_3 \times \vec{\mathbf{a}}_1, \quad \vec{\mathbf{b}}_3 = \frac{2\pi}{V_{\text{pEZ}}} \vec{\mathbf{a}}_1 \times \vec{\mathbf{a}}_2. \quad (2.11)$$

Für zweidimensionale Gitter gilt dieselbe Definition mit $\vec{\mathbf{a}}_3 = (0, 0, 1)^T$. Die Basisvektoren von direktem und reziprokem Gitter erfüllen die Orthogonalitätsrelation

$$\vec{\mathbf{a}}_i \cdot \vec{\mathbf{b}}_j = 2\pi \delta_{ij}. \quad (2.12)$$

Bemerkung: Offenbar ist das reziproke Gitter selbst ein Bravais-Gitter. Das Reziproke des reziproken Gitters ist natürlich das Ausgangsgitter: $\mathbf{R}^{**} = \mathbf{R}$.

Sind die Winkel zwischen den $\vec{\mathbf{a}}_i$ gleich 90° (orthorhombisch, tetragonal, kubisch), d.h. $\vec{\mathbf{a}}_i = a_i \vec{\mathbf{e}}_i$, dann gilt einfach $\vec{\mathbf{b}}_i = \frac{2\pi}{a_i} \vec{\mathbf{e}}_i$.

Das Skalarprodukt eines beliebigen Gittervektors $\vec{\mathbf{R}}_{\vec{\mathbf{n}}}$ mit einem beliebigen reziproken Gittervektor ist dann immer ein ganzzahligen Vielfaches von 2π :

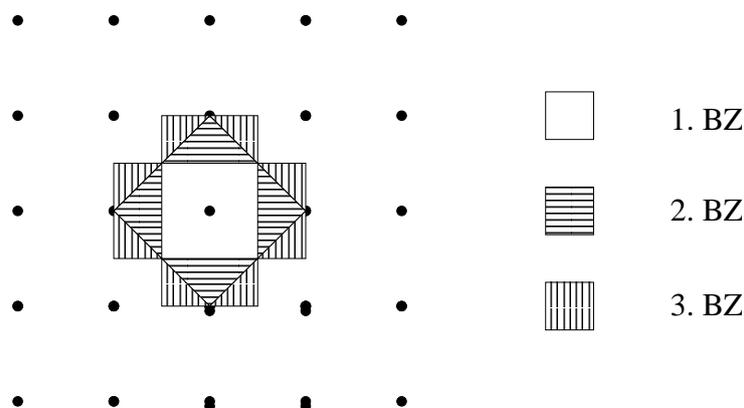
$$\vec{\mathbf{R}}_{\vec{\mathbf{n}}} \cdot \vec{\mathbf{G}} = \sum_{i=1}^3 n_i \vec{\mathbf{a}}_i \cdot \sum_{j=1}^3 p_j \vec{\mathbf{b}}_j = 2\pi \sum_{i=1}^3 n_i p_i. \quad (2.13)$$

Brillouin-Zonen

Wir definieren die 1. Brillouin-Zone eines Kristalls als die Wigner-Seitz-Zelle des *reziproken Raumes*. Genauer:

Punkte im reziproken Raum bezeichnen wir mit $\vec{\mathbf{k}}$, Punkte $\vec{\mathbf{k}}$ und $\vec{\mathbf{k}} + \vec{\mathbf{G}}$ nennen wir äquivalent.

1. **BZ** Gesamtheit aller nichtäquivalenten $\vec{\mathbf{k}}$, die näher bei $\vec{\mathbf{G}} = 0$ liegen als die zu ihnen äquivalenten. Die 1. BZ ist also die Wigner-Seitz Zelle des reziproken Gitters.
2. **BZ** Gesamtheit aller nichtäquivalenten $\vec{\mathbf{k}}$ geringsten Abstandes von $\vec{\mathbf{G}} = 0$, die nicht in der 1. BZ liegen.
3. **BZ** (etc.) analog.



Das Volumen der Brillouin-Zonen ist $(2\pi)^3/V_{\text{pEZ}}$, denn:

$$(\vec{\mathbf{a}}_1 \vec{\mathbf{a}}_2 \vec{\mathbf{a}}_3)^T (\vec{\mathbf{b}}_1 \vec{\mathbf{b}}_2 \vec{\mathbf{b}}_3) = 2\pi \mathbf{1} \quad \Rightarrow \quad \det(\vec{\mathbf{a}}_1 \vec{\mathbf{a}}_2 \vec{\mathbf{a}}_3) \cdot \det(\vec{\mathbf{b}}_1 \vec{\mathbf{b}}_2 \vec{\mathbf{b}}_3) = (2\pi)^3.$$

(2.14)

Netzebenen

Durch die reziproken Gittervektoren werden Familien von parallelen Gitterebenen (Netzebenen) eindeutig beschrieben. Jeder reziproke Gittervektor steht nämlich senkrecht auf einer Familie von Gitterebenen des direkten Bravaisgitters. Eine Gitterebene eines Bravaisgitters wird aufgespannt durch drei nichtkollineare (nicht auf einer Geraden liegende) Gitterpunkte. Eine Familie von Gitterebenen ist die Gesamtheit der zueinander parallelen Gitterebenen. Denn wir zeigen im folgenden, dass zu einer vorgegebenen Familie paralleler Gitterebenen

$$\vec{G} = \frac{2\pi}{d}\vec{n} \quad (2.15)$$

einen reziproken Gittervektor beschreibt, wenn \vec{n} der Normaleneinheitsvektor auf der Familie von Gitterebenen und d der Abstand benachbarter Gitterebenen ist. Dann gilt nämlich für zwei Gittervektoren \vec{R}_1, \vec{R}_2 zu Gitterpunkten aus der gleichen Ebene:

$$\vec{G} \cdot (\vec{R}_1 - \vec{R}_2) = 0, \quad (2.16)$$

da $\vec{n} \perp (\vec{R}_1 - \vec{R}_2)$. Sind aber \vec{R}_1, \vec{R}_2 Gittervektoren zu Punkten aus verschiedenen Ebenen der gleichen Familie, die den Abstand ld haben, dann gilt

$$\vec{n} \cdot (\vec{R}_1 - \vec{R}_2) = ld \quad (2.17)$$

(die Projektion von $(\vec{R}_1 - \vec{R}_2)$ auf \vec{n} hat die Länge ld), und damit (nach Erweitern durch $2\pi/d$)

$$\vec{G} \cdot (\vec{R}_1 - \vec{R}_2) = 2\pi l \quad (2.18)$$

Da auch der Ursprung in jeder Familie paralleler Gitterebenen enthalten ist, gilt somit für jeden Gittervektor \vec{R}

$$\vec{G} \cdot \vec{R} = 2\pi l \quad (2.19)$$

mit ganzzahligen l , womit gezeigt ist, dass das \vec{G} aus Gl. (2.15) tatsächlich ein reziproker Gittervektor ist. Dies ist auch bereits der kürzeste reziproke Gittervektor mit dieser Eigenschaft, denn wenn es einen kürzeren \vec{G} in

derselben Richtung \vec{n} gäbe, dann ergäbe sich für \vec{R}_1, \vec{R}_2 aus benachbarten Ebenen der Familie $|\vec{G} \cdot (\vec{R}_1 - \vec{R}_2)| < 2\pi$, d.h. es gäbe Gittervektoren, für die das Skalarprodukt mit \vec{G} kein ganzzahliges Vielfaches von 2π ist, im Widerspruch zur Annahme, dass \vec{G} ein reziproker Gittervektor ist. Umgekehrt gibt es zu jedem reziproken Gittervektor \vec{G} eine Gitterebene und damit auch eine Familie von Gitterebenen, zu denen \vec{G} orthogonal ist, denn sei z.B.

$$\vec{G} = n\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3 \quad (2.20)$$

mit ganzzahligen Tripel (hkl) . Dann ist \vec{G} offenbar orthogonal z.B. zu den linear unabhängigen Gittervektoren

$$\vec{R}_1 = k\vec{a}_1 - h\vec{a}_2, \quad \vec{R}_2 = l\vec{a}_1 - h\vec{a}_3. \quad (2.21)$$

Durch \vec{R}_1, \vec{R}_2 wird dann eine Gitterebene aufgespannt und durch Verschieben in Endpunkte verschiedener Gittervektoren eine Familie paralleler Gitterebenen bestimmt, auf denen \vec{G} orthogonal ist. Somit bestimmen die reziproken Gittervektoren also eindeutig eine Familie von zueinander parallelen Ebenen des direkten Gitters. Es ist üblich, Gitterebenen durch Angabe der sogenannten **Millerschen Indizes** (nkl) zu klassifizieren; dies bedeutet gerade, dass $\vec{G} = n\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3$ der kürzeste zu den Gitterebenen orthogonale reziproke Gittervektor ist. Der Abstand benachbarter Gitterebenen ist dann

$$d = \frac{2\pi}{|\vec{G}|}. \quad (2.22)$$

Periodische Funktionen

Viele Größen oder Funktionen, die für kristalline Festkörper wichtig sind, wie zum Beispiel das Potential $V(\vec{r})$ und die Elektronendichte $\rho(\vec{r})$ haben die Translationsinvarianz des Gitters, d.h. sie erfüllen

$$f(\vec{r}) = f(\vec{r} + \vec{R}) \quad (2.23)$$

für jeden Gittervektor \vec{R} des Bravaisgitters \mathbf{R} . Damit ist die Kenntnis der Funktion innerhalb einer einzigen Elementarzelle (oder innerhalb der Wigner-Seitz-Zelle) ausreichend, um sie schon auf dem ganzen Raum zu kennen. Solche Funktionen lassen sich bekanntlich als Fourierreihe darstellen:

$$f(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} f_{\vec{G}} e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}} \quad (2.24)$$

mit diskreten Fourierkoeffizienten

$$f_{\vec{G}} = \frac{1}{V_{\text{pEZ}}} \int_{\text{pEZ}} d^3\mathbf{r} f(\vec{r}) e^{-i\vec{G}\cdot\vec{r}} \quad (2.25)$$

wobei V_{pEZ} das Volumen der primitiven Einheitszelle darstellt. Aus der Bedingung (2.23) folgt wegen

$$f(\vec{r} + \vec{R}) = \sum_{\vec{G}} f_{\vec{G}} e^{i\vec{G}\cdot(\vec{r}+\vec{R})} = \sum_{\vec{G}} f_{\vec{G}} e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} e^{i\vec{G}\cdot\vec{R}} \stackrel{!}{=} f(\vec{r})$$

die Beziehung

$$e^{i\vec{G}\cdot\vec{R}} = 1 \Rightarrow \vec{G} \cdot \vec{R} = 2\pi n, \quad n \in \mathbb{Z} \quad (2.26)$$

für alle Gittervektoren \vec{R} ; also läuft die Summe (2.24) gerade über die reziproken Gittervektoren $\vec{G} \in \mathbb{R}^*$. Das Funktionensystem $\left\{ \frac{1}{\sqrt{V_{\text{pEZ}}}} e^{i\vec{G}\cdot\vec{R}} \right\}$ bildet eine Basis auf dem Raum der quadratintegriblen Funktionen auf der Einheitszelle des realen Gitters, falls \vec{G} alle Punkte des reziproken Gitters \mathbb{R}^* durchläuft; diese Basis ist periodisch bezüglich der Gittervektoren \vec{R} des realen Gitters. Es gelten folgende Orthonormalitätsrelationen:

$$\frac{1}{V_{\text{pEZ}}} \int_{\text{pEZ}} d^3\mathbf{r} e^{i(\vec{G}-\vec{G}')\cdot\vec{r}} = \delta_{\vec{G},\vec{G}'} \quad (2.27)$$

$$\sum_{\vec{G}} e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} = V_{\text{pEZ}} \sum_{\vec{R}} \delta(\vec{r} - \vec{R}) \quad (2.28)$$

Zum Beweis stellen wir \vec{r} , \vec{G} bezüglich der Basisvektoren der primitiven Einheitszellen von realem und reziprokem Gitter dar:

$$\begin{aligned} \vec{r} &= \sum_{i=1}^3 x_i \vec{a}_i \quad \text{mit } 0 \leq x_i \leq 1 \text{ da } \vec{r} \in \text{pEZ} \\ \vec{G} &= \sum_{j=1}^3 h_j \vec{b}_j \quad \text{mit } h_j \in \mathbb{Z}, \end{aligned} \quad (2.29)$$

und damit

$$\vec{G} \cdot \vec{r} = \sum_{i,j=1}^3 x_i h_j \vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = \sum_{i,j=1}^3 x_i h_j \delta_{ij} 2\pi = \sum_{j=1}^3 2\pi x_j h_j$$

und

$$\int_{\text{pEZ}} d^3\mathbf{r} f(\vec{\mathbf{r}}) = V_{\text{pEZ}} \int_0^1 dx_1 \int_0^1 dx_2 \int_0^1 dx_3 f\left(\sum_{i=1}^3 x_i \vec{\mathbf{a}}_i\right)$$

Bemerkung: Für diese Integralsubstitution in drei Dimensionen verwenden wir den **Transformationssatz**: Seien \mathbf{U}, \mathbf{V} offene Mengen auf \mathbb{R}^n und $\varphi : \mathbf{U} \rightarrow \mathbf{V}, (v_1, v_2, \dots, v_n) = \varphi(u_1, u_2, \dots, u_n)$ eine injektive differenzierbare Funktion mit stetigen partiellen Ableitungen mit Jakobimatrix $D\varphi(u_1, u_2, \dots, u_n) = \left(\frac{\partial v_i}{\partial u_j}\right)$, die für alle $\vec{\mathbf{x}} \in \mathbf{V}$ ungleich null ist. Dann gilt für reellwertige stetige Funktionen f , die auf $\varphi(\mathbf{U})$ definiert sind

$$\int_{\varphi(\mathbf{U})} d\vec{\mathbf{v}} f(\vec{\mathbf{v}}) = \int_{\mathbf{U}} d\vec{\mathbf{u}} f(\varphi(\vec{\mathbf{u}})) |\det(D\varphi)(\vec{\mathbf{u}})| \quad (2.30)$$

Hier haben wir

$$\vec{\mathbf{r}} = (\vec{\mathbf{a}}_1 \vec{\mathbf{a}}_2 \vec{\mathbf{a}}_3)^T \vec{\mathbf{x}} = \begin{pmatrix} \mathbf{a}_{11} & \mathbf{a}_{21} & \mathbf{a}_{31} \\ \mathbf{a}_{12} & \mathbf{a}_{22} & \mathbf{a}_{32} \\ \mathbf{a}_{13} & \mathbf{a}_{23} & \mathbf{a}_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathbf{a}_{11}x_1 & \mathbf{a}_{21}x_2 & \mathbf{a}_{31}x_3 \\ \mathbf{a}_{12}x_1 & \mathbf{a}_{22}x_2 & \mathbf{a}_{32}x_3 \\ \mathbf{a}_{13}x_1 & \mathbf{a}_{23}x_2 & \mathbf{a}_{33}x_3 \end{pmatrix}$$

$$\curvearrowright (D\varphi)(\vec{\mathbf{x}}) = (\vec{\mathbf{a}}_1 \vec{\mathbf{a}}_2 \vec{\mathbf{a}}_3)^T; |\det(D\varphi)(\vec{\mathbf{x}})| = V_{\text{pEZ}}$$

Damit finden wir

$$\frac{1}{V_{\text{pEZ}}} \int_{\text{pEZ}} d^3\mathbf{r} e^{i\vec{\mathbf{G}} \cdot \vec{\mathbf{r}}} = \prod_{j=1}^3 \int_0^1 dx_j e^{i2\pi x_j h_j} = \begin{cases} 0 & \text{wenn } h_j \neq 0 \\ 1 & \text{wenn alle } h_j = 0 \end{cases} \quad (2.31)$$

d.h. die Beziehung (2.27). Außerdem gilt für eine beliebige (also nicht notwendig gitterperiodische) Funktion $f(\vec{\mathbf{r}})$

$$\int d^3\mathbf{r} f(\vec{\mathbf{r}}) \sum_{\vec{\mathbf{G}} \in \mathbf{R}^*} e^{i\vec{\mathbf{G}} \cdot \vec{\mathbf{r}}} = \sum_{\vec{\mathbf{R}} \in \mathbf{R}} \sum_{\vec{\mathbf{G}}} \vec{\mathbf{G}} \int_{\text{pEZ}} d^3\mathbf{r}' f(\vec{\mathbf{R}} + \vec{\mathbf{r}}') e^{i\vec{\mathbf{G}} \cdot (\vec{\mathbf{R}} + \vec{\mathbf{r}}')} \quad (2.32)$$

wobei wir $\vec{\mathbf{r}} = \vec{\mathbf{R}} + \vec{\mathbf{r}}'$ ersetzt haben und $\vec{\mathbf{r}}'$ nur noch über eine einzelne Einheitszelle $\text{pEZ}_{\vec{\mathbf{R}}}$ bei $\vec{\mathbf{R}}$ läuft; damit wird das Integral aufgeteilt:

$$\int d^3\mathbf{r} = \sum_{\vec{\mathbf{R}} \in \mathbf{R}} \int_{\text{pEZ}_{\vec{\mathbf{R}}}} d^3\mathbf{r}'$$

Wir führen jetzt mit $\vec{g}^{\vec{R}}(\vec{r})$ diejenige gitterperiodische Funktion ein, die auf der Einheitszelle $\text{pEZ}_{\vec{R}}$ bei \vec{R} gerade mit der beliebigen Funktion $f(\vec{r})$ übereinstimmt; bei den $\vec{g}^{\vec{R}}(\vec{r})$ handelt es sich also um periodische Fortsetzungen der auf die Einheitszelle bei \vec{R} eingeschränkte Funktion $f(\vec{R} + \vec{r}')$. Diese Funktion lässt sich dann gemäß Gl. (2.24) und (2.25) als Fourierreihe schreiben:

$$\begin{aligned} \int d^3r f(\vec{r}) \sum_{\vec{G} \in \mathbb{R}^*} e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}} &= \sum_{\vec{R}} \sum_{\vec{G}} \int_{\text{pEZ}_{\vec{R}}} d^3r' \vec{g}^{\vec{R}}(\vec{r}') e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}} = V_{\text{pEZ}} \sum_{\vec{R}} \sum_{\vec{G}} \vec{g}_{-\vec{G}}^{\vec{R}} \\ &= V_{\text{pEZ}} \sum_{\vec{R}} \vec{g}^{\vec{R}}(\vec{r} = 0) = V_{\text{pEZ}} \sum_{\vec{R}} f(\vec{R}) = \int d^3r f(\vec{r}) V_{\text{pEZ}} \sum_{\vec{R}} \delta(\vec{r} - \vec{R}) \end{aligned} \quad (2.33)$$

Wegen der Beliebigkeit von $f(\vec{r})$ ist damit Gleichung (2.28) bewiesen.

Da das direkte Gitter wieder reziprokes Gitter des reziproken Gitters ist, können wir die Relationen (2.27) und (2.28) entsprechend für das reziproke Gitter formulieren:

$$\frac{V_{\text{pEZ}}}{(2\pi)^3} \int_{\text{1. BZ}} d^3k e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R} + \vec{R}')} = \delta_{\vec{R}, \vec{R}'} \quad (2.34)$$

$$\frac{V_{\text{pEZ}}}{(2\pi)^3} \sum_{\vec{R}'} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} = \sum_{\vec{G}} \delta(\vec{k} - \vec{G}) \quad (2.35)$$

Kristallstrukturanalyse mit Röntgenbeugung

Wenn freie Teilchen (z.B. Photonen), die als ebene Welle $e^{i\vec{k}\vec{r}}$ beschrieben werden können, auf einen Kristall einfallen, werden sie an einem gitterperiodischen Potential, das $V(\vec{r}) = V(\vec{r} + \vec{R})$ für alle Gittervektoren erfüllt, gestreut und gehen dabei in einen Zustand \vec{k}' über. Wie aus der Quantenmechanik bekannt muss für die Übergangswahrscheinlichkeit (z.B. in Bornscher Näherung, d.h. ohne Berücksichtigung von Mehrfachstreuung) das Matrixelement $\langle \vec{k} | V(\vec{r}) | \vec{k}' \rangle$ bestimmt werden; nach Fermis Goldener Regel ist die Streuung proportional zum Quadrat dieses Matrixelements.

Es berechnet sich wie folgt:

$$\begin{aligned}\langle \vec{k} | V(\vec{r}) | \vec{k}' \rangle &= \frac{1}{V} \int d^3r e^{-i\vec{k}'\vec{r}} V(\vec{r}) e^{i\vec{k}\vec{r}} = \frac{1}{V} \int d^3r \sum_{\vec{G}} V_{\vec{G}} e^{i(\vec{k} + \vec{G} - \vec{k}')\vec{r}} \\ &= \sum_{\vec{G}} V_{\vec{G}} \delta_{\vec{k}' - \vec{k}, \vec{G}}\end{aligned}\quad (2.36)$$

wobei Gl. (2.24) verwendet wurde. Für die Streuung an Kristallen besteht daher die Auswahlregel

$$\vec{k}' = \vec{k} + \vec{G} \quad (2.37)$$

mit einem reziproken Gittervektor \vec{G} . Der Wellenvektor von gestreutem und einfallendem Teilchen muss sich gerade um einen reziproken Gittervektor unterscheiden. Streumaxima werden also im Prinzip ein Bild des reziproken, nicht des direkten Gitters liefern. Speziell für elastische Streuung, d.h. $k^2 = k'^2$, führt dies zu der Bedingung

$$2\vec{k} \cdot \vec{G} + G^2 = 0 \quad (2.38)$$

Nach Gleichung (2.22) ist der Betrag von reziproken Vektoren immer als $|\vec{G}| = \frac{2\pi n}{d}$ mit Abstand d paralleler Gitterebenen darstellbar, auf denen \vec{G} orthogonal steht. Der Photonenwellenvektor ist durch $\vec{k} = \frac{2\pi}{\lambda}$ gegeben, wenn λ die Wellenlänge des Lichtes ist. Dann folgt:

$$\begin{aligned}\frac{8\pi^2 n}{d\lambda} \cos \alpha + \frac{4\pi^2 n^2}{d^2} &= 0 \quad \text{mit } \alpha = \sphericalangle(\vec{k}, \vec{G}) \\ \curvearrowright \quad -2d \cos \alpha &= n\lambda \\ \curvearrowright \quad 2d \sin \vartheta &= n\lambda\end{aligned}\quad (2.39)$$

wobei $-\cos \alpha \equiv -\cos(\frac{\pi}{2} + \vartheta) = \sin \vartheta$ verwendet wurde. Es ergibt sich also die **Braggsche Reflexionsbedingung**, wobei ϑ der Winkel zwischen einfallenden Strahl und Gitterebene ist, d.h. $\alpha = \frac{\pi}{2} + \vartheta$.

Die Form (2.36) des Matrixelements besagt auch, dass Streuexperimente nicht nur Aussagen über das Kristallgitter liefern (steckt in $\delta_{\vec{k}' - \vec{k}, \vec{G}}$), sondern auch über die Dichteverteilung der Kerne ($V_{\vec{G}}$), d.h. über die Kristallstruktur.

Photonen, Neutronen und Elektronen

Aus der Braggschen Reflexionsbedingung ist klar, dass $\frac{n\lambda}{2d} < 1$ sein muss, also $\lambda < 2d$, d.h. die Wellenlänge des gestreuten Teilchen muss kleiner als

der doppelte Netzebenenabstand sein. Die Materialien, die wir in der Regel betrachten, haben interatomare Abstände auf der Angströmskala und man kann sich dann überlegen, welche Energien die gestreuten Teilchen haben müssen und an welchen Potentialen sie streuen. Für Photonen gilt die Dispersionsrelation (Verknüpfung zwischen Energie und Wellenzahl $k = \frac{2\pi}{\lambda}$)

$$\varepsilon = \hbar\omega = \hbar ck = \frac{\hbar c}{\lambda} \quad (2.40)$$

Für sichtbares Licht gilt $\varepsilon \sim 1$ eV, $\lambda = 0.4-0.7 \cdot 10^4$ Å, sodass damit Struktur auf der Mikrometerskala ($1 \mu\text{m} = 10^{-6} \text{m} = 10^4$ Å) untersucht werden kann. Gestreut wird das Licht an Variationen der dielektrischen Konstante bzw. des Brechungsindex. Zur Untersuchung von Struktur auf der Angströmskala werden Photonen mit Energie von $\varepsilon \sim 10^4$ eV benötigt, und die Streuung erfolgt an Variationen der dielektrischen Konstante, die durch Variationen der Elektronendichte verursacht werden. Ein weiterer Aspekt ist die Eindringtiefe der Strahlung oder Teilchen, die darüber entscheidet, ob im Wesentlichen die Oberfläche oder das Volumen eines Festkörpers zur Streuung beitragen. Röntgenstrahlung mit $\varepsilon \sim 10^4$ eV kann bis zu 1 mm in das Material eindringen und liefert daher Volumeninformation.

Elektronen mit Masse m_e haben die Dispersionsrelation

$$\varepsilon = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e} = \frac{\hbar^2}{2m_e \lambda^2} \quad (2.41)$$

Eine Wellenlänge von $\lambda = 1$ Å entspricht einer kinetischen Energie von $\varepsilon \sim 100$ eV. die Elektronen streuen am elektrostatischen Potential, das oft groß ist. Daher tritt Mehrfachstreuung auf, es sei denn, die Proben sind sehr dünn ($\sim 1 \mu\text{m}$).

Neutronen mit Masse m_n haben eine ähnliche Dispersion

$$\varepsilon = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_n} = \frac{\hbar^2}{2m_n \lambda^2} \quad (2.42)$$

aber wesentlich größere Masse, sodass sich für $\lambda = 1$ Å die Energie $\varepsilon \sim 0.1$ eV gibt. Also haben thermische Neutronen (“auf Raumtemperatur”) die richtige Energie, um Strukturen auf der Angströmskala zu untersuchen. Die Streuung erfolgt an Atomkernen oder an Elektronenspins (da auch die Neutronen einen Spin tragen). Typische Anregungen in Festkörpersystemen sind von der Größenordnung von Bruchteilen von Elektronvolt. Das ist viel

weniger als die Energie von Röntgenstrahlen, aber von derselben Größenordnung wie die Energie von Neutronen. Da es schwierig ist, Änderungen von 0.1 eV in einem Photon von 10^4 eV aufzulösen, werden bei Röntgenstreuung alle gestreuten Photonen in einer gegebenen Richtung, unabhängig von ihrer Energie, gemessen; Röntgenstrahlen streuen also quasielastisch und messen den statischen Strukturfaktor $S(\vec{q})$. Bei Neutronen hingegen ist es leicht, Energieänderungen von 0.1 eV zu messen, und daher eignen sie sich gut, um dynamische Anregungen in Festkörpern zu untersuchen.

3. Separation von Gitter- und Elektronendynamik

3.1 Relative Größe der Beiträge zum Festkörperhamiltonoperator

In Kapitel 1, Gleichung (1.1) hatten wir bereits den allgemeinen Festkörper-Hamiltonoperator notiert; wenn wir die Terme einzeln berechnen, ist

$$H = T_e + T_K + V_{e-e} + V_{K-K} + V_{e-K} \quad (3.1)$$

mit kinetischen Energietermen T_e , T_K und Wechselwirkungspotentialen

$$V_{e-e} = \sum_{i < j} v_{e-e}(\vec{r}_i - \vec{r}_j), \quad V_{K-K} = \sum_{k < l} v_{K-K}(\vec{R}_k - \vec{R}_l), \quad V_{e-K} = \sum_{i,k} v_{e-K}(\vec{r}_i - \vec{R}_k). \quad (3.2)$$

In dieser allgemeinen Form kann Gleichung (3.1) auch die Situation beschreiben, dass die schweren Teilchen K nicht die nackten Atomkerne sind sondern Ionen, d.h. Kerne plus Elektronen der inneren, fest mit dem Kern verbundenen Schalen. Dann würden die Wechselwirkungspotentiale V_{e-K} , V_{K-K} nicht freie Coulombpotentiale, sondern abgeschirmte effektive Potentiale zwischen den Ionen bzw. zwischen positivem Ion und den Valenzelektronen (äußeren Elektronen) beschreiben. Bei Betrachtung der nackten Atomkerne sind aber die Potentiale v_{e-e} , v_{e-K} , v_{K-K} einfach die elementaren Coulombpotentiale aus Gleichung (1.1).

Es ist günstig, zu atomaren Einheiten überzugehen, wenn man nur die relative Größenordnung der Beiträge in Gl. (3.1) abschätzen möchte. Das bedeutet, dass Längen in Bohrschen Radien

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2} \approx 0.529 \text{ \AA}$$

und Energien in Einheiten von Hartree

$$E_0 = \frac{me^4}{\hbar^2} = \frac{e^2}{a_0} = 1 \text{ Ha} = 2 \text{ Ryd} \approx 27.2 \text{ eV}$$

(Ryd \equiv Rydberg) gemessen werden. Ortsvektoren werden durch die Ersetzung $\vec{r} = \mathbf{a}_0 \vec{\tilde{r}}$ zu dimensionslosen Vektoren $\vec{\tilde{r}}$, Ortsableitungen werden zu $\nabla_{\vec{r}} = \frac{\partial}{\partial \vec{r}} = \frac{1}{\mathbf{a}_0} \frac{\partial}{\partial \vec{\tilde{r}}}$, und damit gilt

$$\begin{aligned}
\frac{H}{E_0} &= -\frac{1}{2} \frac{\mathbf{a}_0 \hbar^2}{e^2 m} \sum_{i=1}^{N_e} \frac{1}{\mathbf{a}_0^2} \frac{\partial^2}{\partial \vec{\tilde{r}}_i^2} - \frac{1}{2} \frac{\mathbf{a}_0 \hbar^2}{e^2} \sum_{k=1}^{N_K} \frac{1}{\mathbf{a}_0^2 M_k} \frac{\partial^2}{\partial \vec{\tilde{R}}_k^2} \\
&+ \frac{\mathbf{a}_0}{e^2} e^2 \sum_{i < j} \frac{1}{\mathbf{a}_0 |\vec{\tilde{r}}_i - \vec{\tilde{r}}_j|} + \frac{\mathbf{a}_0}{e^2} e^2 \sum_{k < l} \frac{Z_k Z_l}{\mathbf{a}_0 |\vec{\tilde{R}}_k - \vec{\tilde{R}}_l|} - \frac{\mathbf{a}_0}{e^2} e^2 \sum_{i,k} \frac{Z_k}{\mathbf{a}_0 |\vec{\tilde{r}}_i - \vec{\tilde{R}}_k|} \\
&= -\frac{1}{2} \sum_i \frac{\partial^2}{\partial \vec{\tilde{r}}_i^2} - \frac{1}{2} \sum_k \frac{m}{M_k} \frac{\partial^2}{\partial \vec{\tilde{R}}_k^2} + \sum_{i < j} \frac{1}{|\vec{\tilde{r}}_i - \vec{\tilde{r}}_j|} + \sum_{k < l} \frac{Z_k Z_l}{|\vec{\tilde{R}}_k - \vec{\tilde{R}}_l|} - \sum_{i,k} \frac{Z_k}{|\vec{\tilde{r}}_i - \vec{\tilde{R}}_k|}
\end{aligned} \tag{3.3}$$

Der Hamiltonoperator hängt nur noch von Kernladungszahlen Z_n und Massenverhältnissen m/M_k ab. Insbesondere ist also die relative Größenordnung des Beitrags der kinetischen Energie der Atomkerne (oder auch der Ionen) genau um diesen Faktor m/M_k kleiner als die anderen Beiträge. Da m/M_k von der Größenordnung 10^{-4} – 10^{-5} ist, bietet sich eine Entwicklung nach diesem Parameter und damit nach der kinetischen Energie der Atome T_K an. In niedrigster Näherung wird man also die Kerne als unbeweglich ansehen können und somit Elektronen im starren Gitter betrachten und den Einfluss der Bewegung der Kerne (Ionen) nur störungstheoretisch berücksichtigen. Die Kleinheit des Parameters m/M_k ist also der entscheidende Grund dafür, dass man Gitter- und Elektronenbewegung in niedrigster Ordnung als voneinander entkoppelt betrachten, d.h. Gitterschwingungen (Phononen) und Elektronen zunächst als unabhängig voneinander behandeln kann. Korrekturen dazu, d.h. die Elektron-Phonon-Kopplung, wird dann störungstheoretisch behandelt. Die Entkopplung von Gitter- und Elektronenfreiheitsgraden pазisieren wir im nächsten Kapitel.

3.2 Adiabatische Näherung (Born-Oppenheimer-Näherung)

Wir fassen jetzt die kinetische Energie der Kerne T_K als Störung auf und vernachlässigen sie in niedrigster Ordnung:

$$H = H_0 + T_K \quad \text{mit} \quad H_0 = T_K + V_{e-K}(\vec{\underline{r}}, \vec{\underline{R}}) + V_{e-e}(\vec{\underline{r}}) + V_{K-K}(\vec{\underline{R}}) \tag{3.4}$$

mit $3N_e$ -dimensionalen Vektoren der Elektronpositionen $\vec{\underline{r}} = (\vec{r}_1, \vec{r}_2 \dots \vec{r}_{N_e})$ und $3N_K$ -dimensionalen Vektoren der Kernpositionen $\vec{\underline{R}} = (\vec{R}_1, \vec{R}_2 \dots \vec{R}_{N_K})$.

Wir gehen jetzt davon aus, dass wir die zu H_0 gehörige Schrödingergleichung lösen können; diese Gleichung ist nur noch eine Differentialgleichung bezüglich der Elektronenpositionen \vec{r} , da in H_0 keine Kernimpulse auftreten. Die Kernpositionen treten in der zu H_0 genöhrigen Schrödingergleichung nur als Parameter auf. H_0 beschreibt also das quantenmechanische Problem von N_e wechselwirkenden Elektronen im statischen Potential, das von N_K Atomkernen an festen Positionen \vec{R} erzeugt wird. Diese festen Atompositionen gehen auch in die elektronischen Wellenfunktionen $\{\phi_\alpha(\vec{r}, \vec{R})\}$ und die Eigenwerte $\varepsilon_\alpha(\vec{R})$ als Parameter ein:

$$H_0\phi_\alpha(\vec{r}, \vec{R}) = \varepsilon_\alpha(\vec{R})\phi_\alpha(\vec{r}, \vec{R}) \quad (3.5)$$

wobei $\{\alpha\}$ für einen vollständigen Satz von elektronischen Quantenzahlen steht. Für jede Konfiguration \vec{R} der Atomkerne bilden die $\{\phi_\alpha(\vec{r}, \vec{R})\}$ ein vollständiges Funktionensystem. Die Wellenfunktion $\psi(\vec{r}, \vec{R})$ des vollen Hamiltonoperators H , d.h. eine Lösung des Eigenwertproblems

$$H\psi(\vec{r}, \vec{R}) = E\psi(\vec{r}, \vec{R}) \quad (3.6)$$

muss sich daher für jedes feste \vec{R} nach den $\phi_\alpha(\vec{r}, \vec{R})$ entwickeln lassen:

$$\psi(\vec{r}, \vec{R}) = \sum_{\alpha} \chi_{\alpha}(\vec{R})\phi_{\alpha}(\vec{r}, \vec{R}) \quad (3.7)$$

In Gl. (3.6) eingesetzt liefert das

$$\begin{aligned} (H - E)\psi(\vec{r}, \vec{R}) &= \sum_{\alpha} (H_0 - T_K - E)\chi_{\alpha}(\vec{R})\phi_{\alpha}(\vec{r}, \vec{R}) \\ &= (\varepsilon_{\alpha}(\vec{R}) - T_K - E)\chi_{\alpha}(\vec{R})\phi_{\alpha}(\vec{r}, \vec{R}) = 0 \end{aligned} \quad (3.8)$$

Multiplikation von links mit $\phi_{\beta}^*(\vec{r}, \vec{R})$ und Integration über alle Elektronenpositionen \vec{r} liefert (mit Vollständigkeit und Orthonormierung der $\{\phi_{\alpha}(\vec{r}, \vec{R})\}$)

$$\begin{aligned} 0 &= \sum_{\alpha} \int d\vec{r} \phi_{\beta}^*(\vec{r}, \vec{R}) (\varepsilon_{\alpha}(\vec{R}) - T_K - E)\chi_{\alpha}(\vec{R})\phi_{\alpha}(\vec{r}, \vec{R}) \\ &= \sum_{\alpha} \delta_{\alpha\beta} (\varepsilon_{\alpha}(\vec{R}) - E)\chi_{\alpha}(\vec{R}) - \sum_{\alpha} \int d\vec{r} \phi_{\beta}^*(\vec{r}, \vec{R}) \frac{\hbar^2}{2M_k} \frac{\partial^2}{\partial \vec{R}^2} \chi_{\alpha}(\vec{R})\phi_{\alpha}(\vec{r}, \vec{R}), \end{aligned} \quad (3.9)$$

wobei wir im letzten Schritt mit dem Faktor $1/M_k$ die Annahme gemacht haben, dass es sich nur um eine Atomsorte handelt, was die Notation etwas vereinfacht. Die Ableitungen berechnen wir mit der Produktregel

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2}{\partial \vec{R}^2} \left(\chi_\alpha(\vec{R}) \phi_\alpha(\vec{r}, \vec{R}) \right) = \\ \phi_\alpha(\vec{r}, \vec{R}) \frac{\partial^2}{\partial \vec{R}^2} \chi_\alpha(\vec{R}) + 2 \frac{\partial}{\partial \vec{R}} \phi_\alpha(\vec{r}, \vec{R}) \frac{\partial}{\partial \vec{R}} \chi_\alpha(\vec{R}) + \chi_\alpha(\vec{R}) \frac{\partial^2}{\partial \vec{R}^2} \phi_\alpha(\vec{r}, \vec{R}) \end{aligned} \quad (3.10)$$

und erhalten

$$\left(T_K + \varepsilon_\beta(\vec{R}) \right) \chi_\beta(\vec{R}) + \sum_\alpha A_{\beta,\alpha}(\vec{R}) \chi_\alpha(\vec{R}) = E \chi_\beta(\vec{R}). \quad (3.11)$$

mit

$$\begin{aligned} A_{\beta,\alpha}(\vec{R}) = - \sum_l \frac{\hbar^2}{2M_l} \int d\vec{r} \left[\phi_\beta^*(\vec{r}, \vec{R}) \frac{\partial^2}{\partial \vec{R}^2} \phi_\alpha(\vec{r}, \vec{R}) \right. \\ \left. + 2 \phi_\beta^*(\vec{r}, \vec{R}) \left(\frac{\partial}{\partial \vec{R}} \phi_\alpha(\vec{r}, \vec{R}) \right) \frac{\partial}{\partial \vec{R}} \right] \end{aligned} \quad (3.12)$$

Bei Vernachlässigung der Übergangsmatrixelemente $A_{\beta,\alpha}(\vec{R})$ zwischen Quantenzahlen α und β erhalten wir

$$\left(T_K + \varepsilon_\beta(\vec{R}) \right) \chi_\beta(\vec{R}) = E \chi_\beta(\vec{R}) \quad (3.13)$$

d.h. eine Schrödingergleichung nur für die Atomkerne im effektiven Potential $\varepsilon_\beta(\vec{R})$. Die elektronischen Eigenenergien $\varepsilon_\alpha(\vec{R})$ bestimmen also über ihre parametrische Abhängigkeit von der Kernpositionen \vec{R} das effektive Potential für die Kerne, in das die nackte Coulombabstoßung V_{K-K} additiv eingeht. Die Effekte der chemischen Bindung und der Ausbildung einer Kristallstruktur mit bevorzugten Positionen \vec{R}_0 drücken sich dadurch aus, dass $\varepsilon_\beta(\vec{R})$ für diese Positionen minimal wird.

In der nächsten harmonischen Näherung, dem Thema des nächsten Kapitels, betrachtet man eine Entwicklung der $\varepsilon_\alpha(\vec{R})$ bis zur 2. Ordnung in den Auslenkungen um die Gleichgewichtspositionen \vec{R}_0 ; dann hat man es mit gekoppelten harmonischen Oszillatoren zu tun, für die die \vec{R} -Abhängigkeit der elektronischen Eigenenergien das harmonische Potential bildet. Diesen

Ansatz können wir jetzt nutzen, um die Größenordnung der Eigenenergien der Kernbewegung E aus Gl. (3.13) abzuschätzen. In einem solchen System gekoppelter Oszillatoren sind die Energien E von der Größenordnung der Eigenfrequenz

$$E = \hbar\omega \sim \hbar\sqrt{\frac{K}{M}},$$

wobei die effektive Federkonstante durch

$$K \sim \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial R^2}$$

gegeben ist. Wenn wir Auslenkungen auf der Skala des Bohrschen Radius $\Delta R \sim a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2}$ annehmen und die zweite Ableitung der elektronischen Eigenenergien durch

$$\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial R^2} \sim \frac{E_0}{\Delta R^2}$$

annähern (elektronische Energieskala Hartree: $E_0 = \frac{me^4}{\hbar^2}$), bekommen wir die Abschätzung

$$E^2 = \hbar^2\omega^2 \sim \hbar^2 \frac{K}{M} \sim \frac{\hbar^2 E_0}{M \Delta R^2} = \frac{E_0 m^2 e^4}{M \hbar^2} = \frac{m}{M} E_0^2 \quad \leadsto \quad E \sim \sqrt{\frac{m}{M}} E_0 \quad (3.14)$$

Also sind für Schwingungen der Atomkerne typische Energien um einen Faktor $\sqrt{\frac{m}{M}}$ kleiner als typische elektronische Energien.

Nun fehlt noch die Abschätzung, ob die Vernachlässigung der Beiträge $A_{\beta,\alpha}(\vec{R})$ aus Gl. (3.11), die auf dem Raum der Kernwellenfunktionen $\chi_\alpha(\vec{R})$ als Operator wirken, gerechtfertigt ist. Da die Kern-Kern-Wechselwirkung V_{K-K} in der Schrödingergleichung (3.5) für die Elektronen nur als additive Konstante auftritt, stammt die \vec{R} -Abhängigkeit der Wellenfunktionen $\phi_\alpha(\vec{r}, \vec{R})$ im Wesentlichen aus der Elektron-Kern-Wechselwirkung V_{e-K} . Daher ist nur eine Abhängigkeit von den Relativpositionen $|\vec{r}_i - \vec{R}_k|$ zu erwarten, und man kann $\frac{\partial}{\partial R_k}$ in $\frac{\partial}{\partial r_i}$ umschreiben. Dadurch wird aus dem ersten Beitrag zu $A_{\beta,\alpha}$ in Gl. (3.12) im Wesentlichen

$$\frac{m}{M} \langle \phi_\beta | T_e | \phi_\alpha \rangle.$$

Dieser Beitrag ist um einen Faktor der Größenordnung m/M kleiner als die kinetische Energie der Elektronen und damit auch der elektronischen

Eigenenergien ε_α . Er ist noch um einen Faktor $\sqrt{\frac{m}{M}}$ kleiner als die Eigenenergien der Kernbewegung. Den zweiten Beitrag in Gl. (3.12) kann man wie folgt abschätzen:

$$\begin{aligned}
& \frac{\hbar^2}{2M_l} \int d\vec{r} \phi_\beta^*(\vec{r}, \vec{R}) \left(\frac{\partial}{\partial \vec{R}} \phi_\alpha(\vec{r}, \vec{R}) \right) \frac{\partial}{\partial \vec{R}} \chi_\alpha(\vec{R}) \sim \frac{\hbar}{M} \langle \phi_\beta | p_{\text{Elektron}} | \phi_\alpha \rangle \frac{\partial}{\partial \vec{R}} \chi_\alpha(\vec{R}) \\
& \sim \int d\vec{R} \chi_\beta(\vec{R}) \frac{\hbar}{M} \langle p_{el} \rangle \frac{\partial}{\partial \vec{R}} \chi_\alpha(\vec{R}) \sim \frac{1}{M} \langle p_{\text{Elektron}} \rangle \langle P_{\text{Kern}} \rangle \\
& \sim \frac{1}{M} \sqrt{mE_0} \sqrt{ME_{\text{Kern}}} \sim \sqrt{\frac{m}{M} E_0} \sqrt{\frac{m}{M} E_0} = \left(\frac{m}{M} \right)^{3/4} E_0
\end{aligned} \tag{3.15}$$

Dieser vernachlässigte energetische Beitrag ist also um einen Faktor $\left(\frac{m}{M}\right)^{3/4}$ kleiner als die rein elektronischen Energien und damit immer noch um einen Faktor $\left(\frac{m}{M}\right)^{1/4}$ kleiner als die berücksichtigten charakteristischen Energien der Bewegung der Kerne im effektiven Potential; dieser Faktor $\left(\frac{m}{M}\right)^{1/4}$ ist von der Größenordnung $10^{-1} - 10^{-2}$. Die **adiabatische Näherung (Born-Oppenheimer-Näherung)** besteht in der Vernachlässigung der $A_{\beta,\alpha}$ -Terme in der im Prinzip exakten Gleichung (3.11). Damit sind Elektronen- und Kern-Bewegung vollständig voneinander separiert. Die Vorgehensweise ist also folgendermaßen:

- 1) Zunächst ist für fest vorgegebenen Kernpositionen $\vec{R} = (\vec{R}_1, \vec{R}_2 \dots \vec{R}_{N_K})$ die Schrödingergleichung (3.5) für das elektronische Problem zu lösen, wobei die Energieeigenwerte $\varepsilon_\alpha(\vec{R})$ von den Kernpositionen \vec{R} abhängen.
- 2) Dann ist für jede feste Quantenzahl α die Schrödingergleichung (3.13) zu lösen, wobei die elektronischen Eigenenergien $\varepsilon_\alpha(\vec{R})$ das effektive Potential für die Atomkerne bilden.

Die physikalische Motivation für dieses Vorgehen ist die Vorstellung, dass sich das Elektronensystem der Kernbewegung praktisch instantan anpasst, weil sich die Elektronenbewegung wegen des Massenverhältnisses m/M auf wesentlich kürzere Zeitskalen abspielt als die Kernbewegung. Auch wenn sich die Kerne bewegen, sieht das elektronische System ein statisches Potential, als ob die Kerne an den Orten \vec{R} fest wären. Die Entkopplung heißt adiabatische Näherung, weil sich das Kernsystem so langsam ändert, dass sich für das Elektronensystem immer wieder der Gleichgewichtszustand fester, quasistatischer Kernpositionen einstellt.

3.3 Chemische Bindung

Bevor wir zur Beschreibung der Gitterdynamik kommen, wollen wir kurz das effektive Wechselwirkungspotential $V_{\text{eff}}(\vec{\mathbf{R}}_1, \dots, \vec{\mathbf{R}}_{N_K})$ diskutieren, in dem sich die Kerne bzw. Ionen bewegen. Dabei handelt es sich bei tiefen Temperaturen um die elektronische Grundzustandsenergie $\epsilon_0(\vec{\mathbf{R}}_1, \dots, \vec{\mathbf{R}}_{N_K})$. Diese kann man im wesentlichen auf zwei Arten bestimmen: 1) durch Methoden der Bandstrukturrechnung wie beispielsweise der Dichtefunktionaltheorie, die das Thema späterer Kapitel sein wird, und 2) durch Modellansätze wie empirische Parametrisierungen, also z.B. Zwei-, Drei- und Vierkörperpotentiale. Zweikörperpotentiale (Paarpotentiale) beispielsweise gehen davon aus, dass man das effektive Potential von N_K miteinander wechselwirkenden Teilchen als Summe der Wechselwirkung von je zwei der Teilchen darstellen kann:

$$V(\vec{\mathbf{R}}_1, \dots, \vec{\mathbf{R}}_{N_K}) = \sum_{n < m} v(|\vec{\mathbf{R}}_n - \vec{\mathbf{R}}_m|) = \frac{1}{2} \sum_{n \neq m} v(|\vec{\mathbf{R}}_n - \vec{\mathbf{R}}_m|) \quad (3.16)$$

Qualitativ sind Paarpotentiale von der in Abb. 3.1 gezeigten Form; für kleine Abstände gibt es einen stark repulsiven Anteil, der dafür sorgt, dass sich Atome nicht beliebig nahe kommen können. Ein attraktiver Anteil mit schwächerer $1/r$ -Abhängigkeit sorgt für ein Minimum des Potentials bei einem bestimmten Abstand r_0 , dem Gleichgewichtsabstand.

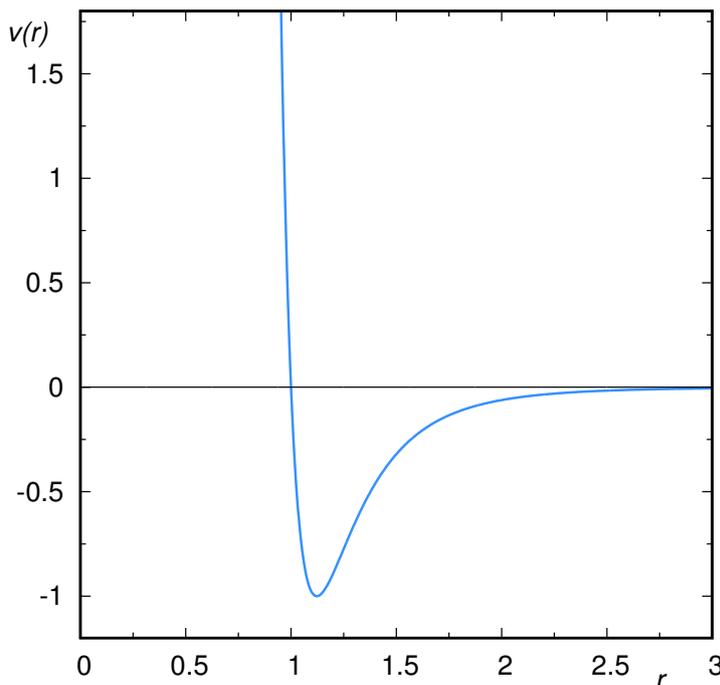


Abbildung 3.1:
Qualitatives Verhalten eines effektiven Zweikörperpotentials zwischen zwei Ionen mit Abstand $r = |\vec{\mathbf{R}}_n - \vec{\mathbf{R}}_m|$.

Während sich alle Wechselwirkungspotentiale $V_{\text{eff}}(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_{N_K})$ aus der Lösung der elektronischen Schrödingergleichung (3.5) ergeben, kann man unterschiedliche Bindungstypen unterscheiden, durch die die Atome eines Kristalls zusammengehalten werden. Der Übergang zwischen den verschiedenen Bindungstypen ist fließend, aber häufig kann man einen dominierenden Anteil ausmachen.

1) Van der Waals Bindung

In kondensierten Edelgasen bleiben die Atome aufgrund der abgeschlossenen Schale fast im gleichen Zustand wie in der gasförmigen Phase. Aufgrund der Polarisierbarkeit der einzelnen Atome entsteht eine schwache Bindung, die Van der Waals Bindung. Auch grössere kovalent gebundene strukturelle Elemente, wie z.B. eine Ebene mit abgeschlossenen kovalenten Bindungen (wie in den Hochtemperatur-Supraleitern) können Van-der-Waals gebunden sein. Solche schichtweise aufgebauten Kristalle lassen sich leicht spalten (Spaltebenen), wie z.B. Glimmer.

Modellmässig können wir uns vorstellen, dass die Elektronen durch eine Federkraft an die Kerne gebunden sind. Quanten-Fluktuationen können nun zu wechselweise induzierten Dipolmomenten \vec{p}_1 und \vec{p}_2 führen. Das elektrische Feld des induzierten Dipols \vec{p}_1 am Orte $\vec{r} = r\vec{n}$ ist

$$\vec{E}_1(\vec{r}) = \frac{3\vec{n}(\vec{p}_1 \cdot \vec{n}) - \vec{p}_1}{r^3}. \quad (3.17)$$

Diese Feld spührt das zweite Atom und induziert in diesem das Dipolmoment \vec{p}_2 . Die Grösse von \vec{p}_2 wird durch die Balance der elastischen Energie mit der elektrostatischen Energie $-\vec{p}_2 \cdot \vec{E}_1(\vec{r})$ bestimmt. Der Energiegewinn W ist klein,

$$W = -\vec{p}_1 \cdot \vec{E}_2 \propto \frac{1}{r^6}, \quad (3.18)$$

und nur für kleine Abstände r wirksam. Bei Bindungen wie der Van-der-Waals-Bindung, die gut durch Paarpotentiale modelliert werden können, wird umso mehr Bindungsenergie gewonnen, je mehr Bindungen gebildet werden; dadurch sind dichteste Kugelpackungen am günstigsten, und tatsächlich kristallisieren die Edelgase in der fcc-Struktur.

Ein bekanntes empirisches Potential, das diese Wechselwirkung parametrisiert, ist das **Lennard-Jones-Potential**

$$v(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (3.19)$$

Für die Kurve in Fig. 3.1 ist das Lennard-Jones-Potential mit $\epsilon = 1$, $\sigma = 1$ geplottet. Für den Gleichgewichtsabstand findet man $r_0 = 2^{1/6}\sigma$. Das effektive Potential eines Kristalls ist dann

$$V_{\text{eff}}(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_{N_K}) = 4\epsilon \sum_{n < m} \left[\left(\frac{\sigma}{R_{mn}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{R_{mn}} \right)^6 \right] \quad (3.20)$$

mit $R_{mn} = |\vec{R}_n - \vec{R}_m|$. Setzt man $R_{mn} = \mathbf{a} \mathbf{p}_{mn}$ (mit Gitterkonstante \mathbf{a} der konventionellen Einheitszelle), dann sind die \mathbf{p}_{mn} bei einer einatomigen Basis Zahlenwerte, die das Bravaisgitter charakterisieren (für Edelmetalle beispielsweise ist das fcc-Gitter typisch), und man kann die Summen ausführen. Es ergibt sich die Grundzustandsenergie

$$E_0(\mathbf{a}) = 2N\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{\mathbf{a}} \right)^{12} C_{12} - \left(\frac{\sigma}{\mathbf{a}} \right)^6 C_6 \right] \quad (3.21)$$

mit charakteristischen Summen

$$C_\alpha = \sum_{n \neq m} p_{mn}^{-\alpha} \quad (3.22)$$

Für das fcc-Gitter ist beispielsweise $C_{12} = 12.13$, $C_6 = 14.45$. Aus der Bedingung, dass E_0 minimal wird, erhält man die Gleichgewichtsgitterkonstante

$$\mathbf{a}_0 = \left(2 \frac{C_{12}}{C_6} \right)^{1/6} \sigma, \quad (3.23)$$

also z.B. für fcc $\mathbf{a}_0 = 1.09\sigma$. Damit wird die Grundzustandsenergie

$$E_0(\mathbf{a}_0) = -\frac{1}{2} N\epsilon \frac{C_6^2}{C_{12}}, \quad (3.24)$$

also für fcc $E_0(\mathbf{a}_0) = -8.6N\epsilon$.

2) Ionische Bindung

Die ionische Bindung ist typisch für Salze. Man kann sich vorstellen, dass ein oder mehrere Elektronen aus der äußeren Schale eines Atoms \mathbf{A} zum Auffüllen der atomaren Schalen eines zweiten Atoms \mathbf{B} verwendet werden, sodass positiv geladene Kationen \mathbf{A}^{+n} und negativ geladenen Anionen \mathbf{B}^{-n} entstehen, die durch elektrostatische Anziehung aneinander gebunden sind. Etwas realistischer kann man sagen, dass die Hybridorbitale fast vollständig

auf einem der beiden Atome lokalisiert sind, wodurch beide elektrische Ladung tragen.

Für NaCl beträgt die Bindungsenergie $(7.9 + 3.6 - 5.1) \text{ eV} = 6.4 \text{ eV}$ pro Molekül NaCl (siehe Abb. 3.2).

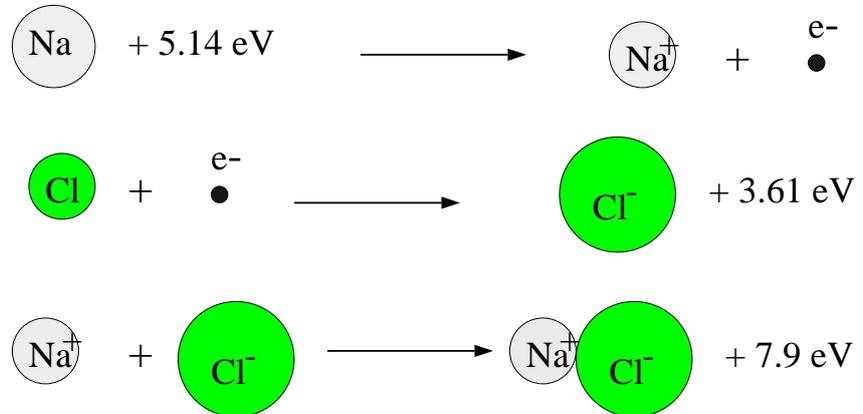
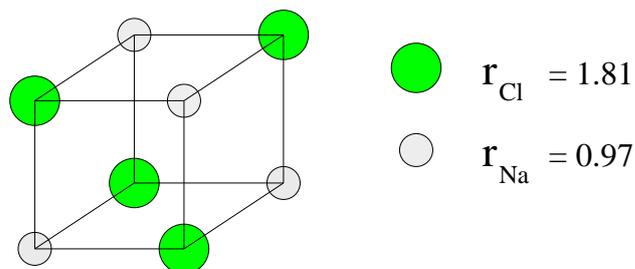


Abbildung 3.2:

Energiebilanz aus Ionisationsenergie, Elektronenaffinität und Bindungsenergie bei der Bildung von NaCl.



Das Wechselwirkungspotential zwischen zwei Ionen mit Ladungen Q_1 und Q_2 im Abstand r ist

$$v(r) = \frac{B}{r^\alpha} + \frac{Q_1 Q_2}{4\pi\epsilon_0 r}, \quad (3.25)$$

wobei α wieder für ein stark repulsives Potential sorgt, z.B. $\alpha = 12$. Wie bei der van-der-Waals-Wechselwirkung lässt sich die Grundzustandenergie für ein gegebenes Gitter aufsummieren, und das führt wegen der alternierenden Vorzeichen von $Q_m Q_n$ in der Summe zur Madelungkonstante. Wie die Van-der-Waals-Bindung ist bei der ionischen Bindung dichte Packung günstig, sodass hohe Koordinationszahlen auftreten.

3) Kovalente Bindung

Die kovalente Bindung entspricht der chemischen Bindung in Molekülen, nur dass sie für einen Festkörper translationsinvariant aufgebaut ist. Die atomaren Orbitale bilden dabei paarweise Hybridorbitale, welche bindend, nicht-bindend und anti-bindend sein können. Dabei spielen die Geometrie

und die Vorzeichen der teilnehmenden atomaren Orbitale eine entscheidende Rolle. Durch die Hybridisierung der atomaren Orbitale (siehe Abb. 3.3) wird Energie gewonnen, die den Festkörper stabilisiert. Es handelt sich bei der kovalenten Bindung um eine directionale Bindung (ihre Stärke ist stark vom Winkel abhängig), und daher spielen für die Kristallstruktur andere Effekte als nur die dichteste Packung eine Rolle; es können sich auch sehr stark gebundene Kristalle mit niedrigen Koordinationszahlen bilden.

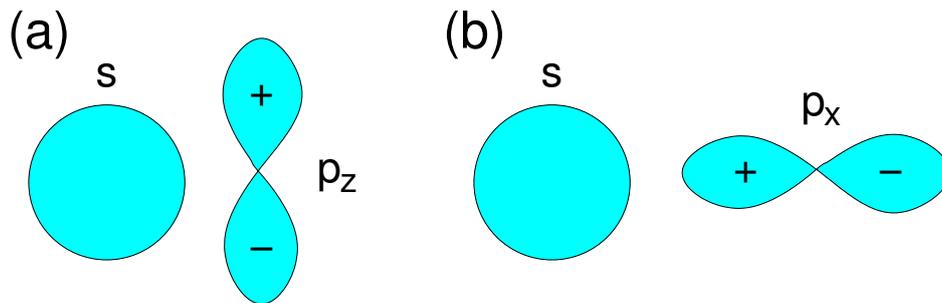


Abbildung 3.3: Möglicher Überlapp zwischen s- und p-Wellenfunktionen. In (a) kompensieren sich die Beiträge unterschiedlichen Vorzeichens, und der Zustand ist nicht bindend. In (b) führt der Überlapp zu einer σ -Bindung und einer Absenkung der Energie.

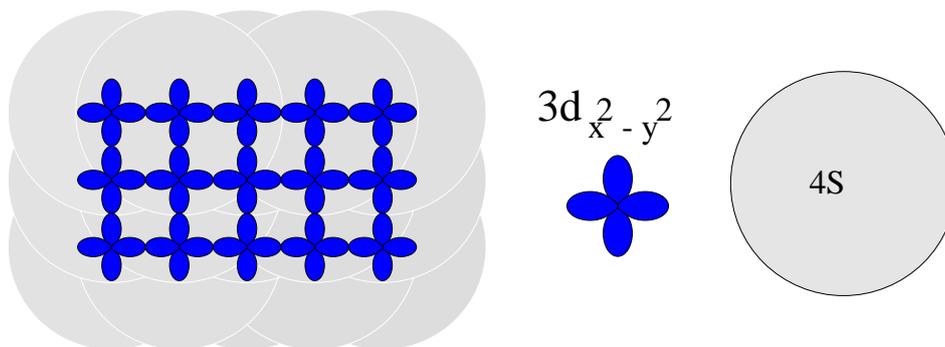


Abbildung 3.4: Größenvergleich zwischen typischen 3d- und 4s-Wellenfunktionen.

4) Metallische Bindung

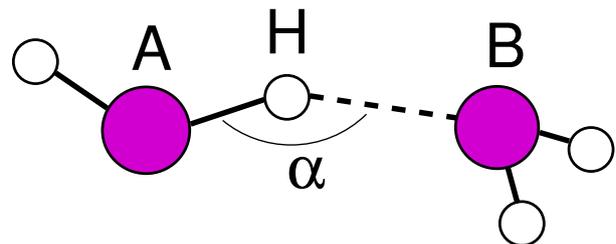
Während für kovalente und ionische Bindung eine Lokalisierung der Elektronen auftritt, im ersten Fall auf den Molekülorbitalen zwischen den Atomen, im zweiten Fall auf den Ionen, ist für die metallische Bindung die Delokalisierung der Elektronen entscheidend. Die metallische Bindung kommt zustande, wenn ein Teil der Leitungselektronen, z.B. die 4s-Elektronen, viel grösser als die intermetallischen Abstände sind (siehe Abb. 3.4). Dann

kann man diese Elektronen nicht mehr den einzelnen Ionen (wie in ionischen Kristallen) oder einzelnen Bindungen (wie in kovalenten Kristallen) zuordnen, sie sind delokalisiert. Allerdings gilt der Umkehrschluss nicht: Auch kovalente Kristalle können metallisch sein, also elektrischen Strom leiten, wenn die Bänder an der Fermikante nicht vollständig gefüllt sind.

5) Wasserstoffbrückenbindung

Eine Bindung, deren Bedeutung man kaum übertreiben kann, ist die Wasserstoffbrückenbindung. Es handelt sich dabei um den wichtigsten Beitrag zur dreidimensionalen Struktur von Proteinen; diese Bindung ist auch wesentlich für die Struktur von flüssigem Wasser und Eis. Wasserstoffbrücken sind die stärksten intermolekularen Bindungen, auch wenn sie schwächer sind als kovalente und ionische Bindungen. Fig. 3.5 zeigt die Struktur einer typischen Wasserstoffbrückenbindung, bei der A und B im Fall des Wasserdimers beide für Sauerstoff stehen; aber im allgemeinen Fall ist A sehr elektronegativer und B ein Elektronendonator. Wasserstoffbrückenbindungen sind gerichtete Bindungen, wobei der A-H-B-Winkel α nahe bei 180° liegt.

Abbildung 3.5: Struktur des Wasserdimers zur Illustration einer typischen Wasserstoffbrückenbindung.



4. Gitterschwingungen

4.1 Harmonische Näherung

Der Hamiltonoperator bzw. die klassische Hamiltonfunktion für N Massenpunkte (Atomkerne oder Ionen), die miteinander über ein effektives Potential $V_{\text{eff}}(\vec{\mathbf{R}}_1, \dots, \vec{\mathbf{R}}_N)$ wechselwirken, hat die Form

$$H = \sum_{l=1}^N \frac{\vec{p}_l^2}{2M_l} + V_{\text{eff}}(\vec{\mathbf{R}}_1, \dots, \vec{\mathbf{R}}_N) \quad (4.1)$$

wobei sich $V_{\text{eff}}(\{\vec{\mathbf{R}}_l\})$ als Lösung der elektronischen Schrödingergleichung (3.5) für feste Kernpositionen $\{\vec{\mathbf{R}}_l\}$ ergibt:

$$V_{\text{eff}}(\vec{\mathbf{R}}_1, \dots, \vec{\mathbf{R}}_N) = \varepsilon_\alpha(\{\vec{\mathbf{R}}_l\}) = \tilde{\varepsilon}_\alpha(\{\vec{\mathbf{R}}_l\}) + \sum_{k < l} v_{k-k}(\vec{\mathbf{R}}_k - \vec{\mathbf{R}}_l) \quad (4.2)$$

(die Coulombwechselwirkung der Kerne v_{k-k} ist in der elektronischen Schrödingergleichung nur ein konstanter Energiebetrag). Alternativ kann $V_{\text{eff}}(\{\vec{\mathbf{R}}_l\})$ durch ein empirisches Potential modelliert werden. Wir gehen jetzt davon aus, dass es gewisse Gleichgewichtspositionen $\vec{\mathbf{R}}^{(0)} = (\vec{\mathbf{R}}_1^{(0)}, \dots, \vec{\mathbf{R}}_N^{(0)})$ gibt, die ein absolutes Minimum des Potentials darstellen. Wir betrachten kleine Auslenkungen der Atome aus dem Gleichgewicht (für Dimension d)

$$\vec{\mathbf{R}}_l = (R_{1l}, \dots, R_{dl}) = \vec{\mathbf{R}}_l^{(0)} + \vec{\mathbf{u}}_l \quad (4.3)$$

und entwickeln das Potential bis zur zweiten Ordnung um die Gleichgewichtspositionen

$$V_{\text{eff}}(\vec{\mathbf{R}}) = V(\vec{\mathbf{R}}^{(0)}) + \sum_{l,i} \left. \frac{\partial V}{\partial R_{li}} \right|_{\vec{\mathbf{R}}^{(0)}} \cdot \mathbf{u}_{li} + \frac{1}{2} \sum_{l,m,i,j} \left. \frac{\partial^2 V}{\partial R_{li} \partial R_{mj}} \right|_{\vec{\mathbf{R}}^{(0)}} \cdot \mathbf{u}_{li} \mathbf{u}_{mj} + \dots \quad (4.4)$$

wobei $i, j = 1, \dots, d$ die kartesischen Koordinaten indizieren. Die harmonische Näherung besteht im Abbruch der Entwicklung nach dem Term,

der quadratisch in den Auslenkungen ist. Der lineare Term verschwindet, da an den Gleichgewichtspositionen keine Kräfte wirken dürfen, d.h. $\frac{\partial V}{\partial \mathbf{R}_{li}}(\vec{\mathbf{R}}^{(0)}) = 0$. Die Krümmungen der Potentialenergiefläche

$$\Phi_{li,mj} \equiv \left. \frac{\partial^2 V}{\partial \mathbf{R}_{li} \partial \mathbf{R}_{mj}} \right|_{\vec{\mathbf{R}}^{(0)}} \quad (4.5)$$

bilden eine symmetrische, positiv definite ($\mathbf{d} \cdot \mathbf{N} \times \mathbf{d} \cdot \mathbf{N}$)-Matrix; sie muss positiv definit sein, da bei $\vec{\mathbf{R}}^{(0)}$ ein Minimum vorliegt und kein Maximum oder Sattelpunkt. Es ist in der Literatur üblich, die Auslenkungen und Impulse mit $\sqrt{\mathcal{M}_l}$ zu skalieren:

$$\tilde{\mathbf{u}}_{li} = \sqrt{\mathcal{M}_l} \mathbf{u}_{li}, \quad \tilde{\mathbf{p}}_{li} = \frac{1}{\sqrt{\mathcal{M}_l}} \mathbf{p}_{li}. \quad (4.6)$$

Damit wird aus Hamilton-Operator bzw. Hamiltonfunktion (4.1) in harmonischer Näherung:

$$\mathbf{H}_{\text{harm}} = \frac{1}{2} (\tilde{\mathbf{p}}^T \cdot \tilde{\mathbf{p}} + \tilde{\mathbf{u}}^T \cdot \underline{\underline{\mathbf{D}}} \cdot \tilde{\mathbf{u}}) \quad (4.7)$$

mit den $\mathbf{d} \cdot \mathbf{N}$ -dimensionalen Vektoren

$$\tilde{\mathbf{u}} = \begin{pmatrix} \tilde{u}_{11} \\ \vdots \\ \tilde{u}_{Nd} \end{pmatrix}, \quad \tilde{\mathbf{p}} = \begin{pmatrix} \tilde{p}_{11} \\ \vdots \\ \tilde{p}_{Nd} \end{pmatrix} \quad (4.8)$$

und der ($\mathbf{d} \cdot \mathbf{N} \times \mathbf{d} \cdot \mathbf{N}$)-Matrix

$$(\underline{\underline{\mathbf{D}}})_{li,mj} = \frac{1}{\sqrt{\mathcal{M}_l \mathcal{M}_m}} \Phi_{li,mj}. \quad (4.9)$$

Die Matrix $\underline{\underline{\mathbf{D}}}$ heißt **dynamische Matrix** und ist wie $\underline{\underline{\Phi}}$ eine reelle, symmetrische, positiv definite ($\mathbf{d} \cdot \mathbf{N} \times \mathbf{d} \cdot \mathbf{N}$)-Matrix, die man somit diagonalisieren kann. Also existiert eine orthogonale (bzw. unitäre) Transformationsmatrix $\underline{\underline{\mathbf{C}}}$ mit

$$\underline{\underline{\mathbf{C}}} \cdot \underline{\underline{\mathbf{D}}} \cdot \underline{\underline{\mathbf{C}}}^\dagger = \underline{\underline{\mathbf{\Omega}}} = \begin{pmatrix} \omega_1^2 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \omega_2^2 & \dots & 0 \\ 0 & 0 & \ddots & 0 \\ 0 & 0 & \dots & \omega_{Nd}^2 \end{pmatrix} \quad (4.10)$$

$\underline{\underline{\Omega}}$ ist Diagonalmatrix mit positiven Diagonalelementen (wegen der positiven Definitheit); wegen Orthogonalität (Unitarität) gilt $\underline{\underline{\mathbf{C}}}^\dagger \cdot \underline{\underline{\mathbf{C}}} = \mathbb{1}$. Durch die zugehörige Koordinatentransformation (Drehung im $\mathbf{d} \cdot \mathbf{N}$ -dimensionalen Raum)

$$\underline{\underline{\mathbf{p}}} = \underline{\underline{\mathbf{C}}} \cdot \underline{\underline{\tilde{\mathbf{p}}}}, \quad \underline{\underline{\mathbf{u}}} = \underline{\underline{\mathbf{C}}} \cdot \underline{\underline{\tilde{\mathbf{u}}}} \quad (4.11)$$

kommt man zu neuen, verallgemeinerten kanonisch konjugierten Impulsen $\underline{\underline{\mathbf{p}}} = (\bar{\mathbf{p}}_1, \dots, \bar{\mathbf{p}}_{\mathbf{dN}})$ und Koordinaten $\underline{\underline{\mathbf{u}}} = (\bar{\mathbf{u}}_1, \dots, \bar{\mathbf{u}}_{\mathbf{dN}})$, bezüglich denen die Hamiltonmatrix diagonal ist:

$$\mathbf{H}_{\text{harm}} = \frac{1}{2} (\underline{\underline{\mathbf{p}}}^\top \cdot \underline{\underline{\mathbf{p}}} + \underline{\underline{\mathbf{u}}}^\top \cdot \underline{\underline{\Omega}} \cdot \underline{\underline{\mathbf{u}}}) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{\mathbf{Nd}} (\bar{\mathbf{p}}_i^2 + \omega_i^2 \bar{\mathbf{u}}_i^2) \quad (4.12)$$

Das ist der Hamiltonoperator (die Hamiltonfunktion) von $\mathbf{d} \cdot \mathbf{N}$ unabhängigen harmonischen Oszillatoren.

Bis hier verläuft die klassische und quantenmechanische Behandlung identisch. Das klassische Problem aus der Mechanik ist das von kleinen Schwingungen gekoppelter harmonischer Oszillatoren, das man durch Übergang zu Normalkoordinaten, in denen die Oszillatoren entkoppelt sind, löst. Quantenmechanisch erfüllen die Auslenkungen \mathbf{u}_{li} und die Impulse \mathbf{p}_{mj} die üblichen Vertauschungsrelationen

$$[\mathbf{u}_{li}, \mathbf{p}_{mj}] = i\hbar \delta_{lm} \delta_{ij}. \quad (4.13)$$

Auch die transformierten verallgemeinerten Normalkoordinaten $\bar{\mathbf{u}}_s$ und Impulse $\bar{\mathbf{p}}_s$ erfüllen die analoge Relation

$$[\bar{\mathbf{u}}_s, \bar{\mathbf{p}}_{s'}] = i\hbar \delta_{ss'} \quad (s, s' = 1, \dots, \mathbf{dN}). \quad (4.14)$$

Dann kann man wie in der Quantenmechanik beim eindimensionalen harmonischen Oszillator Auf- und Absteigeoperatoren einführen:

$$\mathbf{a}_s = \sqrt{\frac{\omega_s}{2\hbar}} \bar{\mathbf{u}}_s + i\sqrt{\frac{1}{2\hbar\omega_s}}, \quad \mathbf{a}_s^\dagger = \sqrt{\frac{\omega_s}{2\hbar}} \bar{\mathbf{u}}_s - i\sqrt{\frac{1}{2\hbar\omega_s}} \quad (4.15)$$

Diese erfüllen die Vertauschungsrelationen

$$[\mathbf{a}_s, \mathbf{a}_{s'}^\dagger] = \delta_{ss'} \quad [\mathbf{a}_s, \mathbf{a}_s] = [\mathbf{a}_s^\dagger, \mathbf{a}_{s'}^\dagger] = 0 \quad (4.16)$$

und der Hamiltonoperator lässt sich schreiben als

$$\mathbf{H}_{\text{harm}} = \sum_{s=1}^{\mathbf{Nd}} \hbar\omega_s \left(\mathbf{a}_s^\dagger \mathbf{a}_s + \frac{1}{2} \right) \quad (4.17)$$

Die bisherige Behandlung war nicht festkörperspezifisch und würde für Moleküle ebenso laufen. Allerdings wäre das Problem im Festkörper mit $N \sim 10^{23}$ nicht lösbar. Die Ausnutzung der Symmetrien des Kristalls erlaubt jedoch eine teilweise analytische Diagonalisierung der dynamischen Matrix und macht das Problem beherrschbar.

4.2 Schwingungen in periodischen Strukturen

Wir nehmen jetzt eine Kristallstruktur an, beschrieben durch ein Bravaisgitter mit Gittervektoren \vec{R}_{n0} und eine Basis aus r Atomen mit Masse M_τ , die an Positionen \vec{R}_τ ($\tau = 1, \dots, r$) in der Einheitszelle sitzen. Damit sind die Gleichgewichtspositionen in der n -ten Einheitszelle durch $\vec{R}_{n0} + \vec{R}_\tau$ gegeben, und zusammen mit Auslenkungen $\vec{u}_{n\tau}$ des τ -ten Atoms ergeben sich zeitabhängige Positionen

$$\vec{R}_{n\tau} = \vec{R}_{n0} + \vec{R}_\tau + \vec{u}_{n\tau} \quad (4.18)$$

(es kann manchmal zweckmäßig sein, für n einen Vektor $\vec{n} = (n_1, \dots, n_d)$ mit ganzzahligen Einträgen zu notieren, aber hier vereinfachen wir die Notation ein wenig und lassen n über alle Gitterplätze laufen).

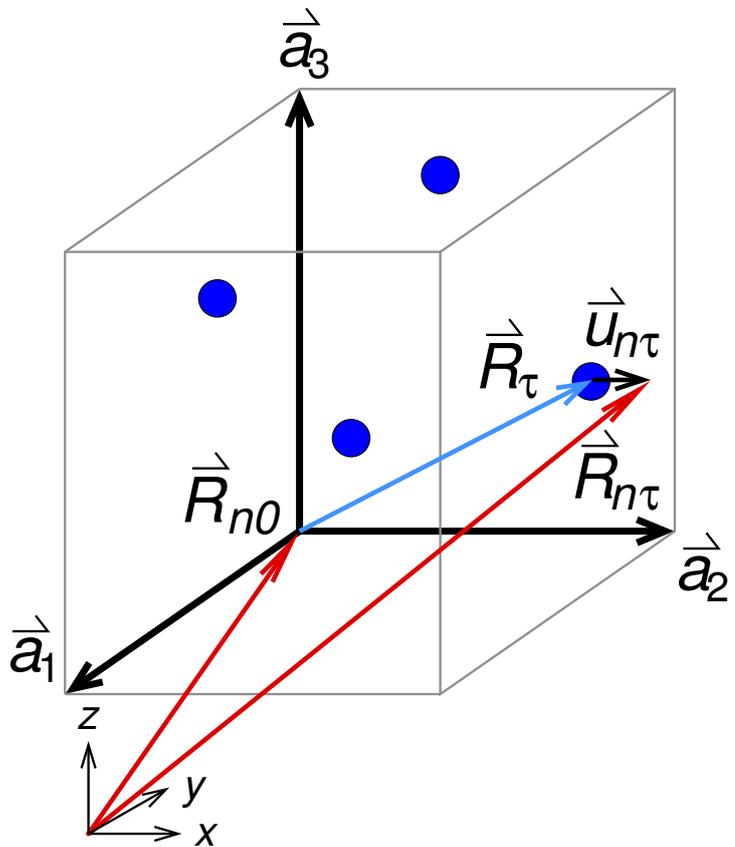


Abbildung 4.1:
Geometrie der Auslenkung des Atoms τ in einer Einheitszelle bei \vec{R}_{n0} .

Das Potential in harmonischer Näherung ist dann

$$V = \frac{1}{2} \sum_{n\tau i, n'\tau' i'} \frac{\partial^2 V}{\partial R_{n\tau i} \partial R_{n'\tau' i'}} \mathbf{u}_{n\tau i} \mathbf{u}_{n'\tau' i'} = \frac{1}{2} \sum_{n\tau i, n'\tau' i'} \Phi_{n\tau i, n'\tau' i'} \mathbf{u}_{n\tau i} \mathbf{u}_{n'\tau' i'} \quad (4.19)$$

wobei das Potential in der Ruhelage (klassische Grundzustandsenergie) zu 0 gewählt ist. \mathbf{i}, \mathbf{i}' stehen wieder für die kartesischen Koordinaten.

Für die klassische Bewegungsgleichung erhält man

$$M_\tau \ddot{\mathbf{u}}_{n\tau i} = - \frac{\partial V}{\partial \mathbf{u}_{n\tau i}} = - \sum_{n'\tau' i'} \Phi_{n\tau i, n'\tau' i'} \mathbf{u}_{n'\tau' i'} \quad (4.20)$$

Damit ist $\Phi_{n\tau i, n'\tau' i'} \mathbf{u}_{n'\tau' i'}$ die Kraft in \mathbf{i} -Richtung, die das Atom τ in der n -ten Elementarzelle dadurch erfährt, dass das Atom τ' in der n' -ten Elementarzelle in \mathbf{i}' -Richtung um $\mathbf{u}_{n'\tau' i'}$ ausgelenkt ist. Daher nennt man die $\Phi_{n\tau i, n'\tau' i'}$ auch **Kraftkonstanten**.

Bei der Diskussion von Gitterschwingungen ist noch eine andere Notation üblich, die hier nur erwähnt werden soll:

$$\mathbf{u}_{n\tau i} \equiv \mathbf{u} \begin{pmatrix} n \\ \tau \\ \mathbf{i} \end{pmatrix}, \quad \Phi_{n\tau i, n'\tau' i'} \equiv \Phi \begin{pmatrix} n & n' \\ \tau & \tau' \\ \mathbf{i} & \mathbf{i}' \end{pmatrix} \quad (4.21)$$

Die Zahl der Kraftkonstanten, zunächst die Zahl der Freiheitsgrade $dN\tau$ zum Quadrat, lässt sich durch Symmetrieüberlegungen reduzieren:

1) Wegen Newtons 3. Axiom (actio = reactio) ist die Matrix $\underline{\Phi}$ eine symmetrische Matrix

$$\Phi_{n\tau i, n'\tau' i'} = \Phi_{n'\tau' i', n\tau i} \quad (4.22)$$

2) Wenn die Auslenkungen $\vec{\mathbf{u}}_{m\tau'}$ für alle $m\tau'$ dieselben sind, wird der Festkörper um $\vec{\mathbf{u}}$ verschoben, und in Abwesenheit äußerer Kräfte ändert das die potentielle Energie nicht. Formal bedeutet das

$$\sum_{m\tau' j} \Phi_{n\tau i, m\tau' j} \cdot \mathbf{u}_j = 0 \quad \text{für beliebiges } \mathbf{u}_j, j = 1, \dots, d \quad (4.23)$$

oder

$$\sum_{m\tau' j} \Phi_{n\tau i, m\tau' j} = 0 \quad \text{für alle } \mathbf{i}, j = 1, \dots, d \quad (4.24)$$

- 3) Wegen der Translationsvarianz des Gitters darf sich Φ nicht ändern, wenn man das Gitter um einen Gittervektor verschiebt: $\vec{R}_{n0} \rightarrow \vec{R}_{n0} + \vec{R}_{n'0}$ und damit

$$\Phi_{n\tau i, n'\tau'j} = \Phi_{n+n'\tau i, m+n'\tau'j} = \Phi_{n-m\tau i, 0\tau'j} \quad (4.25)$$

wobei der letzte Schritt für $\mathbf{n}' = -\mathbf{m}$ folgt.

- 4) Punktgruppensymmetrien können je nach Kristallstruktur die Zahl der Kraftkonstanten weiter reduzieren.

Wir gehen nun zur schrittweisen Lösung der Bewegungsgleichung (4.20) über. Zunächst verwandeln wir die Differentialgleichung durch den Ansatz

$$\mathbf{u}_{n\tau i}(\mathbf{t}) = \frac{1}{\sqrt{M_\tau}} \mathbf{v}_{n\tau i} e^{-i\omega t} \quad (4.26)$$

in eine algebraische Gleichung:

$$\omega^2 \mathbf{v}_{n\tau i} = \sum_{m\tau'j} \underline{D}_{n-m\tau i, 0\tau'j} \mathbf{v}_{m\tau'j} \quad \text{mit } \underline{D} = \frac{1}{\sqrt{M_\tau M_{\tau'}}} \underline{\Phi} \quad (4.27)$$

Das ist eine Eigenwertgleichung für die symmetrische Matrix \underline{D} , die dynamische Matrix, die bei N Elementarzellen eine $(dNr \times dNr)$ -Matrix ist. Also müssen dNr positive Eigenwerte existieren.

Im nächsten Schritt erledigen wir die Abhängigkeit vom Gitterplatz \mathbf{n} mithilfe des Bloch-Theorems, das besagt, dass die Eigenfunktionen des Translationsoperators $T_{\vec{R}_n}$ Phasenfaktoren $e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_n}$ sind mit \vec{k} aus der ersten Brillouinzone. Damit unterscheiden sich auch Auslenkungen an verschiedenen Gitterplätzen nur um Phasenfaktoren:

$$\mathbf{v}_{n\tau i} = \mathbf{v}_{0\tau i} e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}_{n0}} \equiv \mathbf{w}_{\tau i} e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}_{n0}} \quad (4.28)$$

Einsetzen in (4.27) ergibt

$$\begin{aligned} \omega^2 \mathbf{w}_{\tau i} e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}_{n0}} &= \sum_{m\tau'j} \underline{D}_{n-m\tau i, 0\tau'j} \mathbf{w}_{\tau'j} e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}_{m0}} \\ \curvearrowright \omega^2 \mathbf{w}_{\tau i} &= \sum_{\tau'j} \sum_{\mathbf{m}} \underline{D}_{n-m\tau i, 0\tau'j} e^{i\vec{q} \cdot (\vec{R}_{m0} - \vec{R}_{n0})} \mathbf{w}_{\tau'j} \end{aligned} \quad (4.29)$$

Statt der Summe über alle Elementarzellen \mathbf{m} kann man auch über alle Differenzvektoren $\vec{R}_{m0} - \vec{R}_{n0}$ summieren, die auch Gittervektoren sind. Mit

der Definition der fouriertransformierten dynamischen Matrix

$$D_{\tau i, \tau' j}(\vec{q}) = \sum_{\mathbf{n}} D_{\mathbf{n}\tau i, 0\tau' j} e^{-i\vec{q} \cdot \vec{R}_{\mathbf{n}0}} = \sum_{\mathbf{m}} \frac{1}{\sqrt{M_{\tau} M_{\tau'}}} \Phi_{\mathbf{n}-\mathbf{m}\tau i, 0\tau' j} e^{i\vec{q} \cdot (\vec{R}_{\mathbf{m}0} - \vec{R}_{\mathbf{n}0})} \quad (4.30)$$

gilt für diese die Eigenwertgleichung

$$\omega^2 w_{\tau i} = \sum_{\tau' j} D_{\tau i, \tau' j}(\vec{q}) w_{\tau' j},$$

d.h. $\det\left(D_{\tau i, \tau' j}(\vec{q}) - \omega^2 \delta_{\tau\tau'} \delta_{ij}\right) = 0$ (4.31)

Dies ist für jedes \vec{q} nur noch ein $(\mathbf{dr} \times \mathbf{dr})$ -Eigenwertproblem; bei einer einatomigen Basis in drei Dimensionen ist z.B. nur eine (3×3) -Matrix zu diagonalisieren. Für jedes \vec{q} gibt es im allgemeinen Fall \mathbf{dr} Eigenwerte $\omega_s(\vec{q})$ ($s = 1, \dots, \mathbf{dr}$) und die zugehörigen \mathbf{dr} -dimensionalen Eigenvektoren ($\mathbf{e}_{\tau i}^s(\vec{q})$). Jeder dieser \mathbf{dr} -dimensionalen Eigenvektoren kann wieder in \mathbf{r} gewöhnliche \mathbf{d} -dimensionale Vektoren $\vec{e}_{\tau}^s(\vec{q})$ zerlegt werden, die als Einheitsvektoren gewählt werden können und die die Auslenkungsrichtung des τ -ten Atoms angeben; diese Vektoren heißen auch **Polarisationsvektoren**.

Damit haben wir als Lösung der Bewegungsgleichung (4.20) **kollektive Moden** oder **Anregungen** gefunden, bei denen sich alle Atome des Gitters mit derselben Zeitabhängigkeit bewegen, aber mit einer durch das Bloch-Theorem gegebenen Phasenverschiebung:

$$\vec{u}_{\mathbf{n}\tau}^s(\vec{q}) \sim \vec{e}_{\tau}^s(\vec{q}) \frac{1}{\sqrt{M_{\tau}}} e^{i(\vec{q} \cdot \vec{R}_{\mathbf{n}0} - \omega_s(\vec{q})t)} \quad (4.32)$$

Wie üblich erhält man die allgemeine Lösung als Linearkombinationen dieser speziellen Lösungen für die Auslenkung des Atoms τ in der \mathbf{n} -ten Elementarzelle.

4.3 Periodische Randbedingungen

Periodische Randbedingungen, die auch Born-von-Kármán-Randbedingungen heißen, tragen der Tatsache Rechnung, dass die Physik eines Festkörpers sich auf makroskopischen Abständen wiederholt, d.h. dass die Bloch-schen Phasenfaktoren für eine Translation $\vec{R}_{\mathbf{N}} = N_1 \vec{a}_1 + N_2 \vec{a}_2 + N_3 \vec{a}_3$ über eine makroskopische Distanz $N_i \gg 1$, $i = 1, 2, 3$ zu eins werden.

Anders ausgedrückt sorgen periodische Randbedingungen dafür, dass wir zwar einen translationsinvarianten Kristall ohne Oberflächen betrachten können, dass wir es aber dennoch mit einer endlichen (wenn auch sehr großen) Zahl von Atomen zu tun haben. Anschaulich bedeutet das, die erste und letzte Atomlage als miteinander gekoppelt aufzufassen, in einer Dimension also eine lineare Kette von Atomen zu einem Ring zu schließen, in zwei Dimensionen ein endliches 2D-Gitter zu einem Torus (in 3D wird es mit der Anschauung schwierig). Mathematisch bedeutet das bei einem endlichen System mit Länge L_i in i -Richtung, dass alle physikalisch relevanten Funktionen die Randbedingung

$$f(x_1, \dots, x_i + L_i, \dots, x_d) = f(x_1, \dots, x_i, \dots, x_d) \quad (4.33)$$

erfüllen müssen. In der Festkörperphysik werden die interessanten Funktionen wie z.B. die Auslenkungen $k_{n\tau}$ vom Elementarzellenindex \mathbf{n} , d.h. vom zugehörigen Gittervektor $\vec{\mathbf{R}}_n$ abhängen: $f_n = f(\vec{\mathbf{R}}_n)$. Hier schreiben wir einmal \mathbf{n} als Tupel aus d ganzen Zahlen: $\vec{\mathbf{n}} = (\mathbf{n}_1, \dots, \mathbf{n}_d)$ bezüglich einer Basis $\vec{\mathbf{a}}_1, \dots, \vec{\mathbf{a}}_d$ von primitiven Translationen. Die Länge des Kristalles in i -Richtung sei $L_i = N_i a_i$, ($a_i = |\vec{\mathbf{a}}_i|$). Periodische Randbedingungen bedeuten dann

$$f(\vec{\mathbf{R}}_n) = f(\vec{\mathbf{R}}_n + N_i \vec{\mathbf{a}}_i) \quad (i = 1, \dots, d) \quad (4.34)$$

mit einer Gesamtzahl von Einheitszellen $N = \prod_{i=1}^d N_i$. Zwischen den auf dem Gitter definierten Funktionen $f_n = f(\vec{\mathbf{R}}_n)$ und ihren Fouriertransformierten gilt bei periodischen Randbedingungen der Zusammenhang

$$\begin{aligned} f(\vec{\mathbf{q}}) &= \sum_{\mathbf{n}} f(\vec{\mathbf{R}}_n) e^{-i\vec{\mathbf{q}} \cdot \vec{\mathbf{R}}_n} \\ f(\vec{\mathbf{R}}_n) &= \frac{1}{N} \sum_{\vec{\mathbf{q}}} e^{i\vec{\mathbf{q}} \cdot \vec{\mathbf{R}}_n} f(\vec{\mathbf{q}}) \end{aligned} \quad (4.35)$$

Dann folgt, wenn wir $\vec{\mathbf{q}} = \sum_{i=1}^d q_i \vec{\mathbf{b}}_i$ mit reziproken Gittervektoren $\vec{\mathbf{b}}_i$, $i = 1, \dots, d$ ansetzen, aus (4.34)

$$e^{i\vec{\mathbf{q}} \cdot N_i \vec{\mathbf{a}}_i} = 1 \Leftrightarrow N_i \vec{\mathbf{q}} \cdot \vec{\mathbf{a}}_i = N_i \sum_{j=1}^d q_j \vec{\mathbf{b}}_j \cdot \vec{\mathbf{a}}_i = N_i q_i = 2\pi l_i \quad (4.36)$$

mit ganzzahligem l_i .

Also nehmen die Fourierkoeffizienten $\mathbf{q}_i = \frac{l_i}{N_i}$ nur diskrete Werte an. Da für reziproke Gittervektoren $\vec{\mathbf{G}}$

$$e^{i(\vec{\mathbf{q}}+\vec{\mathbf{G}})N_i\vec{\mathbf{a}}_i} = e^{i\vec{\mathbf{q}}\cdot N_i\vec{\mathbf{a}}_i}$$

gilt, reicht es aus, die Vektoren $\vec{\mathbf{q}}$ auf die erste Brillouinzone (die primitive Einheitszelle des reziproken Gitters) zu beschränken, also

$$l_i \in \{1, \dots, N_i\} \text{ oder } l_i \in \{-\frac{N_i}{2}, \dots, \frac{N_i}{2} - 1\} \quad (4.37)$$

Es gibt also genau N verschiedene, diskrete (nicht äquivalente) $\vec{\mathbf{q}}$ -Werte. Für $\vec{\mathbf{q}}, \vec{\mathbf{q}}'$ aus der 1. Brillouinzone gilt die Orthogonalitätsbeziehung

$$\frac{1}{N} \sum_n e^{i(\vec{\mathbf{q}}-\vec{\mathbf{q}}')\vec{\mathbf{R}}_n} = \delta_{\vec{\mathbf{q}},\vec{\mathbf{q}}'} \quad (4.38)$$

Das ist leicht nachzurechnen. Mit

$$\vec{\mathbf{R}}_n = \sum_{i=1}^d n_i \vec{\mathbf{a}}_i, \quad \vec{\mathbf{q}} = \sum_{j=1}^d \frac{l_j}{N_j} \vec{\mathbf{b}}_j, \quad \vec{\mathbf{a}}_i \cdot \vec{\mathbf{b}}_j = 2\pi\delta_{ij} \quad (4.39)$$

folgt

$$\begin{aligned} \frac{1}{N} \sum_n e^{i(\vec{\mathbf{q}}-\vec{\mathbf{q}}')\vec{\mathbf{R}}_n} &= \frac{1}{N} \sum_n e^{i2\pi \sum_{ij=1}^d \frac{n_i(l_j-l'_j)}{N_j} \delta_{ij}} = \frac{1}{N} \sum_n e^{i2\pi \sum_{j=1}^d \frac{n_j(l_j-l'_j)}{N_j}} \\ &= \prod_{j=1}^d \frac{1}{N_j} \sum_{n_j} e^{i2\pi n_j \frac{(l_j-l'_j)}{N_j}} = \begin{cases} 0 & \text{falls } l_j \neq l'_j \text{ für ein } j \in \{1, \dots, d\} \\ 1 & \text{falls } l_j = l'_j \text{ für alle } j \in \{1, \dots, d\} \end{cases} \end{aligned} \quad (4.40)$$

denn

$$\sum_n a^n = \frac{1-a^N}{1-a} a \text{ mit } a = e^{i2\pi \frac{l_j-l'_j}{N_j}} \text{ für } l_j \neq l'_j \text{ und } a^{N_j} = 1 \quad (4.41)$$

Durch die Wahl von periodischen Randbedingungen haben wir laufende Gitterwellen mit einer Ortsabhängigkeit $e^{i\vec{\mathbf{q}}\cdot\vec{\mathbf{R}}_n}$ erhalten. Gleichfalls möglich und physikalische vielleicht sogar plausibler wäre die Wahl von starren Randbedingungen gewesen; dann hätten wir stehende Wellen mit einer

$\sin \vec{q} \cdot \vec{R}_n$ -artigen Ortsabhängigkeit erhalten. Makroskopische Eigenschaften und insbesondere die Dispersionsrelation hängen jedoch nicht von den Randbedingungen ab, und daher kann man die Wahl danach treffen, was mathematisch einfacher zu behandeln ist. Die Quantisierungsbedingungen und damit auch die \vec{q} -Werte in der ersten Brillouinzone hängen jedoch von den Randbedingungen ab. Bei einer großen Zahl von Einheitszellen N liegen die \vec{q} -Werte aber sehr dicht in der 1. Brillouinzone, und daher ist das für makroskopische physikalische Eigenschaften nicht wichtig. Ohnehin ersetzt man die Summen über sehr dicht liegende \vec{q} -Werte oft durch Integrale:

$$\sum_{\vec{q} \in 1.BZ} f(\vec{q}) \rightarrow \frac{N}{V_{1.BZ}} \int_{1.BZ} d^3q f(\vec{q}) \quad (4.42)$$

mit dem Volumen der ersten Brillouinzone $V_{1.BZ}$; daher ist $\frac{Nd^3q}{V_{1.BZ}}$ die Zahl der \vec{q} -Werte im infinitesimalen \vec{q} -Raum-Volumen d^3q um \vec{q} . In drei Dimensionen gilt

$$V_{1.BZ} = \frac{(2\pi)^3}{V_{pEZ}} \quad (4.43)$$

und da $W \cdot V_{pEZ} = V$ das Gesamtvolumen des Kristalls ist, gilt

$$\sum_{\vec{q} \in 1.BZ} f(\vec{q}) = \frac{V}{(2\pi)^3} \int_{1.BZ} d^3q f(\vec{q}) \quad (4.44)$$

Von dieser Ersetzung von \vec{q} -Summen durch Integrale wird in vielen praktischen Rechnungen Gebrauch gemacht - immer dann, wenn die Integrale leichter zu berechnen sind als die Summen. Mathematisch exakt wird die Beziehung erst im **thermodynamischen Limes** $N \rightarrow \infty$, $V \rightarrow \infty$, $N/V = \text{const.}$

4.4 Phonondispersionsrelationen

Wir verwenden jetzt die periodischen Randbedingungen und betrachten eine Kristallstruktur, die aus N primitiven Einheitszellen besteht und r Atome pro Einheitszelle hat, also $N \cdot r$ Atome insgesamt. Dann gibt es N nicht-äquivalente \vec{q} -Vektoren in der 1. Brillouinzone, und für jedes \vec{q} ist die fouriertransformierte dynamische Matrix $\underline{\underline{D}}(\vec{q})$ (eine $(d \cdot r \times d \cdot r)$ -Matrix) zu

diagonalisieren. Damit erhalten wir $\mathbf{d} \cdot \mathbf{r}$ positive Eigenwerte $\omega_s^2(\vec{q})$, insgesamt also $\mathbf{d} \cdot \mathbf{N} \cdot \mathbf{r}$ Eigenfrequenzen $\omega_s(\vec{q})$. In der unitären Transformation, die die dynamische Matrix bezüglich des Gitter-Vektor-Index \mathbf{n} diagonalisiert, erkennen wir die diskrete Fouriertransformation (4.35) wieder; dieser Teil der Matrix $\underline{\underline{C}}$ läßt sich (mit geeigneter Normierung) schreiben als

$$C_{\vec{q}, \vec{R}_n} = \frac{1}{\sqrt{N}} e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}_n}, \quad (4.45)$$

und für die ganze Matrix $\underline{\underline{C}}$ gilt, wenn wir sie aus normierten Eigenvektoren zusammensetzen:

$$C_{n\tau i q s} = \frac{1}{\sqrt{N}} e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}_{n0}} e_{\tau i}^{(s)}(\vec{q}) \quad (4.46)$$

Die Auslenkung eines einzelnen Atoms (Ions) schreiben wir jetzt als Überlagerung des vollständigen Satzes von Lösungen

$$\mathbf{u}_{n\tau i}(\mathbf{t}) = \frac{1}{\sqrt{NM_\tau}} \sum_{\vec{s}\vec{q}} f_s(\vec{q}) e^{-i\omega_s(\vec{q})t} e_{\tau i}^{(s)}(\vec{q}) e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}_{n0}} \quad (4.47)$$

mit Entwicklungskoeffizienten $f_s(\vec{q})$. Darin identifizieren wir die Normal-Koordinate für eine kollektive Mode $\vec{s}\vec{q}$ mit

$$Q_s(\vec{q}, t) = f_s(\vec{q}) e^{-i\omega_s(\vec{q})t} \quad (4.48)$$

Knapp zusammengefasst ist der Zusammenhang zwischen einem System von gekoppelten lokalisierten Bewegungen von Massenpunkten um ihre Gleichgewichtspositionen und den entkoppelten delokalisierten kollektiven Bewegungen aller Massenpunkte in Phase:

lokalisierte gekoppelte Bewegung delokalisierte entkoppelte Bewegung

$$\begin{array}{ll} \mathbf{u}_{n\tau i}(\mathbf{t}) & Q_s(\vec{q}, t) \\ D_{\tau i, \tau' j}(\vec{q}) & \omega_s^2(\vec{q}) \mathbb{1}_{s, \vec{q}} \\ H(\vec{\mathbf{u}}_{n\tau}, \vec{\mathbf{P}}_{n\tau}) & H(Q_s(\vec{q}), P_s(\vec{q})) \end{array}$$

Zusammen mit den Impulsen

$$P_{n\tau i} = M_\tau \dot{\mathbf{u}}_{n\tau i} \quad (4.49)$$

findet man für den Hamiltonoperator (die Hamiltonfunktion)

$$H(Q_s(\vec{q}), P_s(\vec{q})) = \frac{1}{2} \sum_{\vec{s}\vec{q}} \{ P_s^*(\vec{q}) P_s(\vec{q}) + \omega_s^2(\vec{q}) Q_s^*(\vec{q}) Q_s(\vec{q}) \}, \quad (4.50)$$

also einen Hamiltonoperator für $dN\mathbf{r}$ ungekoppelte harmonische Oszillatoren, von denen jeder für eine kollektive Mode $s\vec{q}$ steht. Quantenmechanisch werden $Q_s(\vec{q})$ und $P_s(\vec{q})$ wieder zu Operatoren, für die Vertauschungsrelationen

$$\begin{aligned} [Q_s(\vec{q}), P'_s(\vec{q}')] &= i\hbar\delta_{ss'}\delta_{\vec{q}\vec{q}'} \\ [Q_s(\vec{q}), Q'_s(\vec{q}')] &= [P_s(\vec{q}), P'_s(\vec{q}')] = 0 \end{aligned} \quad (4.51)$$

Auch hier können wir wieder Auf- und Absteigeoperatoren einführen:

$$\begin{aligned} a_s^+(\vec{q}) &= \sqrt{\frac{\omega_s(\vec{q})}{2\hbar}} Q_s(-\vec{q}) - i\sqrt{\frac{1}{2\hbar\omega_s(\vec{q})}} P_s(\vec{q}) \\ a_s(\vec{q}) &= \sqrt{\frac{\omega_s(\vec{q})}{2\hbar}} Q_s(\vec{q}) + i\sqrt{\frac{1}{2\hbar\omega_s(\vec{q})}} P_s(-\vec{q}) \end{aligned} \quad (4.52)$$

wobei wir $Q_s(-\vec{q}) = Q_s^*(\vec{q})$ und $P_s^*(\vec{q}) = P_s(-\vec{q})$ verwendet haben. Es gilt auch $\omega_s(\vec{q}) = \omega_s(-\vec{q})$. Die Auf- und Absteigeoperatoren erfüllen die Vertauschungsrelationen

$$\begin{aligned} [a_s(\vec{q}), a_s^\dagger(\vec{q}')] &= \delta_{ss'}\delta_{\vec{q}\vec{q}'} \\ [a_s(\vec{q})a_{s'}(\vec{q}')] &= [a_s^\dagger(\vec{q}), a_s^\dagger(\vec{q}')] = 0, \end{aligned} \quad (4.53)$$

und der Hamiltonoperator wird zu

$$H_{\text{harm}} = \sum_{s\vec{q}} \hbar\omega_s(\vec{q}) \left(a_s^\dagger(\vec{q})a_s(\vec{q}) + \frac{1}{2} \right) \quad (4.54)$$

Die Energie $\hbar\omega_s(\vec{q})$ ist die Anregungsenergie der kollektiven Gittermode, die Phononenenergie; die zugehörige Anregung heißt **Phonon**. Die Vertauschungsrelationen (4.53) sind solche Bose-Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren; die Phononen verhalten sich also wie **wechselwirkungsfreie Bosonen**. Es handelt sich dabei nicht um wirkliche Teilchen, sondern um Quasiteilchen. Die Thermodynamik der Phononen ähnelt der der Photonen (Quanten des elektromagnetischen Feldes). Die möglichen Energien der Gitterschwingungen, also die Eigenenergien von H_{harm} , sind gegeben durch

$$E = \sum_{s\vec{q}} \hbar\omega_s(\vec{q}) \left(n_s(\vec{q}) + \frac{1}{2} \right) \quad (4.55)$$

mit den **Besetzungszahlen** $n_s(\vec{q})$ (d.h. den Quantenzahlen der einzelnen harmonischen Oszillatoren $s\vec{q}$), die alle natürlichen Zahlen annehmen können; die einzelnen Zustände des Gitterschwingungsspektrums können also beliebig oft besetzt werden. Zu jedem der \vec{q} -Werte gibt es d r Frequenzen $\omega_s(\vec{q})$, ($s = 1, \dots, d$ r); man bekommt also d r verschiedene **Dispersionsrelationen** oder Zweige des Phononenspektrums. Die $\omega_s(\vec{q})$ sind periodisch bezüglich der reziproken Gittervektoren \vec{G} ,

$$\omega_s(\vec{q}) = \omega_s(\vec{q} + \vec{G}) \quad (4.56)$$

was man aus der entsprechenden Relation für die dynamische Matrix $\underline{D}(\vec{q})$ entnehmen kann.

Man kann sich jetzt klarmachen, dass es d Phononenzweige gibt, deren Dispersion $\omega_s(\vec{q}) \rightarrow 0$ für $\vec{q} \rightarrow 0$, und zwar linear mit $q = |\vec{q}|$. Dazu betrachtet man spezielle Auslenkungen der Atome des Kristalls, sodass alle Atome in die gleiche Koordinatenrichtung i schwingen und die Auslenkungen aller r Atome in einer Elementarzelle genau gleich sind; die Auslenkungen $\vec{u}_{n\tau}^{(s)}$ von Gleichung (4.32) hängen für diese speziellen Zweige nicht mehr vom Atomindex τ ab. Für die Kristalle mit einem Atom pro Einheitszelle ist das der einzig mögliche Fall. Aus der Bewegungsgleichung wird dann

$$M_\tau \omega_s^2(\vec{q}) \mathbf{u}_i e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}_{n0}} = \sum_{n'\tau'} \Phi_{n\tau i, n'\tau' i} \mathbf{u}_i e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}_{n'0}} \quad (4.57)$$

Einziger Unterschied in den Auslenkungen von Elementarzelle zu Elementarzelle liegt also in der Phasenverschiebung durch den Faktor $e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}_n}$. Wir entwickeln (4.57) jetzt für kleine \vec{q} bis zur 2. Ordnung:

$$M_\tau (\omega_s(0) + \nabla_{\vec{q}} \omega_s(\vec{q})|_{\vec{q}=0} \cdot \vec{q} + \dots)^2 = \sum_{n'\tau'} \Phi_{n\tau i, n'\tau' i} \left(1 + i\vec{q} \cdot \vec{R} - \frac{1}{2} (\vec{q} \cdot \vec{R})^2 + \dots \right) \quad (4.58)$$

Man kann nun einen Koeffizientenvergleich für die verschiedenen Ordnungen in \vec{q} durchführen, und während 0. und 1. Ordnung nur auf Symmetrierelationen für Φ führen, ergibt die 2. Ordnung in \vec{q}

$$M_\tau (\nabla_{\vec{q}} \omega_s(\vec{q})|_{\vec{q}=0} \cdot \vec{q})^2 = -\frac{1}{2} \sum_{n\tau'} \Phi_{n\tau i, n'\tau' i} (\vec{R} \cdot \vec{q})^2 \quad (4.59)$$

Damit muss $\omega_s(\vec{q})$ linear mit \vec{q} gegen 0 gehen, genauer

$$\omega_s^2(\vec{q}) = \sum_{i,j} c_{i,j} q_i q_j \quad \text{für kleine } |\vec{q}| \quad (4.60)$$

Für die Phononenzweige, bei denen die Atome innerhalb einer Elementarzelle gleichmäßig ausgelenkt werden und schwingen, ist also eine lineare Dispersionsrelation und ein Verschwinden der Eigenfrequenzen für kleine \vec{q} zu erwarten. In d Dimensionen gibt es d solche Zweige. Diese Zweige nennt man **akustische Phononen**, weil sie den Gitterschwingungen entsprechen, die durch Schallwellen angeregt werden können und die den Schall durch den Kristall transportieren. Die restlichen $d(r-1)$ Zweige des Phononenspektrums nennt man **optische Phononen**. Anschaulich entsprechen sie Schwingungsanregungen, bei denen die verschiedenen Atome in der Einheitszelle gegeneinander schwingen. In Ionenkristallen, bei denen die Massenpunkte in der Elementarzelle unterschiedliche Ladung tragen, können solche Schwingungen durch elektromagnetische Felder, also z.B. optisch angeregt werden, daher der Name. Die Eigenfrequenzen verschwinden nicht für $\vec{q} \rightarrow 0$. Bei Kristallen mit nur einem Atom in der Elementarzelle gibt es nur akustische Phononen. Neben der Klassifikation nach akustischen und optischen Phononen ist noch die nach transversalen und longitudinalen Phononen üblich. Zumindest für bestimmte Symmetrierichtungen können die Auslenkungen $\vec{e}_\tau^L(\vec{q}) \parallel \vec{q}$ parallel zum Wellenvektor \vec{q} oder $\vec{e}_\tau^T(\vec{q}) \perp \vec{q}$ senkrecht zu \vec{q} sein; man spricht dann von longitudinalen bzw. transversalen Phononenzweigen. Insgesamt gibt es daher transversal optische (TO), longitudinal optische (LO), transversal akustische (TA) und longitudinal akustische (LA) Phononenzweige.

Die Steigungen der linearen Phononendispersion bei kleinen Wellenvektoren (großen Wellenlängen)

$$\omega_s^A(\vec{q}) \sim c_s(\vec{q})\vec{q} \quad \text{für } \vec{q} \rightarrow 0 \quad (4.61)$$

repräsentieren die **Schallgeschwindigkeiten**, die in der Regel von der Richtung $\frac{\vec{q}}{|\vec{q}|}$ abhängen. Diese stehen in enger Beziehung zu den elastischen Konstanten des Kristalls. Die Dispersionsrelationen besitzen die volle Symmetrie der Punktgruppe des Kristalls, d.h. für jede Symmetrieoperation D aus der Punktgruppe gilt

$$\omega_s(D\vec{q}) = \omega_s(\vec{q}) \quad (4.62)$$

Dieser Sachverhalt gilt in gleicher Weise für die elektronische Bandstruktur. Daher genügt es, die Phononenzweige in einem Teilbereich der Brillouinzone zu kennen, die dann durch die Symmetrieoperationen auf die gesamte Brillouinzone abgebildet werden kann. Für das kubisch flächenzentrierte

Gitter (siehe Abb. 4.2) ist das wegen der hohen Symmetrie nur $1/48$ des gesamten Brillouinzonenvolumens; das irreduzible Teilvolumen ist ein Splitter, der den Gammapunkt Γ mit $1/6$ Sechseck und $1/8$ Quadrat als Stirnflächen verbindet. In Abb. 4.2 sind die traditionellen Bezeichnungen für die Punkte hoher Symmetrie eingezeichnet: $\Gamma = (0, 0, 0)$ ist der Ursprung des reziproken Gitters (diese Bezeichnung ist für alle Kristallgitter üblich). Weitere Punkte mit Namen sind Sechseckmittelpunkte $L = (1/2, 1/2, 1/2)$, Quadratmittelpunkte $X = (1/2, 0, 1/2)$, Eckpunkte $W = (1/2, 1/4, 3/4)$ sowie Kantenmittelpunkte zwischen zwei Sechsecken K und zwischen Quadrat und Sechseck U . Auch die Verbindungsgeraden mit hoher Symmetrie haben schon feste Bezeichnungen, z.B. $\Lambda = [\Gamma, L]$, $\Sigma = [\Gamma, K]$, $\Delta = [\Gamma, X]$. Für andere Kristallgitter werden die Bezeichnungen jedoch oft mit anderer Bedeutung wiederverwendet.

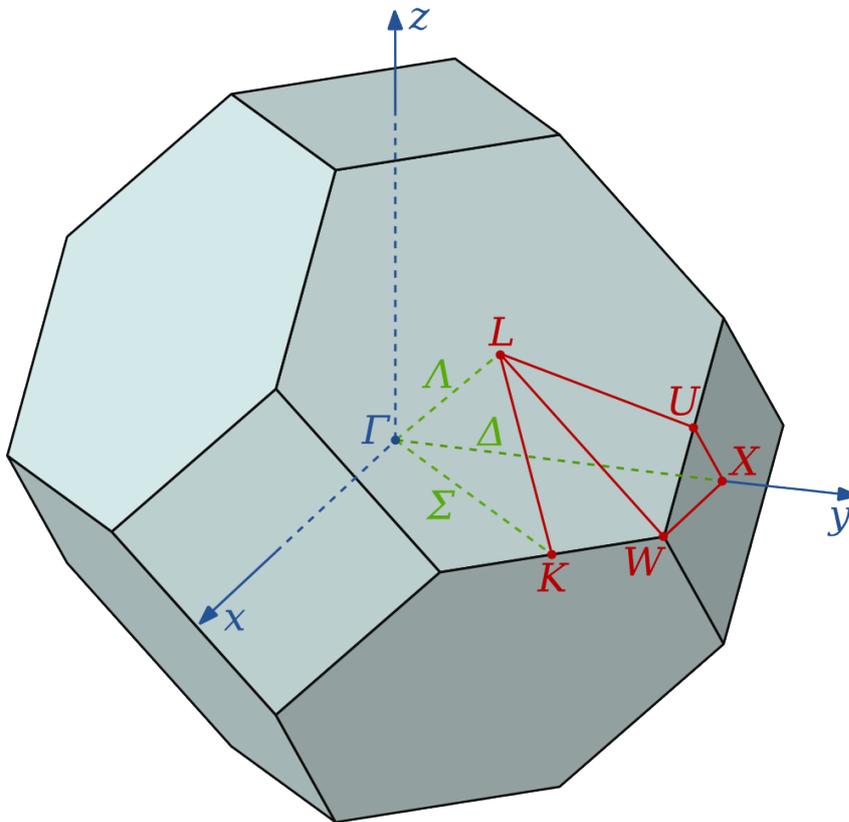


Abbildung 4.2:
1. Brillouinzone des kubisch flächenzentrierten Kristallgitters mit den Bezeichnungen für Punkte und Geraden hoher Symmetrie.

Einheiten, in denen die Phononendispersionen üblicherweise angegeben werden, sind Frequenzen ν , Wellenzahlen $\bar{\nu} = 1/\lambda$ oder Energien $E = \hbar\omega$, die über $E = \hbar\omega = h\nu = hc\bar{\nu}$ zusammenhängen. Die Größenordnung sind typischerweise Terahertz ($1 \text{ THz} = 10^{12} \text{ Hz}$) für ν , 100 cm^{-1} für $\bar{\nu}$ und einige Millielektronenvolt für $\hbar\omega$. Für die Umrechnung (z.B. $1 \text{ THz} = 4.136 \text{ meV}$) ist Tab. 4.1 nützlich.

	THz	100 cm ⁻¹	10 meV
THz	1	0.3336	0.4136
100 cm ⁻¹	2.9979	1	1.2398
10 meV	2.4181	0.8066	1

Tabelle 4.1: Umrechnung zwischen Frequenzen, Wellenzahlen, Energien.

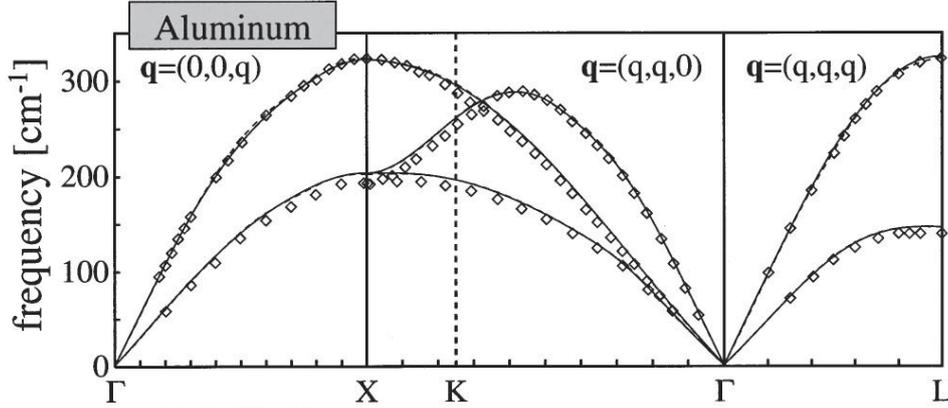


Abbildung 4.3: Berechnete (Linien) und gemessene Phononendispersion für das Metall Al mit kubisch flächenzentrierter Struktur (aus Rev. Mod. Phys. **73**, 515 (2001)).

In Abb. 4.3 und 4.4 sind Phononendispersionsrelationen für Aluminium und für Diamant gezeigt, die wir kurz diskutieren wollen. Die eingezeichneten Kurven sind mithilfe von Dichtefunktionaltheorie berechnet, die wir in einem späteren Kapitel kennenlernen werden. Die Dispersion ist entlang der Richtungen [100], [110] und [111] in der Brillouinzone gezeigt, die den Geraden Σ , Δ , Λ aus Fig. 4.2 entsprechen. Entlang der [100]- und [111]-Richtungen sind die transversalen Zweige (mit der niedrigeren Energie) zweifach entartet, aber entlang [110] spalten sie in zwei separate Zweige auf, was mit geringerer Symmetrie in dieser Richtung zu tun hat. Al mit einem Atom pro Einheitszelle hat also wie erwartet maximal drei akustisch Phononenzweige.

Diamant hingegen (siehe Fig. 4.4) hat zwar dasselbe Bravaisgitter, weshalb wir dieselben Entartungen der akustischen Zweige wie bei Al finden, aber zusätzlich gibt es bis zu drei optische Phononenzweige, da Diamant zwei Kohlenstoffatome pro primitiver Einheitszelle hat. GaAs (siehe Fig. 4.5) mit Zinkblendestruktur, die sich von der Diamantstruktur nur durch die zwei verschiedenen Atomsorten in der Einheitszelle unterscheidet, zeigt in der Phononendispersion insgesamt große Ähnlichkeit mit der von Diamant,

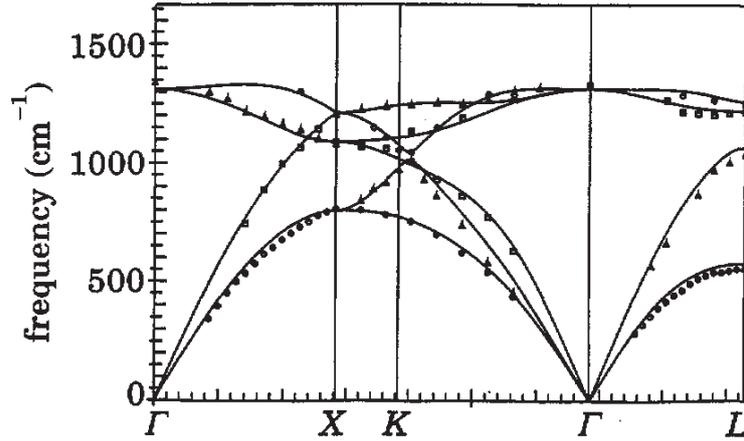


Abbildung 4.4: Berechnete (Linien) und mit inelastischer Neutronenstreuung gemessene Phononendispersion für Diamant (aus Europhys. Lett. **32**, 729 (1995)).

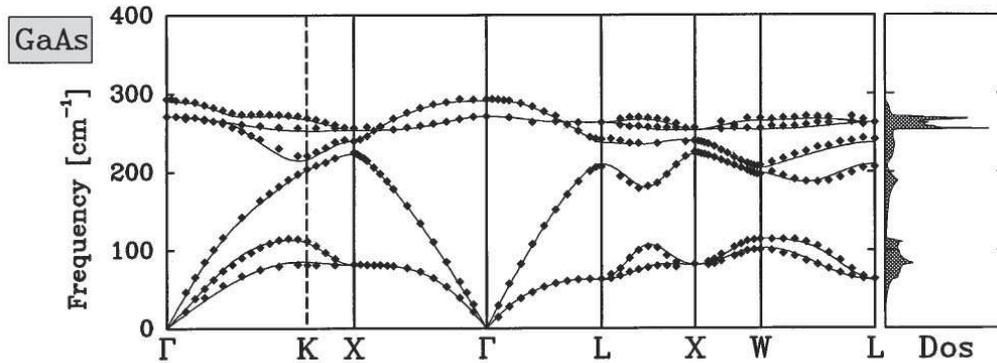


Abbildung 4.5: Berechnete (Linien) und gemessene Phononendispersion für den Halbleiter Galliumarsenid mit Zinkblendestruktur (aus Rev. Mod. Phys. **73**, 515 (2001)).

aber auch Unterschiede im Detail; insbesondere sorgen die unterschiedlichen Massen von Ga und As dafür, dass die transversalen und optischen Zweige sich am X-Punkt nicht kreuzen und teilweise entartet sind wie bei Diamant. Die kleine Aufspaltung zwischen longitudinalen und transversalen optischen Phononenzweigen am Γ -Punkt bei GaAs hat mit einer makroskopischen Polarisation zu tun, die bei einer binären Verbindung wie GaAs auftritt. Aus den auftretenden Phononenfrequenzen (bis 300 cm^{-1} bei Al und GaAs, bis 1300 cm^{-1} bei Diamant) kann man auch ablesen, dass Diamant weitaus härter ist, also stärkere Bindungen und damit eine stärkere Krümmung der Potentialenergiefläche in den Gleichgewichtspositionen $\underline{\mathbf{R}}_0$ aufweist.

4.5 Thermodynamik der Phononen

Durch die Behandlung der Gitterschwingungen in harmonischer Näherung haben wir einen Hamiltonoperator (4.54) für wechselwirkungsfreie Bosonen erhalten. Wir können damit die thermischen Eigenschaften eines Festkörpers berechnen, die auf die Phononen zurückzuführen sind, indem wir ein Standardproblem der statistischen Physik lösen, das eines idealen Quantengases von Bosonen. Dafür ist die Besetzungszahldarstellung und das großkanonische Ensemble zweckmäßig. Da es sich bei den Phononen um Quasiteilchen handelt, gibt es keine Teilchenzahlerhaltung und damit kein chemisches Potential. Die innere Energie des Phononensystems ist durch den thermischen Eigenwert des Hamiltonoperators (4.54) gegeben:

$$E = \langle H_{\text{harm}} \rangle = \sum_{\vec{s}\vec{q}} \hbar\omega_s(\vec{q}) \left(\langle \mathbf{a}_{\vec{q}s}^\dagger \mathbf{a}_{\vec{q}s} \rangle + \frac{1}{2} \right) \quad (4.63)$$

mit der Bosefunktion als thermischem Erwartungswert des Besetzungszahloperators

$$\langle \mathbf{n}_{\vec{q}s} \rangle = \langle \mathbf{a}_{\vec{q}s}^\dagger \mathbf{a}_{\vec{q}s} \rangle = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega_s(\vec{q})}{k_B T}} - 1} \quad (4.64)$$

T ist die absolute Temperatur in Kelvin, und k_B ist die Boltzmannkonstante. Auf dieses Ergebnis kommt man wie folgt: Die Besetzungswahrscheinlichkeit für den Zustand \mathbf{n} eines einzelnen Oszillators ist (laut Boltzmannverteilung)

$$P_{\mathbf{n}} = \frac{e^{-\frac{E_{\mathbf{n}}}{k_B T}}}{Z} = \frac{e^{-\frac{(n+\frac{1}{2})\hbar\omega}{k_B T}}}{Z} \quad (4.65)$$

mit der Zustandssumme

$$Z = \sum_{\mathbf{n}} e^{-\frac{(n+\frac{1}{2})\hbar\omega}{k_B T}} = e^{-\frac{\hbar\omega}{2k_B T}} \underbrace{\sum_{\mathbf{n}} e^{-n\frac{\hbar\omega}{k_B T}}}_{\sum_{\mathbf{n}} x^n = \frac{1}{1-x}} = e^{-\frac{\hbar\omega}{2k_B T}} \frac{1}{1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{k_B T}}} \quad (4.66)$$

wobei wir eine geometrische Reihe verwendet haben. Damit findet man für die mittlere Besetzungszahl

$$\langle \mathbf{n} \rangle = \frac{1}{Z} \sum_{\mathbf{n}} \left(\mathbf{n} \cdot e^{-\frac{(n+\frac{1}{2})\hbar\omega}{k_B T}} \right) = \frac{\sum_{\mathbf{n}} \mathbf{n} e^{-\frac{(n+\frac{1}{2})\hbar\omega}{k_B T}}}{\sum_{\mathbf{n}} e^{-\frac{(n+\frac{1}{2})\hbar\omega}{k_B T}}} = \frac{\sum_{\mathbf{n}} \mathbf{n} e^{-n\frac{\hbar\omega}{k_B T}}}{\sum_{\mathbf{n}} e^{-n\frac{\hbar\omega}{k_B T}}} \quad (4.67)$$

und wegen

$$\frac{\partial}{\partial \omega} \ln \sum_n e^{-n \frac{\hbar \omega}{k_B T}} = \frac{\sum_n (-n \frac{\hbar}{k_B T}) e^{-n \frac{\hbar \omega}{k_B T}}}{\sum_n e^{-n \frac{\hbar \omega}{k_B T}}} \quad (4.68)$$

folgt

$$\begin{aligned} \langle n \rangle &= - \frac{k_B T}{\hbar} \frac{\partial}{\partial \omega} \ln \sum_n e^{-n \frac{\hbar \omega}{k_B T}} = - \frac{k_B T}{\hbar} \frac{\partial}{\partial \omega} \ln \frac{1}{1 - e^{-\frac{\hbar \omega}{k_B T}}} \\ &= \frac{k_B T}{\hbar} \frac{\partial}{\partial \omega} \ln \left(1 - e^{-\frac{\hbar \omega}{k_B T}} \right) = \frac{k_B T}{\hbar} \frac{\frac{\hbar}{k_B T} e^{-\frac{\hbar \omega}{k_B T}}}{1 - e^{-\frac{\hbar \omega}{k_B T}}} = \frac{1}{e^{\frac{\hbar \omega}{k_B T}} - 1} \end{aligned} \quad (4.69)$$

Für die innere Energie erhält man durch Einsetzen der Bose-Funktion

$$E = \sum_{\vec{q}, s} \hbar \omega_s(\vec{q}) \left(\frac{1}{e^{\frac{\hbar \omega_s(\vec{q})}{k_B T}} - 1} + \frac{1}{2} \right) \quad (4.70)$$

mit der temperaturabhängigen **Nullpunktenergie**

$$E_0 = \sum_{\vec{q}, s} \frac{1}{2} \hbar \omega_s(\vec{q}) \quad (4.71)$$

als additiver Konstante. Die Größe

$$Q(\omega_s(\vec{q})) = \frac{\hbar \omega_s(\vec{q})}{e^{\frac{\hbar \omega_s(\vec{q})}{k_B T}} - 1} \quad (4.72)$$

stellt den Energiebeitrag des Oszillators s, \vec{q} im thermischen Mittel dar. In zwei Grenzfällen lassen sich die \vec{q} -Summen näherungsweise berechnen:

1) Grenzfall hoher Temperaturen

Da die Phononenspektren nach oben begrenzt sind, gibt es Temperaturen mit

$$k_B T \gg \hbar \omega_s(\vec{q}) \quad \text{für alle } s, \vec{q} \quad (4.73)$$

Dann kann man die Exponentialfunktion entwickeln:

$$E = \sum_{\vec{q}, s} \hbar \omega_s(\vec{q}) \left(\frac{1}{1 + \frac{\hbar \omega_s(\vec{q})}{k_B T} + \dots - 1} + \frac{1}{2} \right) = \sum_{\vec{q}, s} k_B T \left(1 + \frac{1}{2} \frac{\hbar \omega_s(\vec{q})}{k_B T} + \dots \right)$$

(4.74)

In führender Ordnung bleibt also in Dimension \mathbf{d} für einen Kristall aus N Einheitszellen und r Atomen pro Einheitszelle

$$E(T) = dNr k_B T \quad \text{für } k_B T \gg \hbar \omega \quad (4.75)$$

d.h. das **Dulong-Petit-Gesetz** für die innere Energie von dNr klassischen harmonischen Oszillatoren. Nach dem Gleichverteilungssatz der klassischen statistische Mechanik trägt jeder Freiheitsgrad (jede Impuls- oder Ortskoordinate), die quadratisch in die Hamiltonfunktion eingeht, mit $\frac{1}{2}k_B T$ zur inneren Energie bei. Daraus ergeben sich $\frac{3}{2}Nk_B T$ für das klassische einatomige ideale Gas, $\frac{5}{2}Nk_B T$ für zweiatomige ideale Gase. Ein klassischer harmonischer Oszillator hat also zwei Freiheitsgrade, einen der kinetischen und einen der potentiellen Energie, und damit ist gerade (4.75) für dNr harmonische Oszillatoren zu erwarten; das bestätigt sich also im Grenzfall hoher Temperaturen.

2) Grenzfall tiefer Temperaturen

Für jede noch so tiefe Temperatur gibt es Schwingungs-Eigenfrequenzen $\omega_s(\vec{q})$ mit $\hbar \omega_s(\vec{q}) < k_B T$ (akustische Phononen verlaufen nahe des Γ -Punktes linear). Daher kann man für die akustischen Phononenzweige keine Tieftemperaturentwicklung mit der Annahme $k_B T \ll \hbar \omega$ machen. Hingegen kann man annehmen, dass die Temperatur so tief ist, dass nur Phononen im linearen Dispersionsbereich $\omega \propto q$ thermisch angeregt werden können. Dann treten in der \vec{q} -Summe nur noch die \mathbf{d} akustischen Zweige auf, und es gilt

$$E - E_0 = \sum_{\vec{q}_j} \frac{\hbar c_j q}{e^{\frac{\hbar c_j q}{k_B T}} - 1} \quad (4.76)$$

wobei der Index j über die \mathbf{d} akustischen Zweige läuft, und c_j sind die entsprechenden, im allgemeinen verschiedenen Schallgeschwindigkeiten (vergleiche Gl. (4.61)). Wir ersetzen jetzt die \vec{q} -Summe wie in Gleichung (4.42) durch ein Integral:

$$E - E_0 = \frac{V}{(2\pi)^d} \sum_j \int d^d q \frac{\hbar c_j q}{e^{\frac{\hbar c_j q}{k_B T}} - 1} = \frac{V}{(2\pi)^d} \sum_j \left(\frac{k_B T}{\hbar c_j} \right)^d k_B T \int d^d x \frac{x}{e^x - 1} \quad (4.77)$$

mit der Substitution

$$x = \frac{\hbar c_j \mathbf{q}}{k_B T}; \quad d\mathbf{x} = \frac{\hbar c_j}{k_B T} d\mathbf{q}; \quad d\mathbf{q} = \frac{k_B T}{\hbar c_j} d\mathbf{x}; \quad d^d \mathbf{q} = \left(\frac{k_B T}{\hbar c_j} \right)^d d^d \mathbf{x} \quad (4.78)$$

Dieses Integral läuft über die erste Brillouinzone oder die primitive Einheitszelle; zwar ist am Zonenrand die Dispersion nicht mehr linear, aber dafür gilt für die Zustände dort $\hbar\omega \gg k_B T$, und die Besetzungswahrscheinlichkeit wird wegen des Bosefaktors exponentiell klein. Die ursprünglichen Grenzen 0 bis $\frac{\pi}{a}$ für alle \mathbf{d} Komponenten \mathbf{q}_i werden zu 0 bis $\frac{\pi \hbar c_j}{a k_B T}$; daher können wir die obere Grenze für hinreichend kleine Temperaturen, d.h.

$$k_B T \ll \frac{\pi \hbar c_j}{a} \quad (4.79)$$

durch ∞ nähern. Wegen Isotropie des Integranden kann das \mathbf{d} -dimensionale Integral auf ein eindimensionales Integral reduziert werden. Speziell für $\mathbf{d} = 3$:

$$E - E_0 = \frac{V}{(2\pi)^3} 3 \frac{(k_B T)^4}{(\hbar \bar{c}_j)^3} 4\pi \int_0^\infty dx \frac{x^3}{e^x - 1} = \frac{\pi^2}{10} \frac{V}{(\hbar \bar{c}_j)^2} (k_B T)^4 \quad (4.80)$$

Hier wurde eine über die drei möglichen Zweige und eventuell noch über die verschiedenen Richtungen gemittelte Schallgeschwindigkeit \bar{c}_j eingeführt. Außerdem wurde das Integral $\int_0^\infty dx \frac{x^3}{e^x - 1} = \frac{\pi^4}{15}$ verwendet. Also folgt der Beitrag der Schwingungsanregungen zur inneren Energie für ein dreidimensionales System einem charakteristischen T^4 -Gesetz für tiefe Temperaturen. Das ist wie beim Photonengas (Hohlraumstrahlung), nur gilt es dort für alle Temperaturen. Das ist eine Folge der linearen Dispersion $\omega \propto \mathbf{q}$, die bei Photonen immer und bei Phononen nur für niedrige Anregungsenergien gilt, und des bosonischen Charakters. Aus der inneren Energie erhält man unmittelbar die experimentell gut zugängliche spezifische Wärme C_V (pro Volumen). Für dreidimensionale Systeme gilt bei tiefen Temperaturen

$$C_V = \frac{1}{V} \frac{\partial E}{\partial T} = \frac{2}{5} \pi^2 k_B \left(\frac{k_B T}{\hbar c_j} \right)^3 \quad (4.81)$$

und für hohe Temperaturen

$$C_V = 3 \frac{N}{V} r k_B \quad (4.82)$$

Der Gitteranteil der spezifischen Wärme hat also ein T^3 -Verhalten für tiefe Temperaturen und geht in einen konstanten Beitrag für hohe Temperaturen über, wenn alle Schwingungsmoden thermisch angeregt werden können. Experimentell ist das gut bestätigt.

Ein vereinfachtes Modell, das beide Grenzfälle enthält und dazwischen sinnvoll interpoliert, ist das **Debye-Modell**. Es beruht auf den folgenden Annahmen:

1) Im ganzen relevanten \vec{q} -Bereich gilt ein lineares Dispersionsgesetz

$$\omega(\vec{q}) = c_j q \quad (4.83)$$

wobei mit c_j wieder eine geeignete gewählte mittlere Schallgeschwindigkeit c_j gemeint ist.

2) Die Brillouinzone wird durch eine Kugel vom Radius q_D ersetzt. Die Debye-Wellenzahl q_D ist so zu bestimmen, dass die Zahl der Zustände gleich der Zahl der Atome N ist. (Da das Debye-Modell nur die akustischen Zweige berücksichtigt, ist die Zahl der Atome pro Einheitszelle als $r = 1$ angenommen). Dann hat diese Kugel das gleiche Volumen wie die Brillouinzone, die sie ersetzt. Diese Debye-Kugel vereinfacht das Ausführen der Integrale.

Die Debye-Wellenzahl ist demnach definiert als (wir nehmen hier $d = 3$ an)

$$N \stackrel{!}{=} \sum_{\vec{q}, |\vec{q}| \leq q_D} 1 = \frac{V}{(2\pi)^3} \int_{|\vec{q}| \leq q_D} d^3 q = \frac{V}{2\pi^2} \int_0^{q_D} dq q^2 = \frac{V}{2\pi^2} \frac{q_D^3}{3} \quad (4.84)$$

Daraus ergibt sich

$$q_D = \sqrt[3]{6\pi^2 \frac{N}{V}}. \quad (4.85)$$

Die Debye-Wellenzahl ist also einfach durch die Dichte der Atome im Kristall bestimmt, die auch im thermodynamischen Limes endlich bleibt. Für die innere Energie erhält man für 3 Dimensionen im Debye-Modell:

$$\begin{aligned} E - E_0 &= 3 \frac{V}{(2\pi)^3} \int_{|\vec{q}| \leq q_D} d^3 q \frac{\hbar c_j q}{e^{\frac{\hbar c_j q}{k_B T}} - 1} = 3 \frac{V}{(2\pi)^3} 4\pi \int_0^{q_D} dq \frac{\hbar c_j q^3}{e^{\frac{\hbar c_j q}{k_B T}} - 1} \\ &= 3 \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{k_B T}{\hbar c_j} \right)^3 k_B T \int_0^{x_D} dx \frac{x^3}{e^x - 1} \end{aligned} \quad (4.86)$$

mit derselben Substitution wie (4.78). Man definiert üblicherweise eine Debye-Temperatur Θ_D und eine Debye-Frequenz ω_D durch

$$k_B \Theta_D = \hbar c_j q_D = \hbar \omega_D \quad (4.87)$$

Unter Verwendung von $V = \frac{6\pi^2 N}{q_D^3}$ und $x_D = \frac{\hbar c_j q_D}{k_B T} = \frac{\Theta_D}{T}$ folgt

$$\begin{aligned} E - E_0 &= \frac{3}{2\pi^2} 6\pi^2 N \left(\frac{k_B T}{\hbar c_j q_D} \right)^3 k_B T \int_0^{x_D} dx \frac{x^3}{e^x - 1} \\ &= 9N \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 k_B T \int_0^{\Theta_D/T} dx \frac{x^3}{e^x - 1} \end{aligned} \quad (4.88)$$

Für die spezifische Wärme pro Volumen erhält man im Debye-Modell

$$C_V = 9 \frac{N}{V} \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 k_B \int_0^{\Theta_D/T} dx \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} \quad (4.89)$$

Im Grenzfall kleiner Temperaturen kann man das bestimmte Integral wieder ausführen und erhält

$$C_V = 234 \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \frac{N}{V} k_B \quad (4.90)$$

Für hohe Temperaturen, d.h. $\frac{\Theta_D}{T} \ll 1$ kann man den Integranden nach x entwickeln und erhält somit

$$C_V = 3 \frac{N}{V} k_B \quad (4.91)$$

also wieder das Dulong-Petit-Gesetz für die drei akustischen Zweige, die beim Debye-Modell nur berücksichtigt sind. Für mittlere Temperatur T muss man die Debyefunktionen

$$f_D(x) = \int_0^x dy \frac{y^3}{e^y - 1} \quad \tilde{f}(x) = \int_0^x dy \frac{y^4 e^y}{(e^y - 1)^2} \quad (4.92)$$

numerisch auswerten, sodass eine Berechnung der vollen T -Abhängigkeit der spezifischen Wärme möglich wird. Die Debye-Temperatur kann für die verschiedenen Materialien durch Anpassung an experimentelle Ergebnisse für die spezifische Wärme bestimmt werden. Θ_D liegt in der Größenordnung $10^2 - 10^3$ K; solche Temperaturen bzw. die zugehörigen Energien von $\sim 10^{-2}$ eV sind charakteristisch für die Phononen. Beispiele: Al $\Theta_D =$

394 K, Diamant $\Theta_D = 1860$ K, Kalium $\Theta_D = 100$ K. Die Schallgeschwindigkeit, die bei $c_j \sim 10^2 - 10^3$ m/s liegt, hängt eng mit Θ_D zusammen. Der hohen Debye-Temperatur von Diamant entspricht die hohe Schallgeschwindigkeit von 10000 – 20000 m/s (je nach Zweig und Richtung).

Ein anderes stark vereinfachendes Modell für Gitterschwingungen ist das **Einstein-Modell**. Es macht die einfache Annahme

$$\omega_s(\vec{q}) = \omega_0 \quad \text{für alle } s, \vec{q} \quad (4.93)$$

Dann erhält man für die innere Energie ($\sum_{\vec{q},s}$ führt zum Faktor $3Nr$)

$$E = E_0 + 3Nr \frac{\hbar\omega_0}{e^{\frac{\hbar\omega_0}{k_B T}} - 1} \quad (4.94)$$

und die spezifische Wärme

$$C_V = \frac{1}{V} \frac{\partial}{\partial T} E = 3 \frac{N}{V} r \hbar \omega_0 \frac{e^{\frac{\hbar\omega_0}{k_B T}} \frac{\hbar\omega_0}{k_B T^2}}{\left(e^{\frac{\hbar\omega_0}{k_B T}} - 1\right)^2} = 3 \frac{N}{V} r k_B \left(\frac{\Theta_E}{T}\right)^2 \frac{e + \frac{\Theta_E}{T}}{\left(e^{\frac{\Theta_E}{T}} - 1\right)^2} \quad (4.95)$$

wobei die für das Phononensystem charakteristische Einsteintemperatur durch

$$k_B \Theta_E = \hbar\omega_0 \quad (4.96)$$

gegeben ist. Im Grenzfall hoher Temperaturen erhält man durch die Entwicklung $e^{\frac{\Theta_E}{T}} \approx 1 + \frac{\Theta_E}{T} + \dots$

$$E - E_0 = 3Nr k_B T, \quad C_V = 3 \frac{N}{V} r k_B, \quad (4.97)$$

also wieder das Dulong-Petit-Gesetz. Im Grenzfall tiefer Temperaturen ist die Ersetzung $e^{\frac{\Theta_D}{T}} - 1 \approx e^{\frac{\Theta_D}{T}}$ gerechtfertigt, und man findet

$$E - E_0 = 3Nr k_B \Theta_E e^{-\frac{\Theta_E}{T}}, \quad C_V = 3 \frac{N}{V} r k_B \left(\frac{\Theta_E}{T}\right)^2 e^{-\frac{\Theta_E}{T}}. \quad (4.98)$$

Innere Energie und spezifische Wärme verschwinden also exponentiell für $T \rightarrow 0$. Das ist charakteristisch für Systeme mit einer Lücke im Anregungsspektrum (beim Einsteinmodell ist die Lücke gerade $\hbar\omega_0 = k_B \Theta_E$).

4.6 Phononen-Zustandsdichte

Für viele Zwecke sind nicht alle Informationen erforderlich, die eine genaue Kenntnis von $\omega_s(\vec{q})$ liefert. Oft genügt die Kenntnis, ob es bei bestimmten Frequenzen Schwingungsanregungen gibt und wenn ja, wie viele. Die Größe, die diese Information enthält und für das Phononenspektrum charakteristisch ist, ist die Zustandsdichte $n(\omega)$. Sie ist definiert als Zahl der Schwingungszustände mit Eigenfrequenz im Frequenzintervall $d\omega$ bei ω pro Frequenzintervall und pro Volumen oder pro Einheitszelle; beide Normierungen sind gebräuchlich (z.B. Ashcroft-Mermin verwendet pro Volumen) und unterscheiden sich nur um einen Faktor der atomaren Dichte N/v . In Formeln ist die Definition der Zustandsdichte:

$$n(\omega) = \frac{1}{N} \sum_s \sum_{\vec{q}} \delta(\omega - \omega_s(\vec{q})) = \frac{V}{N} \sum_s \int_{1.BZ} \frac{d^d q}{(2\pi)^d} \delta(\omega - \omega_s(\vec{q})) \quad (4.99)$$

Damit gilt

$$\begin{aligned} n(\omega)\Delta\omega &= \int_{\omega}^{\omega+\Delta\omega} d\omega' n(\omega') = \frac{1}{N} \sum_{\vec{q}} \int_{\omega}^{\omega+\Delta\omega} d\omega' \delta(\omega' - \omega(\vec{q})) \\ &= \frac{1}{N} \cdot (\text{Zahl der Zustände zwischen } \omega \text{ und } \omega + \Delta\omega) \end{aligned} \quad (4.100)$$

Insgesamt ist die Zustandsdichte hier auf $d \cdot r$ normiert.

$$\int_0^{\infty} d\omega n(\omega) = d \cdot r, \quad (4.101)$$

d.h. die Gesamtzahl der Schwingungszustände pro Einheitszelle ist dr . Wegen

$$\lim_{\delta \rightarrow 0} \text{Im} \frac{1}{x + i\delta} = -\pi\delta(x) \quad (4.102)$$

lässt sich die Zustandsdichte auch schreiben als

$$n(\omega) = -\frac{1}{\pi N} \sum_s \sum_{\vec{q}} \text{Im} \frac{1}{\omega + i0^+ - \omega_s(\vec{q})} \quad (4.103)$$

Ein wesentlicher Grund für die Einführung der Zustandsdichte ist die Tatsache, dass viele Größen letztendlich nur von der Frequenz oder der Energie abhängen; vom Wellenvektor hängen sie nur implizit über $\omega_s(\vec{q})$ ab. Solche Größen, wie z.B. die innere Energie, lassen sich darstellen als

$$\tilde{Q} = \sum_{s, \vec{q}} Q(\omega_s(\vec{q})) \quad (4.104)$$

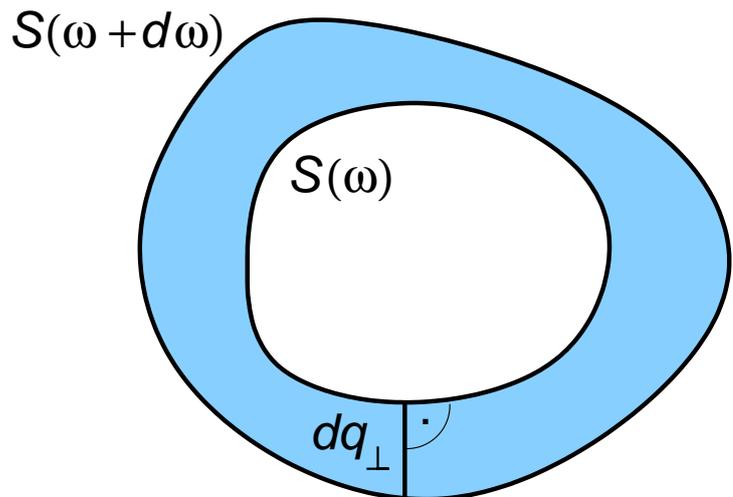
und müssten eigentlich durch Berechnung der \vec{q} -Summe bzw. des entsprechenden d -dimensionalen \vec{q} -Integrals berechnet werden. Kennt man jedoch die dem Schwingungsspektrum entsprechende Zustandsdichte $n(\omega)$, dann gilt

$$\tilde{Q} = \int_0^\infty d\omega n(\omega) Q(\omega) \quad (4.105)$$

Damit ist nur noch ein eindimensionales Integral über die Zustandsdichte zu berechnen.

Abbildung 4.6:

Zweidimensionale Illustration der Konstruktion von Gl. (4.107). Die geschlossenen Kurven sind die durch $\omega_s(\vec{q}) = \omega$ definierten Flächen.



Die Gleichung

$$\omega_s(\vec{q}) = \omega \quad (4.106)$$

definiert eine Fläche $S(\omega)$ im \vec{q} -Raum, und zwar die Fläche der \vec{q} -Punkte, für die die zugehörige Frequenz genau gleich ω ist. Die Zustandsdichte ist daher proportional dem Volumen einer Schale im \vec{q} -Raum, die von den Flächen $S(\omega)$, $S(\omega + \Delta\omega)$ gebildet wird. Es gilt daher

$$n(\omega)d\omega = \frac{V}{N} \sum_s \int_{S(\omega)} \frac{ds}{(2\pi)^d} dq_\perp \quad (4.107)$$

wobei $d\mathbf{s}$ ein Flächenelement von $\mathbf{S}(\boldsymbol{\omega})$ bezeichnet und $d\mathbf{q}_\perp$ den Abstand zur Fläche $\mathbf{S}(\boldsymbol{\omega} + d\boldsymbol{\omega})$ bei diesem Punkt die Oberfläche:

Somit gibt das Integral insgesamt das gesuchte Schalen-Volumen. Für die Punkte der Schale $\mathbf{S}(\boldsymbol{\omega} + d\boldsymbol{\omega})$ gilt, wenn $\vec{\mathbf{q}}$ ein Punkt auf $\mathbf{S}(\boldsymbol{\omega})$ ist:

$$\omega_s(\vec{\mathbf{q}} + d\vec{\mathbf{q}}) = \omega_s(\vec{\mathbf{q}}) + \nabla_{\vec{\mathbf{q}}}\omega_s(\vec{\mathbf{q}}) \cdot d\vec{\mathbf{q}} = \omega + d\omega \quad (4.108)$$

Daraus folgt

$$d\omega = \nabla_{\vec{\mathbf{q}}}\omega_s(\vec{\mathbf{q}}) \cdot d\vec{\mathbf{q}} = |\nabla_{\vec{\mathbf{q}}}\omega_s(\vec{\mathbf{q}})| \cdot d\mathbf{q}_\perp \quad (4.109)$$

Damit erhält man für die Zustandsdichte

$$n(\omega) = \frac{V}{N} \sum_s \frac{1}{(2\pi)^d} \int_{\mathbf{S}(\omega)} \frac{d\mathbf{s}}{|\nabla_{\vec{\mathbf{q}}}\omega_s(\vec{\mathbf{q}})|} \quad (4.110)$$

Die Zustandsdichte ist also durch ein Oberflächenintegral über die Fläche mit konstantem ω gegeben. Im Eindimensionalen wird dies besonders einfach, da die „Fläche“ nur aus einem Punkt besteht; es ist daher nur die Ableitung der Dispersionsrelation zu berechnen und \mathbf{q} durch ω zu substituieren. Bei einer einatomigen linearen Kette mit Kopplung \mathbf{K} zu nächsten Nachbarn ist die Dispersion für einen Zweig gegeben durch

$$\omega^2(\mathbf{q}) = \frac{2\mathbf{K}}{\mathbf{M}}(1 - \cos(\mathbf{q}\mathbf{a})) = \frac{4\mathbf{K}}{\mathbf{M}} \sin^2\left(\frac{\mathbf{q}\mathbf{a}}{2}\right) \quad (4.111)$$

Daraus ergibt sich

$$\omega(\mathbf{q}) = 2\sqrt{\frac{\mathbf{K}}{\mathbf{M}}} \cos\left(\frac{\mathbf{q}\mathbf{a}}{2}\right) = \mathbf{a}\sqrt{\frac{\mathbf{K}}{\mathbf{M}}\left(1 - \sin^2\left(\frac{\mathbf{q}\mathbf{a}}{2}\right)\right)} \quad (4.112)$$

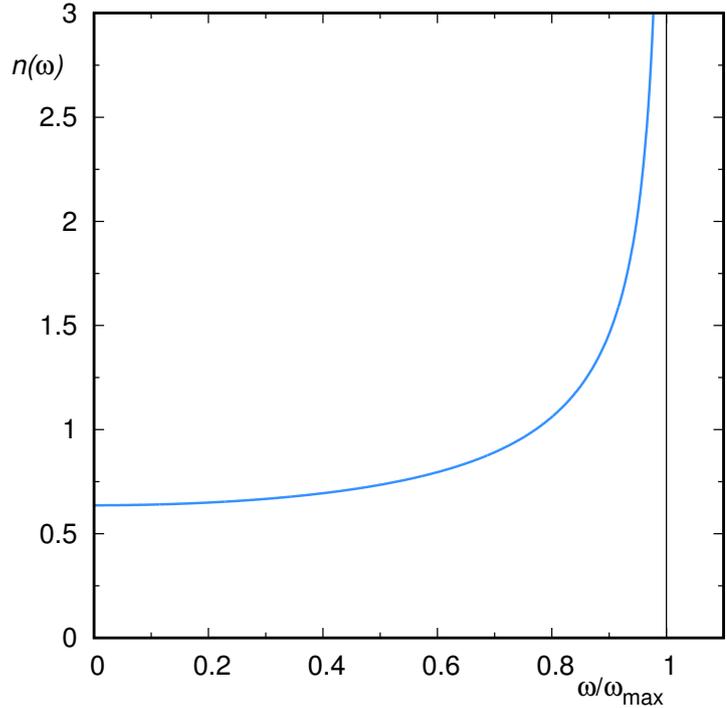
Damit ist die eindimensionale Phononenzustandsdichte (ein Faktor 2 ergibt sich wegen gleichen Verhaltens für positive und negative \mathbf{q})

$$n_{1D}(\omega) = \frac{2\mathbf{a}}{2\pi\mathbf{a}\sqrt{\frac{\mathbf{K}}{\mathbf{M}} - \frac{\omega^2}{4}}} = \frac{2}{\pi} \frac{1}{\sqrt{\omega_{\max}^2 - \omega^2}} \quad (4.113)$$

mit der maximalen Frequenz $\omega_{\max} = 2\sqrt{\frac{\mathbf{K}}{\mathbf{M}}}$. Diese Zustandsdichte ist in Abb. 4.7 gezeigt.

Bei $\omega = \pm\omega_{\max}$ treten die für eine Dimension typischen Van-Hove-Singularitäten auf. Allgemein sind für Nullstellen von $\nabla_{\vec{\mathbf{q}}}\omega_s(\vec{\mathbf{q}})$ Singularitäten

Abbildung 4.7:
Zustandsdichte der
linearen Kette mit
Nächster-Nachbar-
Kopplungskonstante K .



zu erwarten. Diese entsprechen waagerechten Tangenten in der Dispersion $\omega_s(\vec{q})$ für bestimmte Zweige s . Für kleine Frequenzen ergibt sich die Zustandsdichte aus der linearen Dispersionsrelation der akustischen Phononen; dort ist $|\nabla_{\vec{q}}\omega_s(\vec{q})| = c_j$ und die Flächen konstanter Frequenz sind d -dimensionale Kugeln. Daher ist das Verhalten der Zustandsdichte für kleine ω :

$$\begin{aligned}
 d = 1: \quad n(\omega) &= \frac{L}{N} \frac{1}{2\pi c_j} = \frac{a}{2\pi c_j} = \text{const} \\
 d = 2: \quad n(\omega) &= 2 \frac{F}{N} 2\pi \frac{q}{(2\pi)^2 c_j} = 2 \frac{a^2}{2\pi c_j^2} \omega \\
 d = 3: \quad n(\omega) &= 3 \frac{V}{N} 4\pi \frac{q^2}{(2\pi)^3 c_j} = \frac{3a^3}{2\pi^2 c_j^3} \omega^2
 \end{aligned} \tag{4.114}$$

Speziell für das Debye-Modell in 3D gilt das ω^2 -Verhalten der Zustandsdichte im ganzen Bereich:

$$n_D(\omega) = \begin{cases} \frac{3a^3}{2\pi^2 c_j^3} \omega^2 & \text{für } 0 \leq \omega \leq \omega_D \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \tag{4.115}$$

Das Integral über die Zustandsdichte ist (mit $\omega_D = c_j q_d = c_j \sqrt[3]{6\pi^2 \frac{N}{R}}$)

$$\int_0^{\omega_D} d\omega n_D(\omega) = \frac{3a^3}{6\pi^2 c_j^3} \omega_D^3 = 3 \quad (4.116)$$

d.h. es gibt 3 akustische Zweige. Die Zustandsdichte des Einsteinmodells ist noch einfacher; sie ist durch eine Deltafunktion gegeben:

$$n_E(\omega) = d \cdot r \cdot \delta(\omega - \omega_0) \quad (4.117)$$

4.7 Streuung an Gitterschwingungen

Die ideale Methode zur Bestimmung der Phononendispersion ist die inelastische Neutronstreuung (vergleiche Kapitel 2.3). Dabei verlässt ein mit Impuls $\hbar \vec{k}$ einlaufendes Neutron den Kristall mit Impuls $\hbar \vec{k}'$, wobei ein Phonon mit Wellenvektor $\pm \vec{q}$ emittiert bzw. absorbiert wird. Es gilt Impulserhaltung

$$\vec{k} = \vec{k}' + \vec{q} \quad (4.118)$$

und Energieerhaltung

$$\frac{\hbar^2 k^2}{2M_n} = \frac{\hbar^2 k'^2}{2M_n} \pm \hbar \omega_s(\pm \vec{q}) \quad (4.119)$$

mit Masse des Neutrons M_n und oberes/unteres Vorzeichen für Emission/Absorption. Aus der Messung von Streuwinkel ϑ und Energieverlust des Neutrons werden der Wellenvektor \vec{k}' und daraus \vec{q} sowie $\omega_s(\vec{q})$ des Phonons bestimmt. Der Streuprozess wird nun durch den differentiellen Streuquerschnitt (oder Wirkungsquerschnitt) beschrieben, für den in Bornscher Näherung gilt:

$$\frac{d^2\sigma}{d\omega d\Omega} = A_{\vec{q}} S(\vec{q}, \omega) \quad (4.120)$$

Dabei enthält $A_{\vec{q}}$ Details des Wechselwirkungsmechanismus, wobei Ω den Raumwinkel des gestreuten Teilchen relativ zum einfallenden Teilchen darstellt, und $S(\vec{q}, \omega)$ ist der **dynamische Strukturfaktor**. Letzterer enthält die volle Information über die Struktur. Zu dieser Größe gelangt man, wenn man eine Struktur starr durch die individuellen Teilchen positiven \vec{r}_i durch

die Wahrscheinlichkeit beschreibt, zwei Teilchen mit einer gegebenen relativen Position zu finden. Ausgehend von einer Teilchendichte

$$\mathbf{n}(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \quad (4.121)$$

kann man die Dichte-Dichte-Korrelationsfunktion

$$C_{nn}(\vec{r}, \vec{r}') = \langle \mathbf{n}(\vec{r} + \vec{r}') \mathbf{n}(\vec{r}') \rangle \quad (4.122)$$

definieren, bei der $\langle \dots \rangle$ je nach Zusammenhang einen thermischen oder quantenmechanischen Mittelwert darstellt. Integration und Normalisierung ergibt

$$\begin{aligned} P(\vec{r}) &= \frac{1}{N} \left\langle \int d^3r \sum_{ij} \delta(\vec{r} + \vec{r}' - \vec{r}_i) \delta(\vec{r}' - \vec{r}_j) \right\rangle = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{ij} \delta(\vec{r} + \vec{r}_i - \vec{r}_j) \right\rangle \\ &= \frac{1}{V} \sum_{\vec{q}} e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} \frac{1}{N} \left\langle \sum_{ij} e^{i\vec{q} \cdot (\vec{r}_i - \vec{r}_j)} \right\rangle \end{aligned} \quad (4.123)$$

wobei wir die Deltafunktion durch eine Fouriertransformation ersetzt haben. Darin identifizieren wir den **statistischen Strukturfaktor**

$$S(\vec{q}) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{ij} e^{i\vec{q} \cdot (\vec{r}_i - \vec{r}_j)} \right\rangle \quad (4.124)$$

Durch Umformung erhalten wir

$$S(\vec{q}) = \frac{1}{N} \sum_i \left(1 + \left\langle \sum_{j \neq i} e^{i\vec{q} \cdot (\vec{r}_i - \vec{r}_j)} \right\rangle \right) = 1 + \frac{N}{V} \int_V d^3r' g(\vec{r}') e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}'} \quad (4.125)$$

mit der **Paarverteilungsfunktion** $g(\vec{r})$. Man kann nach $g(\vec{r})$ auflösen:

$$g(\vec{r}) = \frac{1}{N} \sum_{\vec{q}} e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} (S(\vec{q}) - 1) \quad (4.126)$$

Diese Funktion gibt die Wahrscheinlichkeit an, ein Teilchen bei \vec{r} zu finden, wenn sich bei $\vec{r} = 0$ ein Teilchen befindet. Den statistischen Strukturfaktor können wir auch schreiben als

$$S(\vec{q}) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_i e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}_i} \sum_j e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}_j} \right\rangle \quad (4.127)$$

oder, wenn wir für die Atome in den Gleichgewichtspositionen $\vec{r}_i - \vec{r}_j = \vec{R}_n + \vec{R}_\tau$ schreiben

$$S(\vec{q}) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{\tau} e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}_\tau} \sum_n e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}_n} \right\rangle = \sum_{\vec{G}} \delta_{\vec{q}, \vec{G}} \sum_{\tau} e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}_\tau} \quad (4.128)$$

wegen $\sum_n e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}_n} = N \sum_{\vec{G}} \delta_{\vec{q}, \vec{G}}$, da sich die Phasen für alle $\vec{q} \neq \vec{G}$ aufheben. $S(\vec{q})$ weist also scharfe Peaks bei den reziproken Gittervektoren \vec{G} auf. Er kann auch durch die Fouriertransformierte Dichte dargestellt werden.

$$n_{\vec{q}} = \frac{1}{V} \int d^3r n(\vec{r}) e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}} = \frac{1}{V} \sum_j e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}_j} \quad (4.129)$$

Für $\vec{q} \neq 0$ beschreibt das Abweichungen von der mittleren Teilchendichte $n_{\vec{q}=0} = n = \frac{N}{V}$; diese heißen **Dichtefluktuationen**; den Strukturfaktor kann man als Funktion der Teilchenzahlfuktuationen $N_{\vec{q}} = n_{\vec{q}} V$ schreiben

$$S(\vec{q}) = \frac{1}{N} \langle N_{\vec{q}} N_{-\vec{q}} \rangle \quad (4.130)$$

Es handelt sich also um eine Fouriertransformierte Dichte-Dichte-Autokorrelationsfunktion. Um nun Korrelationen zwischen zeitabhängigen Teilchenpositionen zu beschreiben, verwendet man den dynamischen Strukturfaktor

$$\begin{aligned} S(\vec{q}, \omega) &= \frac{1}{2\pi} \int dt e^{-i\omega t} \frac{1}{N} \left\langle \sum_{ij} e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}_i(t)} e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}_j(0)} \right\rangle \\ &= \frac{1}{2\pi} \int dt e^{-i\omega t} \frac{1}{N} \langle N_{\vec{q}}(t) N_{-\vec{q}}(0) \rangle \end{aligned} \quad (4.131)$$

Wir nehmen jetzt an, dass wir ein Bravaisgitter vorliegen haben und dass die Ionen zeitabhängige Positionen

$$\vec{R}_n(t) = \vec{R}_{n0} + \vec{u}_n(t) \quad (4.132)$$

mit Gleichgewichtspositionen \vec{R}_{n0} haben. Dann ist der dynamische Strukturfaktor

$$\begin{aligned} S(\vec{q}, \omega) &= \frac{1}{N} \frac{1}{2\pi} \int dt e^{i\omega t} \sum_{nn'} \langle e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}_n(0)} e^{-i\vec{q} \cdot \vec{R}_{n'}(t)} \rangle \\ &= \frac{1}{N} \frac{1}{2\pi} \int dt e^{i\omega t} \sum_{nn'} \underbrace{\langle e^{i\vec{q} \cdot (\vec{R}_{n0} + \vec{u}_n(0))} e^{-i\vec{q} \cdot (\vec{R}_{n'0} + \vec{u}_{n'}(t))} \rangle}_A \end{aligned} \quad (4.133)$$

Bei der Auswertung des Erwartungswertes \mathbf{A} müssen wir die $\vec{\mathbf{u}}_n$ als quantenmechanische Operatoren auffassen (da wir sie bald durch Phononen-Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren ausdrücken werden), und die Gleichgewichtspositionen sind Parameter. Also gilt

$$\begin{aligned} \mathbf{A} &= e^{i\vec{\mathbf{q}} \cdot (\vec{\mathbf{R}}_{n0} - \vec{\mathbf{R}}_{n'0})} \left\langle e^{i\vec{\mathbf{q}} \cdot \vec{\mathbf{u}}_n(0)} e^{-i\vec{\mathbf{q}} \cdot \vec{\mathbf{u}}_{n'}(t)} \right\rangle \\ &= e^{i\vec{\mathbf{q}} \cdot (\vec{\mathbf{R}}_{n0} - \vec{\mathbf{R}}_{n'0})} \left\langle e^{i\vec{\mathbf{q}} \cdot (\vec{\mathbf{u}}_n(0) - \vec{\mathbf{u}}_{n'}(t))} e^{\frac{1}{2}[\vec{\mathbf{q}} \cdot \vec{\mathbf{u}}_n(t), \vec{\mathbf{q}} \cdot \vec{\mathbf{u}}_{n'}(0)]} \right\rangle \end{aligned} \quad (4.134)$$

wobei im letzten Schritt eine Form des Baker-Campbell-Hausdorff-Formel

$$e^{\hat{\mathbf{A}}} e^{\hat{\mathbf{B}}} = e^{\hat{\mathbf{A}} + \hat{\mathbf{B}}} e^{\frac{1}{2}[\hat{\mathbf{A}}, \hat{\mathbf{B}}]} \quad \text{falls} \quad [\hat{\mathbf{A}}, [\hat{\mathbf{A}}, \hat{\mathbf{B}}]] = [[\hat{\mathbf{A}}, \hat{\mathbf{B}}], \hat{\mathbf{B}}] = 0 \quad (4.135)$$

verwendet wurde. Außerdem benötigen wir die Kumulantenformel

$$\langle e^{\hat{\mathbf{L}}} \rangle = e^{\frac{1}{2} \langle \hat{\mathbf{L}}^2 \rangle} \quad (4.136)$$

für den thermischen Erwartungswert und eine Linearkombination $\hat{\mathbf{L}} = \mathbf{x}\hat{\mathbf{a}} + \mathbf{y}\hat{\mathbf{a}}$ von Boseoperatoren. Aus der Kombination beider Theoreme folgt

$$\langle e^{\hat{\mathbf{A}}} e^{\hat{\mathbf{B}}} \rangle = e^{\frac{1}{2} \langle \hat{\mathbf{A}}^2 + 2\hat{\mathbf{A}}\hat{\mathbf{B}} + \hat{\mathbf{B}}^2 \rangle} \quad (4.137)$$

und damit

$$\langle e^{i\vec{\mathbf{q}} \cdot \vec{\mathbf{u}}_n(0)} e^{-i\vec{\mathbf{q}} \cdot \vec{\mathbf{u}}_{n'}(t)} \rangle = e^{-2\mathcal{W}} e^{\langle (\vec{\mathbf{q}} \cdot \vec{\mathbf{u}}_n(0)) \cdot (\vec{\mathbf{q}} \cdot \vec{\mathbf{u}}_{n'}(t)) \rangle} \quad (4.138)$$

mit

$$2\mathcal{W} = \langle (\vec{\mathbf{q}} \cdot \vec{\mathbf{u}}_n(0))^2 \rangle = \langle (\vec{\mathbf{q}} \cdot \vec{\mathbf{u}}_{n'}(t))^2 \rangle, \quad (4.139)$$

dem sogenannten **Debye-Waller-Faktor**. Damit ist der dynamische Strukturfaktor

$$S(\vec{\mathbf{q}}, \omega) = e^{-2\mathcal{W}} \int \frac{dt}{2\pi} e^{i\omega t} \sum_n e^{-i\vec{\mathbf{q}} \cdot \vec{\mathbf{R}}_{n0}} e^{\langle (\vec{\mathbf{q}} \cdot \vec{\mathbf{u}}_n(0)) (\vec{\mathbf{q}} \cdot \vec{\mathbf{u}}_n(t)) \rangle} \quad (4.140)$$

Wir entwickeln für kleine Auslenkungen

$$e^{\langle (\vec{\mathbf{q}} \cdot \vec{\mathbf{u}}_n(0)) (\vec{\mathbf{q}} \cdot \vec{\mathbf{u}}_n(t)) \rangle} \approx 1 + \langle (\vec{\mathbf{q}} \cdot \vec{\mathbf{u}}_n(0)) (\vec{\mathbf{q}} \cdot \vec{\mathbf{u}}_n(t)) \rangle \quad (4.141)$$

In 0. Ordnung erhalten wir

$$S_{(0)}(\vec{\mathbf{q}}, \omega) = e^{-2\mathcal{W}} \delta(\omega) \mathbf{N} \sum_{\vec{\mathbf{G}}} \delta_{\vec{\mathbf{G}}, \vec{\mathbf{q}}} \quad (4.142)$$

Die Summe läuft über die reziproken Gittervektoren \vec{G} , und da der Impulsübertrag \vec{q} des Neutrons nicht auf die 1. Brillouinzone beschränkt ist, bedeutet diese Gleichung, dass in 0. Ordnung in den Auslenkungen, also im starren Gitter, nur Neutronenreflexe vorkommen, bei denen der übertragene Impuls einem reziproken Gittervektor entspricht. Damit wird also bei endlichen Temperaturen die Intensität der elastischen Braggpeaks durch den Debye-Waller-Faktor verringert.

Nun kommen wir zur ersten Ordnung in den Auslenkungen und schreiben diese durch Phononen-Erzeuger und -vernichter:

$$\vec{u}_n = \sum_{\vec{k}n} \sqrt{\frac{\hbar}{2M\omega_j(\vec{k})}} (\mathbf{a}_{\vec{k}j} + \mathbf{a}_{-\vec{k}j}^\dagger) \vec{e}_j(\vec{k}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_{n0}} \quad (4.143)$$

Damit erhält man für den Strukturfaktor in 1. Ordnung in den Auslenkungen:

$$\begin{aligned} S_{(1)}(\vec{q}, \omega) = e^{-2W} \sum_j \frac{\hbar}{2M\omega_j(\vec{k})} (\vec{q} \cdot \vec{e}_j(\vec{q}))^2 & \left(\langle \mathbf{a}_{\vec{q}j}^\dagger \mathbf{a}_{\vec{q}j} \rangle \delta(\omega - \omega_j(\vec{q})) \right. \\ & \left. + (1 + \langle \mathbf{a}_{-\vec{q}j}^\dagger \mathbf{a}_{-\vec{q}j} \rangle) \delta(\omega + \omega_j(\vec{q})) \right) \end{aligned} \quad (4.144)$$

Also sind scharfe Deltapeaks von $S_{(1)}(\vec{q}, \omega)$ bei den Phononeneigenfrequenzen $\omega_j(\vec{q})$ zu erwarten; deshalb eignet sich die Messung des Strukturfaktors durch Neutronenstreuung zur Ausmessung des Phononenspektrums.

5. Nicht wechselwirkende Elektronen im Festkörper

Das Thema dieses und der folgenden Kapitel ist die elektronische Struktur des Festkörpers. Dabei nehmen wir zunächst an, dass das Gitter starr ist, d.h. dass die Ionen am festen Positionen \vec{R}_n sitzen; das entspricht der Entkopplung von Elektronen- und Gitterbewegung, die in der Born-Oppenheimer-Näherung gerechtfertigt ist. Wir nehmen sogar an, dass die Temperatur so niedrig ist, dass die Ionen nicht aus ihren Gleichgewichtspositionen ausgelenkt sind. Wir betrachten auch zunächst Elektronen, die nicht miteinander wechselwirken (d.h. deren Coulombabstoßung vernachlässigt wird). Erst im nächsten Kapitel wird die Begründung nachgeliefert: ein wechselwirkendes Elektronensystem lässt sich oft auf ein nichtwechselwirkendes abbilden, wobei die Wechselwirkung in Parametern verschwindet. Man kann sich das Einteilchen-Potential also als effektives Potential vorstellen. Wir diskutieren den Hamiltonoperator

$$H = \sum_{i=1}^{N_e} \frac{\vec{p}_i^2}{2m} + \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{n=1}^N v(\vec{r}_i - \vec{R}_n) \quad (5.1)$$

mit Zahl der Elektronen N_e , Zahl der Atome N , \vec{p}_i Elektronenimpuls und $v(\vec{r}_i - \vec{R}_n)$ Potential für ein einzelnes Elektron, das von der Einheitszelle n erzeugt wird. Hat die Kristallstruktur eine Basis, dann ist

$$v(\vec{r}_i - \vec{R}_n) = \sum_{\tau} \tilde{v}(\vec{r}_i - \vec{R}_n - \vec{R}_{\tau}) \quad (5.2)$$

Ein Hamiltonoperator (5.1) heißt **Einteilchen-Hamiltonoperator**, da er sich additiv aus Einteilchen-Anteilen zusammensetzt; die exakten Einteilchen-Eigenfunktionen lassen sich als antisymmetrisches Produkt der Einteilchen-Eigenfunktion darstellen (als Slater-Determinante). Die Antisymmetrisierung ist wegen des Pauliprinzips erforderlich und ist hier die einzige Auswirkung des Vielteilchencharakters. Ein echter Vielteilchen-Hamiltonoperator mit Wechselwirkungstermen $\bar{v}(\vec{r}_i - \vec{r}_j)$ lässt sich nicht mehr als Summe von

Einteilchenanteilen darstellen, und die exakte Vielteilchen-Eigenfunktion ist nicht mehr als Slater-Determinante darstellbar.

5.1 Elektronen im periodischen Potential

Wir beginnen mit einem einzelnen Elektron im periodischen Potential, für das die Schrödingergleichung

$$\mathbf{H}\psi(\vec{r}) = \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\vec{r}) \right) \psi(\vec{r}) = \varepsilon\psi(\vec{r}) \quad (5.3)$$

mit translationsinvariantem $V(\vec{r})$

$$V(\vec{r}) = V(\vec{r} + \vec{R}), \quad \vec{R} \text{ Gittervektor} \quad (5.4)$$

gilt. Mit der Symmetrie der Translationsinvarianz ist eine Erhaltungsgröße verbunden, die mit dem Hamiltonoperator vertauscht, und zwar der Translationsoperator $T_{\vec{R}}$ um Gittervektoren. Er ist definiert durch

$$T_{\vec{R}}f(\vec{r}) = f(\vec{r} + \vec{R}) \quad (5.5)$$

für beliebiges $f(\vec{r})$. $T_{\vec{R}}$ vertauscht mit \mathbf{H} : $[T_{\vec{R}}, \mathbf{H}] = 0$, denn

$$\begin{aligned} T_{\vec{R}}\mathbf{H}f(\vec{r}) &= T_{\vec{R}}\left(\frac{\vec{p}^2}{2m} + V(\vec{r})\right)f(\vec{r}) = \left(\frac{\vec{p}^2}{2m} + V(\vec{r} + \vec{R})\right)f(\vec{r} + \vec{R}) \\ &= \left(\frac{\vec{p}^2}{2m} + V(\vec{r})\right)f(\vec{r} + \vec{R}) = \mathbf{H}T_{\vec{R}}f(\vec{r}) \end{aligned} \quad (5.6)$$

Die Translationsoperatoren vertauschen auch untereinander: $[T_{\vec{R}}, T_{\vec{R}'}] = 0$,

$$T_{\vec{R}}T_{\vec{R}'} = T_{\vec{R}'}T_{\vec{R}} = T_{\vec{R}+\vec{R}'} \quad (5.7)$$

Also müssen die Eigenfunktionen von \mathbf{H} als gemeinsame Eigenfunktionen von \mathbf{H} und allen $T_{\vec{R}}$ ausgewählt werden können:

$$\mathbf{H}\psi(\vec{r}) = \varepsilon\psi(\vec{r}); \quad T_{\vec{R}}\psi(\vec{r}) = c(\vec{R})\psi(\vec{r}) \quad (5.8)$$

mit den gemeinsamen Eigenfunktionen $\psi(\vec{r})$ und Eigenwerten $c(\vec{R})$ von $T_{\vec{R}}$. Für diese gilt:

$$c(\vec{R})c(\vec{R}') = c(\vec{R} + \vec{R}'); \quad c(\vec{R})c(-\vec{R}) = 1; \quad c(\vec{R})^2 = c(2\vec{R}). \quad (5.9)$$

Für die Normierung gilt

$$1 = \int d^3\mathbf{r} |\psi(\vec{\mathbf{r}})|^2 = \int d^3\mathbf{r} |\psi(\vec{\mathbf{r}} + \vec{\mathbf{R}})|^2 = \int d^3\mathbf{r} |c(\vec{\mathbf{R}})|^2 |\psi(\vec{\mathbf{r}})|^2 = |c(\vec{\mathbf{R}})|^2. \quad (5.10)$$

Daraus folgt

$$c(\vec{\mathbf{R}}) = e^{i\vec{\mathbf{k}} \cdot \vec{\mathbf{R}}}, \quad (5.11)$$

und die Eigenfunktionen des gitterperiodischen Hamiltonoperators erfüllen

$$\psi(\vec{\mathbf{r}} + \vec{\mathbf{R}}) = e^{i\vec{\mathbf{k}} \cdot \vec{\mathbf{R}}} \psi(\vec{\mathbf{r}}) \quad (5.12)$$

Die Eigenfunktionen können sich also von Elementarzelle zu Elementarzelle um einen Phasenfaktor unterscheiden. Allerdings ist die Elektronendichte wieder periodisch

$$|\psi(\vec{\mathbf{r}})|^2 = |\psi(\vec{\mathbf{r}} + \vec{\mathbf{R}})|^2 \quad (5.13)$$

Wie im Kapitel 4.3 berücksichtigen wir die Endlichkeit des Systems wieder durch periodische Randbedingungen; dann gilt für die Eigenfunktionen

$$\psi(\vec{\mathbf{r}}) = \psi(\vec{\mathbf{r}} + N_i \vec{\mathbf{a}}_i) \quad (5.14)$$

mit den primitiven Einheitsvektoren $\vec{\mathbf{a}}_i$, $i = 1, \dots, d$. Das System umfasst N_i Einheitszellen in den Richtungen $i = 1, \dots, d$, insgesamt $N = \prod_i N_i$. Dadurch sind die $\vec{\mathbf{k}}$ -Werte, die wieder auf die erste Brillouinzone beschränkt werden können, quantisiert und nehmen nur N diskrete Werte an:

$$\vec{\mathbf{k}} = \sum_{i=1}^d \frac{n_i}{N_i} \vec{\mathbf{b}}_i \quad \text{mit } n_i \in \left\{ -\frac{N_i}{2}, \dots, \frac{N_i}{2} - 1 \right\} \quad (5.15)$$

Durch die Taylorentwicklung

$$\begin{aligned} T_{\vec{\mathbf{R}}} f(\vec{\mathbf{r}}) &= f(\vec{\mathbf{r}} + \vec{\mathbf{R}}) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} (\vec{\mathbf{R}} \cdot \nabla)^n f(\vec{\mathbf{r}}) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \left(\frac{i}{\hbar} \vec{\mathbf{R}} \cdot \vec{\mathbf{p}} \right)^n f(\vec{\mathbf{r}}) \\ &= e^{i \frac{\vec{\mathbf{R}} \cdot \vec{\mathbf{p}}}{\hbar}} f(\vec{\mathbf{r}}) \end{aligned} \quad (5.16)$$

sieht man, dass der Translationsoperator explizit durch

$$T_{\vec{\mathbf{R}}} = e^{i \frac{\vec{\mathbf{R}} \cdot \vec{\mathbf{p}}}{\hbar}} \quad (5.17)$$

gegeben ist. Zur Konstruktion einer gemeinsamen Eigenfunktion $\psi_{\vec{k}}(\vec{r})$ von Hamiltonoperator und Translationsoperatoren, wobei $e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}}$ die Eigenwerte von $T_{\vec{R}}$ sind, definieren wir

$$\mathbf{u}_{\vec{k}}(\vec{r}) = e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}}\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) \quad (5.18)$$

Diese Funktionen sind gitterperiodisch, denn

$$\mathbf{u}_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) = e^{-i\vec{k}\cdot(\vec{r} + \vec{R})}\psi_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) = e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}}e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}}e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}}\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \mathbf{u}_{\vec{k}}(\vec{r}) \quad (5.19)$$

Also finden wir für die normierten Eigenfunktionen eines Einteilchen-Hamiltonoperators mit gitterperiodischem Potential:

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}}e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}\mathbf{u}_{\vec{k}}(\vec{r}) \quad (5.20)$$

mit gitterperiodischem Blochfaktor $\mathbf{u}_{\vec{k}}(\vec{r})$. Das ist das **Bloch-Theorem**. Die Einteilchen-Eigenfunktionen eines gitterperiodischen Hamilton-Operators sind also gegeben durch ein Produkt aus einer ebenen Welle und dem gitterperiodischen Bloch-Faktor. Ein Beispiel für eine Blochfunktion in 1D ist in Abb. 5.1 gezeigt.

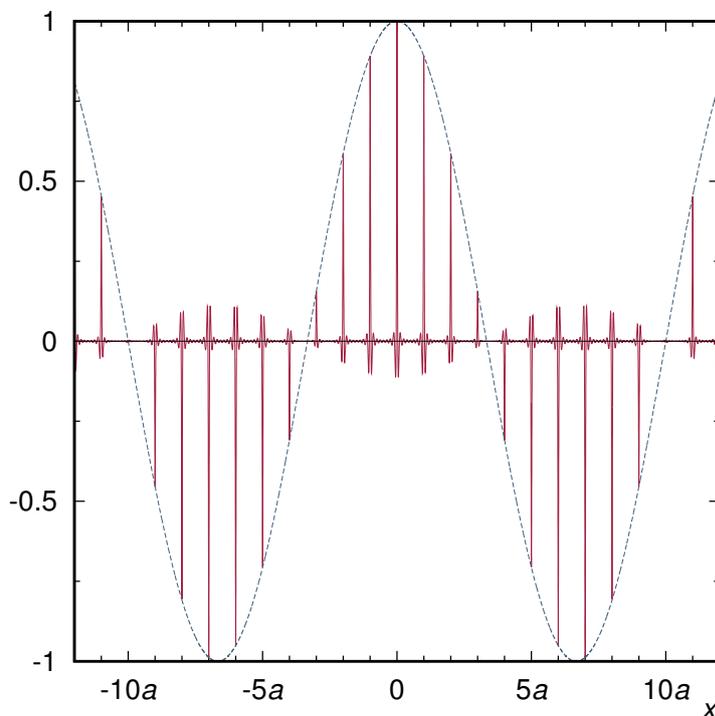


Abbildung 5.1:
Blochfunktion $\psi_{\mathbf{k}}(x)$
für ein eindimensionales
periodisches Potential mit
Gitterkonstante \mathbf{a} und für
eine Wellenzahl $\mathbf{k} = 0.15\pi/\mathbf{a}$.

Aus der Schrödingergleichung kann man eine partielle Differentialgleichung

für die Blochfaktoren gewinnen:

$$\begin{aligned} H\sqrt{V}\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) &= \left(-\frac{\hbar^2\nabla^2}{2m} + V(\vec{r}) \right) e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}\mathbf{u}_{\vec{k}}(\vec{r}) = \varepsilon e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}\mathbf{u}_{\vec{k}}(\vec{r}) \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m}e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}(-\mathbf{k}^2 + 2i\vec{k}\nabla + \nabla^2)\mathbf{u}_{\vec{k}}(\vec{r}) + V(\vec{r})e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}\mathbf{u}_{\vec{k}}(\vec{r}) \end{aligned} \quad (5.21)$$

Für jedes \vec{k} aus der 1. Brillouinzone muss man also für $\mathbf{u}_{\vec{k}}(\vec{r})$ lösen:

$$\mathbf{h}(\vec{k})\mathbf{u}_{\vec{k}}(\vec{r}) \equiv \left[\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{1}{i}\nabla + \vec{k} \right)^2 + V(\vec{r}) \right] \mathbf{u}_{\vec{k}}(\vec{r}) = \varepsilon(\vec{k})\mathbf{u}_{\vec{k}}(\vec{r}) \quad (5.22)$$

Der Wellenvektor geht als Parameter ein. Da $\mathbf{u}_{\vec{k}}(\vec{r})$ periodisch bezüglich Gittertranslationen ist, handelt es sich um eine Randwertaufgabe in einer einzelnen Einheitszelle. Als Lösungen sind für jedes feste \vec{k} Eigenwerte $\varepsilon_n(\vec{k})$ und Eigenfunktionen $\mathbf{u}_{n\vec{k}}(\vec{r})$ zu erwarten. Diese können auf der Einheitszelle orthonormiert werden:

$$\frac{1}{V_{\text{pEZ}}} \int_{V_{\text{pEZ}}} d^3\mathbf{r} \mathbf{u}_{n\vec{k}}^*(\vec{r})\mathbf{u}_{n'\vec{k}}(\vec{r}) = \delta_{nn'} \quad (5.23)$$

Für die Blochfunktionen $\psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}}e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}\mathbf{u}_{n\vec{k}}(\vec{r})$ gilt dann

$$\begin{aligned} &\int_V d^3\mathbf{r} \psi_{n\vec{k}}^*(\vec{r})\psi_{n'\vec{k}'}(\vec{r}) \\ &= \frac{1}{V} \sum_{\vec{R}} \int_{V_{\text{pEZ}}(\vec{R})} d^3\mathbf{r} e^{-i\vec{k}\cdot(\vec{R}+\vec{r})}\mathbf{u}_{n\vec{k}}^*(\vec{R}+\vec{r})e^{i\vec{k}'\cdot(\vec{R}+\vec{r})}\mathbf{u}_{n'\vec{k}'}(\vec{R}+\vec{r}) \\ &= \frac{1}{N} \sum_{\vec{R}} e^{i(\vec{k}'-\vec{k})\cdot\vec{R}} \frac{1}{V_{\text{pEZ}}} \int_{V_{\text{pEZ}}} d^3\mathbf{r} \mathbf{u}_{n\vec{k}}^*(\vec{r})\mathbf{u}_{n'\vec{k}'}(\vec{r}) = \delta_{\vec{k}\vec{k}'}\delta_{nn'} \end{aligned} \quad (5.24)$$

Eigenfunktionen $\psi_{n\vec{k}}(\vec{r})$ und Energieeigenwerte $\varepsilon_n(\vec{k})$ für das Elektron im periodischen Potential sind also durch zwei Quantenzahlen zu klassifizieren, den Wellenvektor \vec{k} aus der 1. Brillouinzone und den Index n , der die diskreten Eigenwerte des Randwertproblems für die Blochfunktionen $\mathbf{u}_{n\vec{k}}(\vec{r})$ nummeriert. Dieser Index heißt **Bandindex** n . Es gibt unendlich viele Bänder, da der effektive Hamiltonoperator $\mathbf{h}(\vec{k})$ selbstadjungiert ist; seine Eigenfunktionen $\mathbf{u}_{n\vec{k}}(\vec{r})$ bilden eine Basis auf dem Raum der über

der Elementarzelle V_{pEZ} quadratintegrablen Funktionen. Also muss auch die Vollständigkeitsrelation

$$\sum_{\mathbf{n}} \mathbf{u}_{\mathbf{n}\vec{\mathbf{k}}}^*(\vec{\mathbf{r}}) \mathbf{u}_{\mathbf{n}\vec{\mathbf{k}}}(\vec{\mathbf{r}}') = V_{\text{pEZ}} \delta(\vec{\mathbf{r}} - \vec{\mathbf{r}}') \quad (5.25)$$

erfüllt sein. Zwar sind die erlaubten $\vec{\mathbf{k}}$ -Werte diskret, aber da sie in der Brillouinzone dicht liegen, werden die Dispersionsrelationen $\varepsilon_{\mathbf{n}}(\vec{\mathbf{k}})$ als Funktionen einer kontinuierlichen Variable $\vec{\mathbf{k}}$ betrachtet. Allerdings kann es an speziellen Punkten, Linien oder Flächen der Brillouinzone zu **Bandentartungen** mit $\varepsilon_{\mathbf{n}}(\vec{\mathbf{k}}) = \varepsilon_{\mathbf{n}'}(\vec{\mathbf{k}})$ für $\mathbf{n} \neq \mathbf{n}'$ kommen.

Ein anderer Beweis für das Bloch-Theorem läuft über die Fourier-Transformation der Schrödingergleichung, die wir im Folgenden benötigen. Da das Potential periodisch ist, kann man es in eine Fourierreihe entwickeln, wobei die Fourierkoeffizienten durch die reziproken Gittervektoren bestimmt sind:

$$V(\vec{\mathbf{r}}) = \sum_{\vec{\mathbf{G}}} V_{\vec{\mathbf{G}}} e^{i\vec{\mathbf{G}} \cdot \vec{\mathbf{r}}} \quad \text{mit} \quad V_{\vec{\mathbf{G}}} = \frac{1}{V_{\text{pEZ}}} \int_{V_{\text{pEZ}}} d^3\mathbf{r} V(\vec{\mathbf{r}}) e^{-i\vec{\mathbf{G}} \cdot \vec{\mathbf{r}}} \quad (5.26)$$

Auch die gesuchte Wellenfunktion wird als Fourierreihe angesetzt:

$$\psi(\vec{\mathbf{r}}) = \sum_{\vec{\mathbf{q}}} c_{\vec{\mathbf{q}}} e^{i\vec{\mathbf{q}} \cdot \vec{\mathbf{r}}} \quad (5.27)$$

Die Wellenfunktion ist nicht als gitterperiodisch vorausgesetzt, aber sie muss die periodischen Randbedingungen erfüllen: $\vec{\mathbf{q}} = \sum_{i=1}^3 \frac{n_i}{N_i} \vec{\mathbf{b}}_i$ mit $n_i \in \mathbb{Z}$, wobei die $\vec{\mathbf{b}}_i$ das reziproke Gitter aufspannen und die $\vec{\mathbf{q}}$ nicht auf die erste Brillouinzone festgelegt sind. Die Systemgröße ist $N_i \vec{\mathbf{a}}_i$, $i = 1, \dots, 3$. Jede Funktion, die die periodischen Randbedingungen erfüllt, lässt sich so darstellen. Jetzt setzen wir die Fourierentwicklung für Potential und Wellenfunktion in die Schrödingergleichung ein:

$$\begin{aligned} \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{\mathbf{r}}) \right) \psi(\vec{\mathbf{r}}) &= \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \sum_{\vec{\mathbf{G}}} V_{\vec{\mathbf{G}}} e^{i\vec{\mathbf{G}} \cdot \vec{\mathbf{r}}} \right) \sum_{\vec{\mathbf{q}}} c_{\vec{\mathbf{q}}} e^{i\vec{\mathbf{q}} \cdot \vec{\mathbf{r}}} \\ &= \sum_{\vec{\mathbf{q}}} \left(\frac{\hbar^2 \mathbf{q}^2}{2m} + \sum_{\vec{\mathbf{G}}} V_{\vec{\mathbf{G}}} e^{i\vec{\mathbf{G}} \cdot \vec{\mathbf{r}}} \right) c_{\vec{\mathbf{q}}} e^{i\vec{\mathbf{q}} \cdot \vec{\mathbf{r}}} = \sum_{\vec{\mathbf{q}}} \frac{\hbar^2 \mathbf{q}^2}{2m} c_{\vec{\mathbf{q}}} e^{i\vec{\mathbf{q}} \cdot \vec{\mathbf{r}}} + \sum_{\vec{\mathbf{q}} \vec{\mathbf{G}}} V_{\vec{\mathbf{G}}} e^{i(\vec{\mathbf{G}} + \vec{\mathbf{q}}) \cdot \vec{\mathbf{r}}} \\ &= \sum_{\vec{\mathbf{q}}} \left(\frac{\hbar^2 \mathbf{q}^2}{2m} c_{\vec{\mathbf{q}}} + \sum_{\vec{\mathbf{G}}} V_{\vec{\mathbf{G}}} c_{\vec{\mathbf{q}} - \vec{\mathbf{G}}} \right) e^{i\vec{\mathbf{q}} \cdot \vec{\mathbf{r}}} = \varepsilon \sum_{\vec{\mathbf{q}}} c_{\vec{\mathbf{q}}} e^{i\vec{\mathbf{q}} \cdot \vec{\mathbf{r}}} \end{aligned}$$

(5.28)

und damit

$$\sum_{\vec{q}} \left[\left(\frac{\hbar^2 q^2}{2m} - \varepsilon \right) c_{\vec{q}} + \sum_{\vec{G}} V_{\vec{G}} c_{\vec{q}-\vec{G}} \right] e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} = 0 \quad (5.29)$$

Da die Funktionen $e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}}$ ein Orthonormalsystem bilden, folgt

$$\left(\frac{\hbar^2 q^2}{2m} - \varepsilon \right) c_{\vec{q}} + \sum_{\vec{G}} V_{\vec{G}} c_{\vec{q}-\vec{G}} = 0 \quad (5.30)$$

Zu jedem \vec{q} (aus dem gesamten \vec{k} -Raum) existiert nun ein eindeutiges \vec{k} aus der ersten Brillouinzone und ein eindeutiger reziproker Gittervektor \vec{G}_0 sodass $\vec{q} = \vec{k} - \vec{G}_0$. Dann folgt

$$\left(\frac{\hbar^2}{2m} (\vec{k} - \vec{G}_0)^2 - \varepsilon \right) c_{\vec{k}-\vec{G}_0} + \sum_{\vec{G}} V_{\vec{G}-\vec{G}_0} c_{\vec{k}-\vec{G}} = 0 \quad (5.31)$$

Das stellt für jedes \vec{k} aus der 1. Brillouinzone ein lineares homogenes Gleichungssystem für die Koeffizienten $c_{\vec{k}-\vec{G}_0}$ dar. Es werden nur Koeffizienten verknüpft, die sich um reziproke Gittervektoren unterscheiden. Also gibt es für jedes \vec{k} aus der 1. Brillouinzone ein eigenes Gleichungssystem, das von denen zu anderen \vec{k}' entkoppelt ist. Man kann also die möglichen Lösungen nach \vec{k} klassifizieren und erhält

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} c_{\vec{k}-\vec{G}} e^{i(\vec{k}-\vec{G})\cdot\vec{r}} = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \sum_{\vec{G}} c_{\vec{k}-\vec{G}} e^{-i\vec{G}\cdot\vec{r}} \quad (5.32)$$

Also lassen sich die Eigenfunktionen der Schrödingergleichung darstellen als

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{\vec{k}}(\vec{r}) \quad (5.33)$$

mit \vec{k} aus der 1. Brillouinzone und

$$u_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} c_{\vec{k}-\vec{G}} e^{-i\vec{G}\cdot\vec{r}} = u_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) \quad \text{wegen } e^{-i\vec{G}\cdot\vec{R}} = 1 \quad (5.34)$$

Es ergibt sich also wieder das Blochtheorem.

5.2 Fast freie Elektronen

In dieser Näherung sind der Ausgangspunkt freie Elektronen, für die das periodische Potential eine kleine Störung darstellt, das in quantenmechanischer, zeitunabhängiger Störungsrechnung behandelt werden kann. Wir beginnen mit der fouriertransformierten Schrödingergleichung

$$\left(\frac{\hbar^2}{2m} (\vec{k} - \vec{G}_0)^2 - \varepsilon \right) c_{\vec{k}-\vec{G}_0} + \sum_{\vec{G}} V_{\vec{G}-\vec{G}_0} c_{\vec{k}-\vec{G}} = 0 \quad (5.35)$$

mit \vec{k} aus der 1. Brillouinzone und reziproken Gittervektoren \vec{G}, \vec{G}_0 . In 0. Ordnung im Potential kann man dieses ganz vernachlässigen ($V \approx 0$).

In diesem Fall sind alle Fourierkoeffizienten $V_{\vec{G}}$ exakt null; daher folgt aus (5.35)

$$\left(\frac{\hbar^2}{2m} (\vec{k} - \vec{G}_0)^2 - \varepsilon \right) c_{\vec{k}-\vec{G}_0} = 0 \quad (5.36)$$

also entweder

$$c_{\vec{k}-\vec{G}_0} = 0 \quad \text{oder} \quad \varepsilon = \varepsilon_{\vec{k}-\vec{G}_0}^{(0)} \quad (5.37)$$

Der zweite Fall tritt nur für ein einziges \vec{G}_0 ein, es sei denn, einige der $\varepsilon_{\vec{k}-\vec{G}_0}^{(0)}$ wären gleich für mehrere verschiedene \vec{G}_0 . Wenn keine solche Entartung vorliegt, hat man wie erwartet freie Elektronen als Lösung. (Im Fall eines Satzes von reziproken Gittervektoren $\vec{G}_1, \dots, \vec{G}_m$, die $\varepsilon_{\vec{k}-\vec{G}_1}^{(0)} = \dots = \varepsilon_{\vec{k}-\vec{G}_m}^{(0)}$ erfüllen, gibt es m unabhängige, entartete Ebene-Wellen-Lösungen, und man hat die freie Wahl bei den $c_{\vec{k}-\vec{G}_0}$.) Es folgt

$$\varepsilon = \varepsilon_{\vec{G}_0}^{(0)}(\vec{k}) \equiv \varepsilon_{\vec{k}-\vec{G}_0}^{(0)} = \frac{\hbar^2}{2m} (\vec{k} - \vec{G}_0)^2 \quad (5.38)$$

Das Gitter ist durch reziprokes Gitter und Brillouinzone berücksichtigt, aber eigentlich macht sich erst das von Null verschiedene periodische Gitter bemerkbar. Für freie Elektronen hat man wie immer die Dispersion

$$\varepsilon^{(0)}(\vec{q}) = \frac{\hbar^2 q^2}{2m} \quad (5.39)$$

und ebene Wellen als Eigenfunktionen

$$\psi_{\vec{q}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} \quad (5.40)$$

mit dem Volumen V des Systems und diskretem \vec{q} , das alle mit den periodischen Randbedingungen verträglichen Werte durchläuft, also nicht auf die 1. Brillouinzone beschränkt ist. Darstellbar ist es aber immer durch \vec{k} aus der 1. Brillouinzone und reziprotem Gittervektor \vec{G}_0 , sobald man eine Gitterstruktur zugrunde legt:

$$\vec{q} = \vec{k} - \vec{G}_0, \quad \varepsilon_{\vec{G}_0}^{(0)}(\vec{k}) = \frac{\hbar^2}{2m} (\vec{k} - \vec{G}_0)^2, \quad \psi_{\vec{G}_0}(\vec{k}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{-i\vec{G}_0 \cdot \vec{r}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \quad (5.41)$$

Eigenenergien und -funktionen sind durch zwei Quantenzahlen charakterisiert, \vec{k} aus der 1. Brillouinzone und \vec{G}_0 . Die Eigenfunktionen sind ein Produkt aus ebener Welle $e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}$ und der gitterperiodischen Funktion $e^{-i\vec{G}_0 \cdot \vec{r}}$, dem Blochfaktor im Fall freier Elektronen. Die \vec{G}_0 übernehmen die Rolle des Bandindex n .

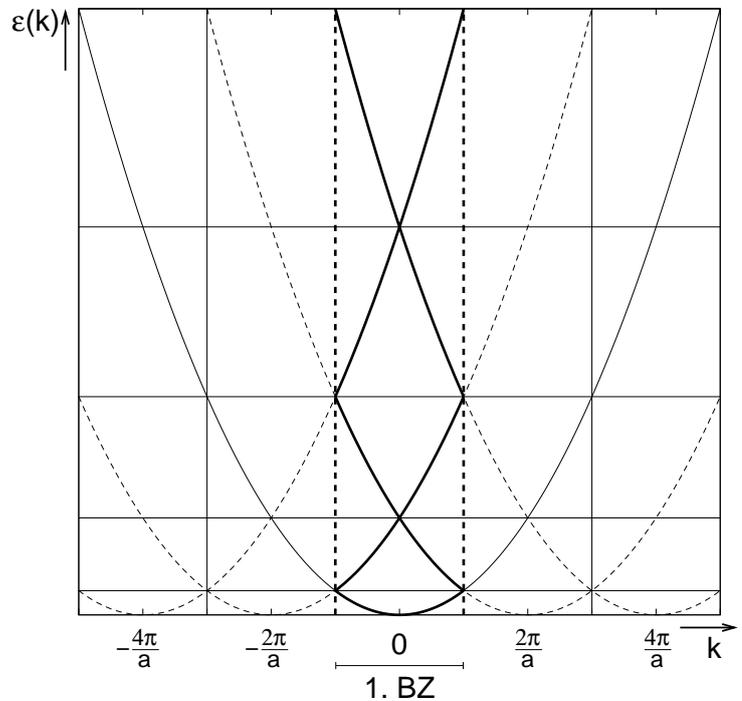


Abbildung 5.2: Freie Elektronenbänder in einer Dimension; ausgedehntes und reduziertes Zonenschema.

Die Abb. 5.2 zeigt die Bandstruktur freier Elektronen für ein eindimensionales System ohne periodisches Potential, bei dem aber die Periodizität durch Brillouinzonengrenzen berücksichtigt ist. Wegen der Translationsinvarianz ist die Dispersion periodisch mit Periode $\frac{2\pi}{a}$, d.h. die freie Elektronen-Parabel kann bei jedem reziproken Gittervektor $\vec{G}_0 = \frac{2n\pi}{a}$, $n \in \mathbb{Z}$ beginnen. Das führt zu dem sogenannten **ausgedehnten Zonenschema**, in dem in jeder Kopie der ersten Brillouinzone dieselbe Information steckt. Daher genügt es, sich auf die 1. Brillouinzone zu beschränken, die **reduziertes Zonenschema** genannt wird. Hier gibt es zu jedem \vec{k} aus

der 1. Brillouinzone unendlich viele erlaubte Energieeigenwerte, die sich im reziproken Gittervektor \vec{G}_0 unterscheiden.

Wir kommen jetzt zum Fall eines endlichen periodischen Potentials. Zunächst kann der Potentialnullpunkt so gewählt werden, dass der Potentialmittelwert, die 0. Fourier-Komponente, verschwindet:

$$V_{\vec{G}_0} \equiv V_0 = \frac{1}{V_{\text{pEZ}}} \int_{V_{\text{pEZ}}} d^3r V(\vec{r}) = 0 \quad (5.42)$$

Dann folgt aus der fouriertransformierten Schrödingergleichung (5.35)

$$\left(\varepsilon_{\vec{k}-\vec{G}_0}^{(0)} - \varepsilon\right) c_{\vec{k}-\vec{G}_0} = - \sum_{\vec{G} \neq \vec{G}_0} V_{\vec{G}-\vec{G}_0} c_{\vec{k}-\vec{G}} \quad (5.43)$$

Darin ist ε die gesuchte neue Eigenenergie in Anwesenheit des Potentials, die sich aber nicht zu sehr von $\varepsilon_{\vec{k}-\vec{G}_0}^{(0)}$ unterscheiden sollte, da das Potential

als schwach angenommen ist. Wir betrachten jetzt das Band zu \vec{G}_1 . Dann kann man annehmen, dass die Fourierkoeffizienten $c_{\vec{k}-\vec{G}}$ für $\vec{G} \neq \vec{G}_1$ klein sind, da sie ja für verschwindendes Potential verschwinden.

Dann ist nämlich nur $c_{\vec{k}-\vec{G}_0} = \frac{1}{\sqrt{V}} \neq 0$ (siehe Gleichung (5.41)). Man kann sich jetzt klarmachen, dass die rechte Seite von (5.43) zweiter Ordnung in V ist. Dazu betrachten wir Gleichung (5.35) noch einmal, schreiben sei diesmal aber für ein anderes \vec{G} , d.h. wir fragen nach den $c_{\vec{k}-\vec{G}}$, die zur selben Eigenenergie im Band \vec{G}_0 gehören.

$$\left(\varepsilon - \varepsilon_{\vec{k}-\vec{G}_0}^{(0)}\right) c_{\vec{k}-\vec{G}} = \sum_{\vec{G} \neq \vec{G}} V_{\vec{G}-\vec{G}} c_{\vec{k}-\vec{G}} = V_{\vec{G}_0-\vec{G}} c_{\vec{k}-\vec{G}_0} + \sum_{\vec{G} \neq \vec{G}_0, \vec{G}} V_{\vec{G}-\vec{G}} c_{\vec{k}-\vec{G}} \quad (5.44)$$

Wir haben also aus der Summe den größten Summanden herausgezogen da $c_{\vec{k}-\vec{G}_0}$ von Größenordnung $0(1)$ ist. Dieser Term ist also linear in V , die anderen Terme der Summe sind mindestens von Ordnung $0(V^2)$. Wir können sie also für kleines V vernachlässigen und erhalten

$$c_{\vec{k}-\vec{G}} = \frac{V_{\vec{G}_0-\vec{G}}}{\varepsilon - \varepsilon_{\vec{k}-\vec{G}_0}^{(0)}} c_{\vec{k}-\vec{G}_0} \quad (5.45)$$

Einsetzen in Gleichung (5.43) ergibt

$$\left(\varepsilon - \varepsilon_{\vec{k}-\vec{G}_0}^{(0)}\right) c_{\vec{k}-\vec{G}_0} = \sum_{\vec{G}} \frac{V_{\vec{G}-\vec{G}_0} V_{\vec{G}_0-\vec{G}}}{\varepsilon - \varepsilon_{\vec{k}-\vec{G}}^{(0)}} c_{\vec{k}-\vec{G}_0} \quad (5.46)$$

und damit

$$\varepsilon = \varepsilon_{\vec{k}-\vec{G}_0}^{(0)} + \sum_{\vec{G} \neq \vec{G}_0} \frac{|\mathbf{V}_{\vec{G}-\vec{G}_0}|^2}{\varepsilon - \varepsilon_{\vec{k}-\vec{G}}^{(0)}} \quad (5.47)$$

Dies entspricht der quantenmechanischen Brillouin-Wigner-Störungsreihe bis zur zweiten Ordnung in der Störung \mathbf{V} (dabei taucht die gesuchte Energie ε links und rechts auf, was zu einer polynomialen Gleichung in ε führt). Jetzt muss eine Fallunterscheidung vorgenommen werden: Wenn keine Entartung vorliegt, d.h. das untersuchte Energieniveau $\varepsilon_{\vec{k}-\vec{G}_0}^{(0)}$ ist nicht (auch nicht nahezu) entartet mit einem der anderen Energieniveaus $\varepsilon_{\vec{k}-\vec{G}}^{(0)}$, $\vec{G} \neq \vec{G}_0$, dann kann man auf der rechten Seite die gesuchte Energie ε durch ihre 0. Näherung $\varepsilon_{\vec{k}-\vec{G}_0}^{(0)}$ ersetzen; damit bleibt man exakt bis zur Ordnung V^2 im periodischen Potential als Störung. Das ergibt

$$\varepsilon = \varepsilon_{\vec{k}-\vec{G}_0}^{(0)} + \sum_{\vec{G} \neq \vec{G}_0} \frac{|\mathbf{V}_{\vec{G}-\vec{G}_0}|^2}{\varepsilon_{\vec{k}-\vec{G}_0}^{(0)} - \varepsilon_{\vec{k}-\vec{G}}^{(0)}} \quad (5.48)$$

Das entspricht gerade der Rayleigh-Schrödinger-Störungsreihe bis zur 2. Ordnung. In den Bereichen der Brillouinzone, in denen keine Bandentartungen der ungestörten freien Elektronenenergien auftreten, sind die in 2. Ordnung Störungstheorie im periodischem Potential berechneten Eigenenergien somit um Terme der Größenordnung $\frac{V^2}{\Delta\varepsilon}$ gegenüber den Energien der freien Elektronen modifiziert, wobei $\Delta\varepsilon$ der Energieabstand benachbarter Bänder ist. In der Regel ist $|\Delta\varepsilon| = \left| \varepsilon_{\vec{k}-\vec{G}_0}^{(0)} - \varepsilon_{\vec{k}-\vec{G}}^{(0)} \right| \gg |\mathbf{V}|$, und dann ist die Näherung für die Eigenenergien gut. Vor allem ist aber die Bandverschiebung zweiter Ordnung in \mathbf{V} . Wir werden gleich sehen, dass im fast entarteten Fall eine Verschiebung auftritt, die linear in \mathbf{V} ist und die deshalb die wesentliche Verschiebung ist. Nun kommen wir zum 2. Fall der Fallunterscheidung, und zwar den \vec{k} -Punkten in der Brillouinzone, bei denen Entartung vorliegt: $\varepsilon_{\vec{k}-\vec{G}_0}^{(0)} = \varepsilon_{\vec{k}-\vec{G}_1}^{(0)}$ für verschiedene Gittervektoren $\vec{G}_0 \neq \vec{G}_1$. In der Umgebung dieser \vec{k} -Punkte ist die Rayleigh-Schrödinger-Störungsrechnung nicht mehr möglich, da verschwindende Nenner zu Divergenzen führen würden. In der Regel liegt die Entartung aber nur für zwei reziproke Gittervektoren vor, und man darf für diesen Summanden

$\vec{G} = \vec{G}_1$ in (5.47) nicht ε durch $\varepsilon_{\vec{k}-\vec{G}_0}^{(0)}$ ersetzen, für die anderen aber schon:

$$\varepsilon(\vec{k}) = \varepsilon_{\vec{k}-\vec{G}_0}^{(0)} + \frac{|\mathbf{V}_{\vec{G}_1-\vec{G}_0}|^2}{\varepsilon(\vec{k}) - \varepsilon_{\vec{k}-\vec{G}_1}^{(0)}} + \sum_{\vec{G} \neq \vec{G}_0, \vec{G}_1} \frac{|\mathbf{V}_{\vec{G}-\vec{G}_0}|^2}{\varepsilon_{\vec{k}-\vec{G}_0}^{(0)} - \varepsilon_{\vec{k}-\vec{G}}^{(0)}} \quad (5.49)$$

Der zweite Term ist jetzt von Ordnung V , sodass der dritte von Ordnung V^2 dagegen vernachlässigbar ist. Mit der Nebenrechnung

$$\begin{aligned} (\varepsilon - \varepsilon_0)(\varepsilon - \varepsilon_1) &= V^2 \leadsto \varepsilon^2 - \varepsilon(\varepsilon_0 + \varepsilon_1) + \varepsilon_0\varepsilon_1 - V^2 = 0 \\ \leadsto \varepsilon^\pm &= \frac{1}{2} \left((\varepsilon_0 + \varepsilon_1) \pm \sqrt{(\varepsilon_0 + \varepsilon_1)^2 + 4(V^2 - \varepsilon_0\varepsilon_1)} \right) \\ &= \frac{1}{2} \left((\varepsilon_0 + \varepsilon_1) \pm \sqrt{(\varepsilon_0 - \varepsilon_1)^2 + 4V^2} \right) \end{aligned} \quad (5.50)$$

folgt

$$\varepsilon(\vec{k}) = \frac{1}{2} \left[\varepsilon_{\vec{k}-\vec{G}_0}^{(0)} + \varepsilon_{\vec{k}-\vec{G}_1}^{(0)} \pm \sqrt{(\varepsilon_{\vec{k}-\vec{G}_0}^{(0)} - \varepsilon_{\vec{k}-\vec{G}_1}^{(0)})^2 + 4|\mathbf{V}_{\vec{G}_0-\vec{G}_1}^2|} \right] \quad (5.51)$$

Genau am Entartungspunkt \vec{k} mit $\varepsilon_{\vec{k}-\vec{G}_0}^{(0)} = \varepsilon_{\vec{k}-\vec{G}_1}^{(0)}$ gibt es jetzt die zwei neuen Eigenenergien

$$\varepsilon^\pm(\vec{k}) = \varepsilon_{\vec{k}-\vec{G}_0}^{(0)} \pm |\mathbf{V}_{\vec{G}_0-\vec{G}_1}| \quad (5.52)$$

Die Entartung wird also durch die Anwesenheit des periodischen Potentials aufgehoben. Die Korrektur an Entartungspunkten ist in Abb. 5.3 gezeigt.

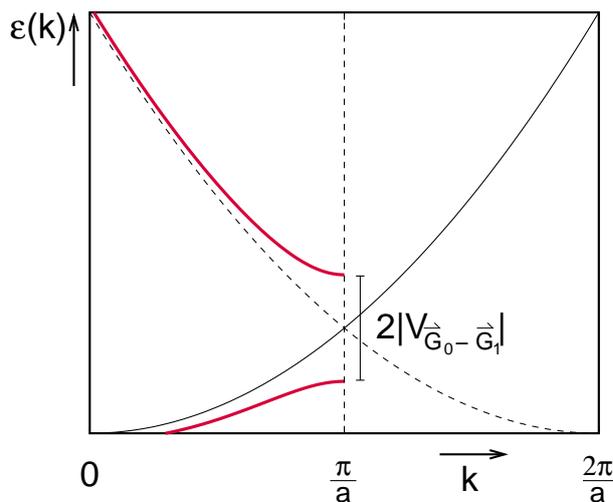
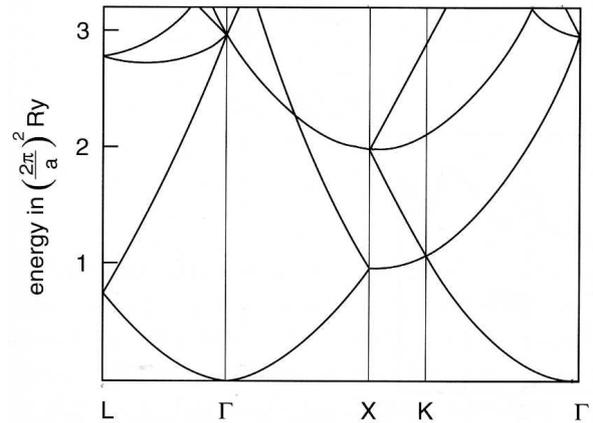


Abbildung 5.3: Korrekturen zu den freien Elektronenbändern am Rand der 1. Brillouinzone in Anwesenheit eines kleinen periodischen Potentials.

Bislang haben wir eindimensionale Beispiele für Bandstrukturen betrachtet. Als Beispiel für eine freie Elektronendispersionskurve in 3 Dimensionen

Abbildung 5.4: Freie Elektronenbänder in einem kubisch flächenzentrierten Gitter.

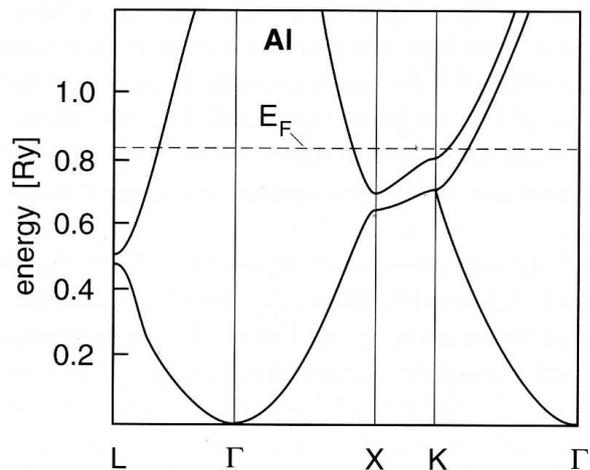
Quelle: Rössler, Solid State Theory



ist in Abbildung 5.4 die Dispersion in einem fcc-Gitter gezeigt. Die Dispersion, die am Γ -Punkt beginnt, ist an den Zonenrändern zurückgefaltet; alternativ kann man die zurückgefalteten Zweige auffassen als Parabeln, die an Γ -Punkten anderer Brillouinzonen an den reziproken Gittervektoren \vec{G} beginnen. Einige dieser Zweige sind entartet. Ein schwaches periodisches Potential ändert dieses Bild, indem es einige Entartungen aufhebt und einige Bandlücken öffnet; Aluminium ist ein gutes Beispiel für eine solche Bandstruktur, die man auf die Näherung fast freier Elektronen zurückführen kann (siehe Abb. 5.5). Dadurch weicht auch die Zustandsdichte (siehe Abb. 5.6) kaum von dem Quadratwurzelverhalten ab, das man für freie Elektronen erwartet.

Abbildung 5.5: Bandstruktur von fcc Aluminium.

Quelle: Rössler, Solid State Theory



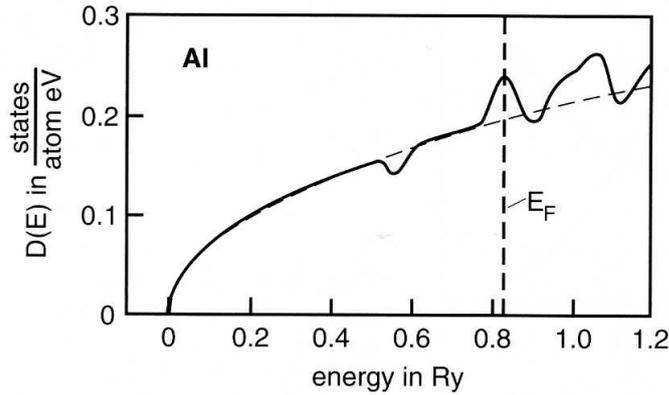


Abbildung 5.6:
Zustandsdichte von fcc Aluminium.

Quelle: Rössler, Solid State Theory

5.3 Tight-Binding-Modell

Das Modell der fast freien Elektronen liefert zwar ein qualitatives Verständnis für die Bildung von Energie-Bändern und Bandlücken sowie für das grundsätzliche Aussehen von Bandstrukturen für bestimmte Bravaisgitter, aber es ist nicht für quantitative Bandstrukturberechnungen geeignet. In der Regel ist nämlich das periodische Potential, das die Voraussetzung für eine Störungsrechnung ist, nicht schwach. Das Potential ist im Grunde stark, und das bildet den Ausgangspunkt für eine alternative Methode, die vom Grenzfall der stark gebundenen, lokalisierten Elektronen ausgeht. Man startet mit isolierten Atomen, nimmt an, dass deren Eigenzustände und -energien bekannt sind und betrachtet die Modifikation dieser Zustände, wenn man die Atome nahe zusammenbringt.

Wir setzen also das Problem eines isolierten Atoms am Ort \vec{R}

$$H_{\vec{R}}^{\text{atom}} \varphi_{\mathbf{n}}(\vec{r} - \vec{R}) = E_{\mathbf{n}} \varphi_{\mathbf{n}}(\vec{r} - \vec{R}) \quad \text{mit} \quad H_{\vec{R}}^{\text{atom}} = \frac{\vec{p}^2}{2m} + v(\vec{r} - \vec{R}) \quad (5.53)$$

als gelöst voraus. $v(\vec{r} - \vec{R})$ ist das in der Regel attraktive Potential, das ein Elektron durch ein Atom (oder mehrere) am Ort \vec{R} erfährt. Die Quantenzahl \mathbf{n} bezeichnet einen vollständigen Satz von atomaren Quantenzahlen, z.B. $\mathbf{n} = (\bar{n}, \mathbf{l}, \mathbf{m}, \sigma)$ mit Hauptquantenzahl \bar{n} , Bahndrehimpulsquantenzahlen (\mathbf{l}, \mathbf{m}) und Spinquantenzahl $\sigma = \pm \frac{1}{2}$. Die Spinartung würde erst durch Spin-Bahn-Wechselwirkung oder Coulomb-Wechselwirkung aufgehoben. Wir müssen jetzt herausfinden, wie dieses atomare Problem modifiziert wird, wenn das Atom nicht mehr isoliert, sondern in einem Kristall

von gleichartigen Atomen umgeben ist. Der Hamiltonoperator lautet dann

$$\mathbf{H} = \frac{\vec{p}^2}{2m} + \sum_{\vec{R}} v(\vec{r} - \vec{R}) = \mathbf{H}_{\vec{R}}^{\text{atom}} + \Delta V_{\vec{R}}(\vec{r}) \quad \text{mit} \quad \Delta V_{\vec{R}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{R}' \neq \vec{R}} v(\vec{r} - \vec{R}') \quad (5.54)$$

$\Delta V_{\vec{R}}(\vec{r})$ ist also das Potential aller anderen Atome außer dem am Ort \vec{R} , und es soll hier als Störung betrachtet werden. Die Idee dahinter kommt von der elementaren Theorie der chemischen Bindung: Wenn man zwei Atome zusammenbringt, dann spalten je zwei atomare Niveaus in einen bindenden und einen antibindenden Zustand auf; genauso sind von drei Atomen drei Niveaus und von N Atomen n Niveaus zu erwarten. Wenn nun N wie im Festkörper sehr groß ist, dann liegen die N Zustände praktisch dicht und bilden ein Kontinuum von Zuständen in einem Energieintervall, d.h. ein Energieband.

Nun brauchen wir einen geeigneten Ansatz für die Wellenfunktion des vollen Festkörper-Hamiltonoperators \mathbf{H} . Zunächst einmal werden die Zustände noch nicht aufgespalten, wenn die atomaren Wellenfunktionen so schnell abfallen (d.h. so stark lokalisiert sind), dass sie in dem Bereich, in dem $\Delta V_{\vec{R}}(\vec{r})$ von Null verschieden ist, bereits verschwinden. Dann sind die $\varphi_n(\vec{r} - \vec{R})$ auch Eigenzustände von \mathbf{H} :

$$\mathbf{H}\varphi_n(\vec{r} - \vec{R}) = (\mathbf{H}_{\vec{R}}^{\text{atom}} + \Delta V_{\vec{R}}(\vec{r}))\varphi_n(\vec{r} - \vec{R}) = E_n\varphi_n(\vec{r} - \vec{R}) \quad (5.55)$$

Sie sind dann allerdings noch nicht in der Form von Blochzuständen, aber ein Blochzustand läßt sich sofort konstruieren:

$$\psi_{nk}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \varphi_n(\vec{r} - \vec{R}) \quad (5.56)$$

Das so definierte $\psi_{nk}(\vec{r})$ erfüllt die Bedingung für eine Blochfunktion

$$\psi_{nk}(\vec{r} + \vec{R}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \psi_{nk}(\vec{r}) \quad (5.57)$$

denn

$$\begin{aligned} \psi_{nk}(\vec{r} + \vec{R}) &= \sum_{\vec{R}'} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}'} \psi_n(\vec{r} + \vec{R} - \vec{R}') = e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \left[\sum_{\vec{R}'} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}' - \vec{R})} \psi_n(\vec{r} - (\vec{R}' - \vec{R})) \right] \\ &= e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \left[\sum_{\vec{\tilde{R}}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{\tilde{R}}} \psi_n(\vec{r} - \vec{\tilde{R}}) \right] = e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \psi_{nk}(\vec{r}) \end{aligned}$$

(5.58)

wobei wir benutzt haben, dass wir wegen der periodischen Randbedingungen die Summation über \vec{R}' durch die Summation über $\vec{R}' - \vec{R}$ ersetzen können. Außerdem gilt

$$H\psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = E_n\psi_{n\vec{k}}(\vec{r}).$$

Die atomaren Niveaus bleiben also auch im Festkörper Eigenenergien; sie bilden dispersionslose, \vec{k} -unabhängige Bänder. Allerdings trifft die Annahme (sehr rascher Abfall) nur für Rumpfstände zu, nicht für Valenzelektronen, deren Wellenfunktionen gerade durch Überlapp Bindungen ausbilden. Trotzdem können wir Gleichung (5.56) auch in diesem Fall als Ansatz verwenden, nur dass diese Blochfunktionen keine exakten Eigenzustände für den Kristall darstellen. Die $\psi_{n\vec{k}}(\vec{r})$ sind nicht normiert; es gilt

$$\begin{aligned} \langle \psi_{n\vec{k}} | \psi_{n'\vec{k}} \rangle &= \frac{1}{N} \sum_{\vec{R}_1, \vec{R}_2} e^{i\vec{k}(\vec{R}_1 - \vec{R}_2)} \int d^3r \varphi_n^*(\vec{r} - \vec{R}_2) \varphi_{n'}(\vec{r} - \vec{R}_1) \\ &= \sum_{\vec{R}} e^{-i\vec{k}\vec{R}} \int d^3r \varphi_n^*(\vec{r} - \vec{R}) \varphi_{n'}(\vec{r}) = \delta_{nn'} + \sum_{\vec{R} \neq 0} e^{-i\vec{k}\vec{R}} \alpha_{nn'}(\vec{R}) \end{aligned} \quad (5.59)$$

wobei wir in der Integration über den Raum $\vec{r} \rightarrow \vec{r} + \vec{R}_1$ ersetzt haben, und $\sum_{\vec{R}_1, \vec{R}_2} \rightarrow N \sum_{\vec{R}}$ wegen der Abhängigkeit nur von $\vec{R} = \vec{R}_2 - \vec{R}_1$. Dabei haben wir eingeführt

$$\alpha_{nn'}(\vec{R}) = \int d^3r \varphi_n^*(\vec{r} - \vec{R}) \varphi_{n'}(\vec{r}) \quad (5.60)$$

d.h. den Überlapp der an den Gitterplätzen 0 und \vec{R} lokalisierten atomaren Funktionen $\varphi_n, \varphi_{n'}$. Nach dem Ritzschen Variationsverfahren ist die beste Näherung für die Energieeigenwerte im Rahmen des Ansatzes

$$\varepsilon_n(\vec{k}) = \frac{\langle \psi_{n\vec{k}} | H | \psi_{n\vec{k}} \rangle}{\langle \psi_{n\vec{k}} | \psi_{n\vec{k}} \rangle} \quad (5.61)$$

Wir müssen noch das Matrixelement im Zähler auswerten:

$$\begin{aligned} \langle \psi_{\vec{n}\vec{k}} | H | \psi_{\vec{n}\vec{k}} \rangle &= E_n \langle \psi_{\vec{n}\vec{k}} | \psi_{\vec{n}\vec{k}} \rangle \\ &+ \frac{1}{N} \sum_{\vec{R}_1, \vec{R}_2} e^{i\vec{k}(\vec{R}_1 - \vec{R}_2)} \int d^3r \varphi_n^*(\vec{r} - \vec{R}_2) \underbrace{\sum_{\vec{R}_3 \neq \vec{R}_1} v(\vec{r} - \vec{R}_3) \varphi_n(\vec{r} - \vec{R}_1)}_{=\Delta V_{\vec{R}_1}(\vec{r})} \end{aligned} \quad (5.62)$$

Das Integral läuft über ein Produkt von drei Funktionen $\varphi_n^*(\vec{r} - \vec{R}_2)$, $v(\vec{r} - \vec{R}_3)$ und $\varphi_n(\vec{r} - \vec{R}_1)$, wobei jeder der drei Faktoren eine um \vec{R}_i lokalisierte Funktion darstellt, also nur in der Umgebung des jeweiligen Zentrums \vec{R}_i deutlich von 0 verschieden ist. Wenn also alle drei Positionen $\vec{R}_1, \vec{R}_2, \vec{R}_3$ paarweise verschieden sind, dann sind in allen Raumbereichen mindestens zwei der drei Faktoren klein; wenn aber zwei \vec{R}_i gleich und nur vom dritten verschieden sind, dann gibt es einen Integrationsbereich, in dem der Integrand nicht so klein ist. Die drei Fälle sind:

1) $\vec{R}_1 = \vec{R}_2 \neq \vec{R}_3$

$$\beta : = \frac{1}{N} \sum_{\vec{R}_1} \int d^3r \varphi_n^*(\vec{r} - \vec{R}_1) \Delta V_{\vec{R}_1}(\vec{r}) \varphi_n(\vec{r} - \vec{R}_1) = \int d^3r \varphi_n^*(\vec{r}) \Delta V_0(\vec{r}) \varphi_n(\vec{r}) \quad (5.63)$$

Das entspricht den Erwartungswert des Potentials aller anderen Atome im atomaren Zustand eines Atoms an einem festen Gitterplatz, den man einfach zu 0 wählen kann. Dabei handelt es sich also um eine konstante Energieverschiebung gegenüber dem atomaren Energieniveau.

2) $\vec{R}_2 = \vec{R}_3 \neq \vec{R}_1$

Dann ist

$$\begin{aligned} &\frac{1}{N} \sum_{\vec{R}_1 \neq \vec{R}_2} e^{i\vec{k}(\vec{R}_1 - \vec{R}_2)} \int d^3r \varphi_n^*(\vec{r} - \vec{R}_2) v(\vec{r} - \vec{R}_2) \varphi_n(\vec{r} - \vec{R}_1) \\ &= \sum_{\vec{R} \neq 0} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}} \int d^3r \varphi_n^*(\vec{r} - \vec{R}) v(\vec{r} - \vec{R}) \varphi_n(\vec{r}) \equiv \sum_{\vec{R} \neq 0} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}} \lambda(\vec{R}) \end{aligned} \quad (5.64)$$

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

Das ist der Fall der Dreizentrenintegrale, bei denen in allen Integrationsbereichen mindestens zwei der drei Faktoren klein sind; diese Beiträge

vernachlässigen wir:

$$\int d^3\mathbf{r} \varphi_n^*(\vec{\mathbf{r}} - \vec{\mathbf{R}}_2) v(\vec{\mathbf{r}} - \vec{\mathbf{R}}_3) \varphi_n(\vec{\mathbf{r}} - \vec{\mathbf{R}}_1) \approx 0 \quad (5.65)$$

Das ergibt zusammengenommen bereits die Bandstruktur in der **Tight-Binding-Näherung**:

$$\begin{aligned} \varepsilon_n(\vec{\mathbf{k}}) &= E_n + \frac{\beta + \sum_{\vec{\mathbf{R}} \neq 0} e^{-i\vec{\mathbf{k}} \cdot \vec{\mathbf{R}}} \lambda(\vec{\mathbf{R}})}{1 + \sum_{\vec{\mathbf{R}} \neq 0} e^{-i\vec{\mathbf{k}} \cdot \vec{\mathbf{R}}} \alpha(\vec{\mathbf{R}})} \\ \text{mit } \beta &= \int d^3\mathbf{r} \varphi_n^*(\vec{\mathbf{r}}) \sum_{\vec{\mathbf{R}} \neq 0} v(\vec{\mathbf{r}} - \vec{\mathbf{R}}) \varphi_n(\vec{\mathbf{r}}) \\ \lambda(\vec{\mathbf{R}}) &= \int d^3\mathbf{r} \varphi_n^*(\vec{\mathbf{r}} - \vec{\mathbf{R}}) v(\vec{\mathbf{r}} - \vec{\mathbf{R}}) \varphi_n(\vec{\mathbf{r}}) \\ \alpha(\vec{\mathbf{R}}) &= \int d^3\mathbf{r} \varphi_n^*(\vec{\mathbf{r}} - \vec{\mathbf{R}}) \varphi_n(\vec{\mathbf{r}}) \end{aligned} \quad (5.66)$$

Zusätzlich wird in der Regel noch angenommen, dass die auftretenden $\vec{\mathbf{R}}$ -Summen auf nächste oder übernächste Nachbarn beschränkt werden können; das ist gerechtfertigt, weil durch die Lokalisierung der atomaren Wellenfunktionen $\varphi_n(\vec{\mathbf{r}} - \vec{\mathbf{R}})$ der Überlapp mit zunehmendem Abstand der Atome schnell klein werden sollte.

5.4 Wannierfunktionen

In der Tight-Binding-Methode werden die Blochfunktionen aus lokalisierten atomaren Wellenfunktionen $\varphi_n(\vec{\mathbf{r}})$ konstruiert. Die Bandstruktur $\varepsilon(\vec{\mathbf{k}})$ ergibt sich dann aus Matrixelementen des atomaren Potentials bezüglich solcher lokalisierter Zustände. Alternativ kann man eine Basis von lokalisierten Zuständen wählen, die orthonormal ist; dies sind die Wannierzustände. Sie sind definiert durch

$$w_n(\vec{\mathbf{r}} - \vec{\mathbf{R}}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{\mathbf{k}} \in 1.\text{BZ}} e^{-i\vec{\mathbf{k}} \cdot \vec{\mathbf{R}}} \psi_{n\vec{\mathbf{k}}}(\vec{\mathbf{r}}) \quad (5.67)$$

mit Blochfunktionen $\psi_{\vec{n}\vec{k}}(\vec{r})$. Die Orthonormalität folgt aus

$$\begin{aligned} \int d^3r w_n^*(\vec{r} - \vec{R}_1) w_l(\vec{r} - \vec{R}_2) &= \frac{1}{N} \sum_{\vec{k}, \vec{k}'} e^{i(\vec{k} \cdot \vec{R}_1 - \vec{k}' \cdot \vec{R}_2)} \int d^3r \psi_{\vec{n}\vec{k}}^*(\vec{r}) \psi_{\vec{l}\vec{k}'}(\vec{r}) \\ &= \frac{1}{N} \sum_{\vec{k}, \vec{k}'} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_1 - \vec{R}_2)} \delta_{\vec{k}, \vec{k}'} \delta_{nl} = \frac{1}{N} \sum_{\vec{k}} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_1 - \vec{R}_2)} \delta_{nl} = \delta_{\vec{R}_1 \vec{R}_2} \delta_{nl} \end{aligned} \quad (5.68)$$

Die \vec{k} -Summen sind auf die erste Brillouinzone beschränkt. Umgekehrt kann man auch Blochfunktionen als Linearkombination von Wannier-Zustände darstellen:

$$\psi_{\vec{n}\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{N} \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} w_n(\vec{r} - \vec{R}) \quad (5.69)$$

Wenn man bei der Überlagerung lokalisierter Zustände in Gleichung (5.67) von Wannier-funktionen statt von atomaren Wellenfunktionen ausgeht, verschwindet das Überlappmatrixelement $\alpha(\vec{r})$ und man bekommt die Dispersionsrelation

$$\begin{aligned} \varepsilon_n(\vec{k}) &= \tilde{E}_n + \sum_{\vec{R} \neq 0} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}} \tilde{\lambda}(\vec{R}) \\ \text{mit } \tilde{E}_n &= \int d^3r w_n^*(\vec{r}) \left(\frac{\vec{p}^2}{2m} + \sum_{\vec{R}} v(\vec{r} - \vec{R}) \right) w_n(\vec{r}) \\ \text{und } \tilde{\lambda}(\vec{R}) &= \int d^3r w_n^*(\vec{r} - \vec{R}) v(\vec{r} - \vec{R}) w_n(\vec{r}) \end{aligned} \quad (5.70)$$

Wie vorher sind dabei Dreizentrenbeiträge vernachlässigt. Auch hier wird oft angenommen, dass sich die $\tilde{\lambda}(\vec{R})$ nur für wenige Nachbarn von 0 unterscheiden; die einfachste Version ist

$$\tilde{\lambda}(\vec{R}) = \begin{cases} t & \text{für Nächster-Nachbar-Vektor} \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (5.71)$$

Den Parameter t nennt man Hopping-Matrixelement, weil er mit der Wahrscheinlichkeit zusammenhängt, dass ein Elektron von einem Gitterplatz zum nächsten übergeht und damit delocalisiert wird. Für eine eindimensionale lineare Kette erhält man damit die Dispersion

$$\varepsilon(\vec{k}) = \varepsilon_0 - 2t \cos(\mathbf{k}\mathbf{a}) \quad (5.72)$$

für Gitterkonstante \mathbf{a} . Für ein dreidimensionales kubisches System gilt entsprechend

$$\varepsilon(\vec{\mathbf{k}}) = \varepsilon_0 - 2t(\cos(\mathbf{k}_x \mathbf{a}) + \cos(\mathbf{k}_y \mathbf{a}) + \cos(\mathbf{k}_z \mathbf{a})) \quad (5.73)$$

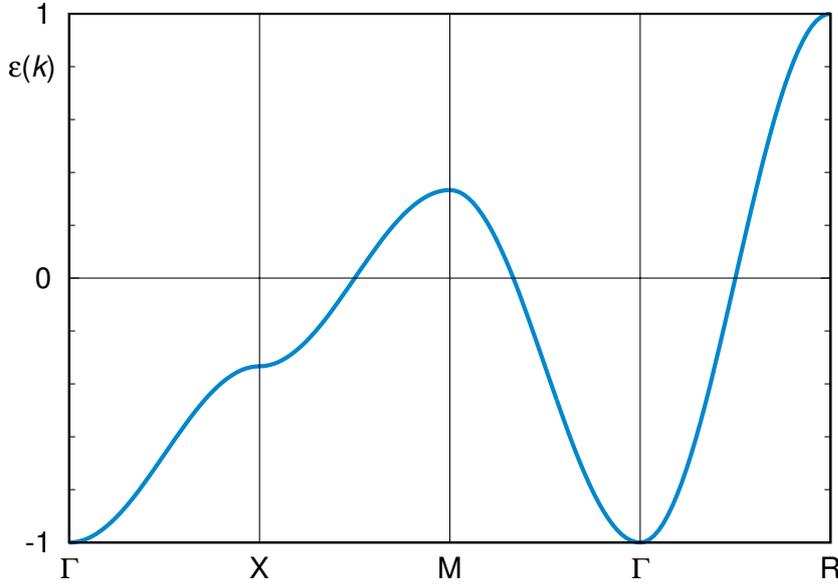


Abbildung 5.7: Verlauf der 3-dimensionalen einfach-kubischen Tight-Binding-Dispersion entlang der Hauptsymmetrie-richtungen.

In der Abbildung 5.7 ist die Tight-Binding-Bandstruktur für $6|t| = 1$ aufgetragen; man erhält ein Band, das um ε_0 zentriert ist (ε_0 ist der Erwartungswert des Hamiltonoperators \mathbf{H} in Wannierzustand), von der Breite $12|t|$. Das Hoppingmatrixelement t kann im Allgemeinen positive oder negative Werte annehmen. Hier haben wir s-artige, räumlich isotrope Wannierzustände vorausgesetzt, die zu gleichen t in allen Richtungen führen. Man kann sich klarmachen, dass es sich bei den durch Gleichung (5.67) definierten Wannierfunktionen um räumlich lokalisierte Zustände handelt, sozusagen um eine Verallgemeinerung von Wellenpaketen für den Fall eines periodischen Potentials. In einer Dimension ist das Volumen V einfach die Länge $L = N\mathbf{a}$ des Gitters; $\mathbf{k} \in [-\frac{\pi}{\mathbf{a}}, \frac{\pi}{\mathbf{a}}]$, der 1. Brillouinzone des 1D-Gitters. Um die Wannierfunktionen explizit auszurechnen, benötigen wir die Blochfunktion. Diese kennen wir für den Fall verschwindenden Gitterpotentials $V(\vec{\mathbf{r}}) = 0$. Dann ist nach Gleichung (5.41), spezialisiert auf eine Dimension

$$\psi_{\vec{\mathbf{k}}} = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{i(\mathbf{k} + \frac{2\pi\mathbf{n}}{\mathbf{a}})\mathbf{r}} = e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \mathbf{u}_{\mathbf{n}}(\mathbf{r}) \quad \text{mit} \quad \mathbf{u}_{\mathbf{n}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{i\frac{2\pi\mathbf{n}}{\mathbf{a}}\mathbf{r}}, \mathbf{n} \in \mathbb{Z} \quad (5.74)$$

Wegen $\mathbf{n} = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ nimmt $\mathbf{k}_{\text{eff}} = \mathbf{k} + \frac{2\pi\mathbf{n}}{\mathbf{a}}$ alle Werte an. Die Gestalt

der Wannierfunktionen ist dann

$$\begin{aligned}
w_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}) &= \frac{1}{\sqrt{NL}} \sum_{\mathbf{k} \in 1.\text{BZ}} e^{i(\mathbf{k} + \frac{2\pi\mathbf{n}}{a})(\mathbf{r} - \mathbf{R})} = \frac{1}{\sqrt{NL}} \frac{L}{2\pi} \int_{-\frac{\pi}{a}}^{\frac{\pi}{a}} dk e^{i(\mathbf{k} + \frac{2\pi\mathbf{n}}{a})(\mathbf{r} - \mathbf{R})} \\
&= \frac{\sqrt{a}}{2\pi} \left[\frac{1}{i(\mathbf{r} - \mathbf{R})} e^{i(\mathbf{k} + \frac{2\pi\mathbf{n}}{a})(\mathbf{r} - \mathbf{R})} \right]_{-\frac{\pi}{a}}^{\frac{\pi}{a}} = \frac{\sqrt{a}}{\pi} \frac{\sin \frac{\pi}{a}(\mathbf{r} - \mathbf{R})}{\mathbf{r} - \mathbf{R}} e^{i\frac{2\pi\mathbf{n}}{a}(\mathbf{r} - \mathbf{R})}
\end{aligned} \tag{5.75}$$

Die Wannierfunktionen sind also im Gegenteil zu den Blochfunktionen lokalisiert. In diesem Beispiel gehen die Wannierfunktionen algebraisch gegen 0; wenn es in der Bandstruktur Energielücken gibt, wird der Abfall sogar exponentiell. Man kann allerdings auch auf die Kenntnis der genauen Gestalt der Wannierfunktionen verzichten und die Hoppingmatrixelemente $\tilde{\lambda}(\vec{\mathbf{R}})$ als effektive Parameter benutzen, auch als Fitparameter zum Anpassen an experimentelle Daten. Wenn die Hopping-Matrixelemente als Parameter vorgegeben sind, dann arbeitet man mit einem Modell-Hamiltonoperator, der in Matrixdarstellung bezüglich der Wannierbasis folgende Gestalt hat:

$$\mathbf{H} = \sum_{\vec{\mathbf{nR}}} \tilde{E}_n |\vec{\mathbf{nR}}\rangle \langle \vec{\mathbf{nR}}| + \sum_{\vec{\mathbf{nR}} \vec{\mathbf{R}}'} t_{\vec{\mathbf{R}} \vec{\mathbf{R}}'} |\vec{\mathbf{nR}}\rangle \langle \vec{\mathbf{nR}}'| \tag{5.76}$$

Hierbei ist in Ortsdarstellung $w_n(\vec{\mathbf{r}} - \vec{\mathbf{R}}) = \langle \vec{\mathbf{r}} | \vec{\mathbf{nR}} \rangle$.

5.5 Geschwindigkeit und effektive Masse

Gruppen-Geschwindigkeit

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

$$\vec{v} := \langle \psi_{\vec{\mathbf{n}}\vec{\mathbf{k}}} | \frac{\vec{\mathbf{p}}}{m} | \psi_{\vec{\mathbf{n}}\vec{\mathbf{k}}} \rangle, \quad \psi_{\vec{\mathbf{n}}\vec{\mathbf{k}}}(\vec{\mathbf{r}}) = e^{i\vec{\mathbf{k}}\cdot\vec{\mathbf{r}}} \mathbf{u}_{\vec{\mathbf{n}}\vec{\mathbf{k}}}(\mathbf{r}). \tag{5.77}$$

Für $|\mathbf{u}_{\vec{\mathbf{n}}\vec{\mathbf{k}}}\rangle$ schreiben wir kurz $|\vec{\mathbf{n}}\vec{\mathbf{k}}\rangle$ und erhalten

$$\begin{aligned}
\vec{v} &= \langle \vec{\mathbf{n}}\vec{\mathbf{k}} | e^{-i\vec{\mathbf{k}}\cdot\vec{\mathbf{r}}} \frac{\hbar}{mi} \nabla e^{i\vec{\mathbf{k}}\cdot\vec{\mathbf{r}}} | \vec{\mathbf{n}}\vec{\mathbf{k}} \rangle = \langle \vec{\mathbf{n}}\vec{\mathbf{k}} | \vec{\mathbf{p}} | \vec{\mathbf{n}}\vec{\mathbf{k}} \rangle + \langle \vec{\mathbf{n}}\vec{\mathbf{k}} | \frac{\hbar\vec{\mathbf{k}}}{m} | \vec{\mathbf{n}}\vec{\mathbf{k}} \rangle \\
&= \langle \mathbf{u}_{\vec{\mathbf{n}}\vec{\mathbf{k}}} | \frac{\vec{\mathbf{p}} + \hbar\vec{\mathbf{k}}}{m} | \mathbf{u}_{\vec{\mathbf{n}}\vec{\mathbf{k}}} \rangle = \langle \vec{\mathbf{n}}\vec{\mathbf{k}} | \frac{\vec{\mathbf{p}} + \hbar\vec{\mathbf{k}}}{m} | \vec{\mathbf{n}}\vec{\mathbf{k}} \rangle.
\end{aligned} \tag{5.78}$$

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

$$\varepsilon(\vec{k}) = \langle \vec{k} | H | \vec{k} \rangle, \quad H = \frac{(\vec{p} + \hbar \vec{k})^2}{2m} + V, \quad (5.79)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \varepsilon(\vec{k})}{\partial \vec{k}} &= \left(\frac{\partial}{\partial \vec{k}} \langle \vec{k} | \right) H | \vec{k} \rangle + \langle \vec{k} | H \left(\frac{\partial}{\partial \vec{k}} | \vec{k} \rangle \right) + \left\langle \vec{k} \left| \frac{\partial H}{\partial \vec{k}} \right| \vec{k} \right\rangle \\ &= \hbar \left\langle \vec{k} \left| \frac{\vec{p} + \hbar \vec{k}}{m} \right| \vec{k} \right\rangle = \hbar \vec{v}, \end{aligned} \quad (5.80)$$

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

$$\left(\frac{\partial}{\partial \vec{k}} \langle \vec{k} | \right) H | \vec{k} \rangle + \langle \vec{k} | H \left(\frac{\partial}{\partial \vec{k}} | \vec{k} \rangle \right) = \varepsilon(\vec{k}) \frac{\partial}{\partial \vec{k}} \langle \vec{k} | \vec{k} \rangle = 0. \quad (5.81)$$

Also folgt

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

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.

Massen-Tensor

Den effektiven Massen-Tensor definieren wir durch die zweiten Ableitungen von $\varepsilon(\vec{k})$

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

Zur Berechnung der effektiven Masse am Γ -Punkt (bei $\vec{k} = 0$) gehen wir von der reduzierten Schrödinger-Gleichung (5.22) für die Blochfaktoren aus:

$$\left[\frac{(\vec{p} + \hbar \vec{k})^2}{2m} + V(\vec{r}) \right] \mathbf{u}_{n\vec{k}}(\vec{r}) = \varepsilon_n(\vec{k}) \mathbf{u}_{n\vec{k}}(\vec{r}) \quad (5.82)$$

Diese kann man umschreiben:

$$\left[\frac{\vec{p}^2}{2m} + V(\vec{r}) + \frac{\hbar \vec{k} \cdot \vec{p}}{m} \right] \mathbf{u}_{n\vec{k}}(\vec{r}) = \left(\varepsilon_n(\vec{k}) - \frac{(\hbar \vec{k})^2}{2m} \right) \mathbf{u}_{n\vec{k}}(\vec{r}) \quad (5.83)$$

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

$$\begin{aligned} \varepsilon_n(\vec{k}) = \varepsilon_n(0) &+ \frac{(\hbar \vec{k})^2}{2m} + \frac{\hbar \vec{k}}{m} \cdot \langle n0 | \vec{p} | n0 \rangle \\ &+ \frac{\hbar^2}{m^2} \sum_{n'(\neq n)} \frac{\langle n0 | \vec{k} \cdot \vec{p} | n'0 \rangle \langle n'0 | \vec{k} \cdot \vec{p} | n0 \rangle}{\varepsilon_n(0) - \varepsilon_{n'}(0)}, \end{aligned} \quad (5.84)$$

da die $|n\vec{k}\rangle$ den Gitterimpuls erhalten und \vec{k} in der 1.BZ liegt. Dabei wurde wieder quantenmechanische Rayleigh-Schrödinger-Störungsrechnung bis zur zweiten Ordnung in der Störung $\vec{k} \cdot \vec{p}$ verwendet; Voraussetzung dafür ist Nicht-Entartung der Bänder am Γ -Punkt. Für die Blochfaktoren schreiben wir $\mathbf{u}_{n\vec{k}}(\vec{r}) = \langle \mathbf{r} | n\vec{k} \rangle$.

Folglich gilt für den effektiven Massentensor am Γ -Punkt

$$\left(\frac{1}{m_n^*} \right)_{ij} = \frac{\delta_{ij}}{m} + \frac{2}{m^2} \sum_{n'(\neq n)} \frac{\langle n0 | p_i | n'0 \rangle \langle n'0 | p_j | n0 \rangle}{\varepsilon_n(0) - \varepsilon_{n'}(0)} \quad (5.85)$$

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

$$\varepsilon_n(\vec{k}) = \varepsilon_n(0) + \left(\frac{\hbar^2}{2m_n^*} \right)_{ij} k_i k_j + O(k^4) \quad (5.86)$$

Terme ungerader Ordnung fehlen.

In der Umgebung des Γ -Punktes ist also an jedem Band für kleine k eine quadratische Abhängigkeit von k zu erwarten, wenn das Potential inversionssymmetrisch ist, wie bei freien Elektronen. Allerdings kann die effektive Masse m^* erheblich von der freien Elektronenmasse m verschieden sein. Wenn m^* diagonal und isotrop ist, hat man wieder die freie Elektronendispersion vorliegen (mit modifizierter Masse m^*).

Die $\vec{k} \cdot \vec{p}$ -Störungsrechnung kann man auch für $\vec{k}_0 \neq 0$ durchführen und findet dann die Verallgemeinerung von (5.84):

$$\begin{aligned} \varepsilon_n(\vec{k}_0 + \vec{k}) = \varepsilon_n(\vec{k}_0) &+ \frac{\hbar \vec{k}}{m} \langle \psi_{n\vec{k}_0} | \vec{p} | \psi_{n\vec{k}_0} \rangle + \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \\ &+ \frac{\hbar^2}{m^2} \sum_{n' \neq n} \frac{\langle \psi_{n\vec{k}_0} | \vec{k} \cdot \vec{p} | \psi_{n'\vec{k}_0} \rangle \langle \psi_{n'\vec{k}_0} | \vec{k} \cdot \vec{p} | \psi_{n\vec{k}_0} \rangle}{\varepsilon_n(\vec{k}_0) - \varepsilon_{n'}(\vec{k}_0)} \end{aligned}$$

(5.87)

Damit gilt wie oben

$$\nabla_{\vec{k}} \varepsilon_n(\vec{k}) = \frac{\hbar^2}{m} \langle \psi_{n\vec{k}} | \vec{p} | \psi_{n\vec{k}} \rangle \quad (5.88)$$

die Verallgemeinerung der Relation $\langle \vec{k} | \vec{p} | \vec{k} \rangle = \hbar \vec{k}$ von freien Elektronen auf das Gitter.

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

$$\left(\frac{1}{m^*} \right)_{ij} = \frac{1}{m^*} \delta_{ij}, \quad \curvearrowright \quad \varepsilon_n(\vec{k}) = \varepsilon_n(0) + \frac{(\hbar k)^2}{2m^*} + O(k^4).$$

- 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 (seltene Erden) wie z.B. CeRu₂Si₂, CeCu₆, UPt₃, CeAl₃ und anderen ist m^*/m anormal groß. Werte von $m^*/m \sim 100 - 1000$ können vorkommen. Man spricht von sogenannten 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.

5.6 Elektronische Klassifikation von Festkörpern

Die elektronischen Einteilchenzustände im Festkörper sind durch die drei Quantenzahlen (l, \vec{k}, σ) charakterisiert, mit Bandindex l , Wellenvektor \vec{k} und Spin σ . Elektronen sind Fermionen und unterliegen dem Pauli-Prinzip; jeder Einteilchenzustand kann also nur einmal besetzt werden. Im Einteilchenbild kann der Eigenzustand für N_e Elektronen durch Angabe der

Besetzungszahlen $\{n_{\vec{l}\vec{k}\sigma}\}$ mit $n_{\vec{l}\vec{k}\sigma} \in \{0, 1\}$ beschrieben werden, und es gilt

$$H|n_{\vec{l}\vec{k}\sigma}\rangle = \sum_{i=1}^{N_e} \left(\frac{\vec{p}_i^2}{2m} + \sum_{\vec{R}} v(\vec{r}_i - \vec{R}) \right) |n_{\vec{l}\vec{k}\sigma}\rangle = \sum_{\vec{l}\vec{k}\sigma} n_{\vec{l}\vec{k}\sigma} \varepsilon_l(\vec{k}) |n_{\vec{l}\vec{k}\sigma}\rangle \quad (5.89)$$

Im Grundzustand werden die energetisch am niedrigsten liegenden Einteilchenzustände besetzt, bis alle N_e Elektronen untergebracht sind. Die Energie, die zwischen den höchsten besetzten und den niedrigsten unbesetzten Zustand liegt, heißt **Fermi-Energie** E_F . Man bestimmt sie durch

$$\sum_{\substack{\vec{l}\vec{k}\sigma \\ |\varepsilon_l(\vec{k})| < E_F}} 1 = 2 \sum_{\substack{\vec{l}\vec{k} \\ |\varepsilon_l(\vec{k})| < E_F}} 1 = N_e \quad (5.90)$$

Die Grundzustandsenergie ist gegeben durch

$$E_0 = 2 \sum_{\substack{\vec{l}\vec{k} \\ |\varepsilon_l(\vec{k})| < E_F}} \varepsilon_l(\vec{k}) \quad (5.91)$$

In jedem Band l gibt es genau N verschiedene \vec{k} -Werte und daher $2N$ verschiedene Einteilchenzustände (2 wegen Spin), wenn N die Zahl der Elementarzellen ist. Bei $T = 0$ werden diese Zustände von unten aufgefüllt, bis alle Elektronen untergebracht sind. Es gibt zwei Möglichkeiten:

1. **Halbleiter/Isolatoren:** Ein Band ist ganz gefüllt, das darüberliegende Band ganz leer. Die Fermienergie fällt dann in die **Bandlücke (Energie-lücke)** zwischen oberstem gefüllten und unterstem leeren Band. Das oberste gefüllte Band heißt dann **Valenzband**. Es sind nur Anregungen aus dem Grundzustand möglich, wenn mindestens die Energie der Bandlücke aufgebracht wird.
2. **Metalle:** Die Fermienergie liegt innerhalb eines Bandes, das noch nicht ganz gefüllt ist. Ein solches bei $T = 0$ nicht vollständig gefülltes (oder sogar ganz leeres) Band nennt man **Leitungsband**. Da der Abstand zwischen oberstem besetzten und unterstem unbesetzten Niveau vernachlässigbar klein ist, sind Anregungen mit beliebig kleinem Energieaufwand möglich.

Information aus Bandstrukturen

Wir betrachten Elementarzellen mit Z_e Elektronen, also Systeme mit insgesamt $N_e = NZ_e$ Elektronen. Wenn Z_e ungerade ist und kein Bandüberlapp existiert, dann werden $\frac{Z_e-1}{2}$ Bänder ganz aufgefüllt und das $\frac{Z_e+1}{2}$ -te Band bleibt halbgefüllt. Nach dieser einfachen Überlegung ist immer ein Metall zu erwarten, wenn Z_e ungeradzahlig ist, und das trifft auch oft zu. Wenn jedoch Z_e gerade ist und kein Bandüberlapp existiert, dann werden die untersten $\frac{Z_e}{2}$ Bänder ganz gefüllt und man erwartet einen Halbleiter oder Isolator. Das ist weniger gut erfüllt, denn die Voraussetzung der nicht überlappenden Bänder gilt oft nicht. Bei der Diskussion kann man jedoch die abgeschlossenen Schalen, die Edelgaskonfigurationen entsprechen, außer Acht lassen und nur die äußeren, nicht vollständig gefüllten Schalen betrachten; die Zahl dieser äußeren Elektronen nennen wir Z'_e .

- $Z'_e = 1$: Das gilt für Alkalimetalle (Li, K, Na, Rb, Cs) und Edelmetalle (Cu, Ag, Au). Man erwartet ein halbgefülltes s-Band als Leitungsband und daher gute Metalle (vgl. Abb. 5.8).

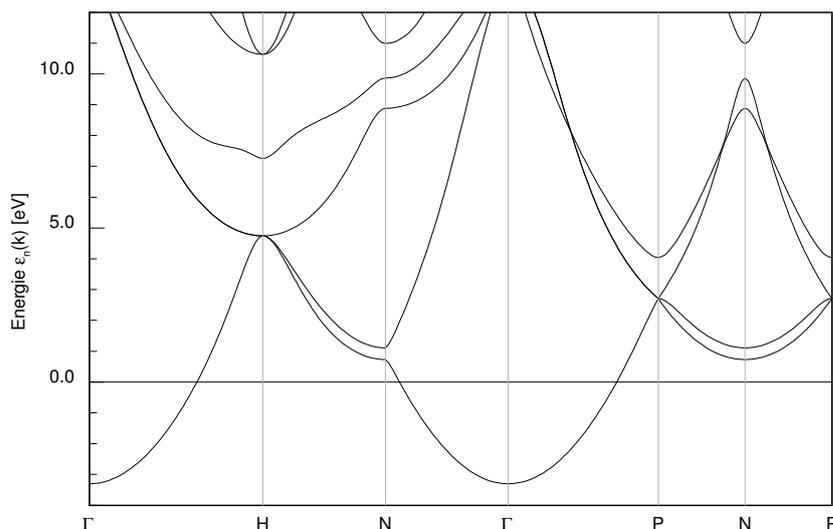


Abbildung 5.8: Bandstruktur von bcc Na. Das Leitungsband ist hervorgehoben. Als Energienullpunkt ist E_F gewählt. Berechnet mit FPLO.

- $Z'_e = 3$: Al, Ga, In, Tl: die Fermienergie sollte in den p-Bändern liegen und man erwartet Metalle.
- $Z'_e = 2$: Erdalkalimetalle Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra. Trotz gerader Elektronenzahl sind das Metalle, da s- und p-Bänder überlappen.
- Übergangsmetalle Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn mit Elektronenkonfiguration $3d^n 4s^2$ oder $3d^{n+1} 4s^1$; die 3d- und 4s-Bänder überlappen; dabei sind die 4s-Elektronen stärker delokalisiert und bilden ein breites Band; die 3d-Elektronen sind lokalisiert und bilden

schmale Bänder; beide Bandsorten hybridisieren und kreuzen einander; die Bandstruktur von Cu in Abb. 5.9 ist ein gutes Beispiel.

Abbildung 5.9:
Bandstruktur von fcc Cu. Die fünf voll besetzten 3d-Bänder mit sehr geringer Dispersion verlaufen quer durch das sehr breite 4s-Band. Berechnet mit FPLO.

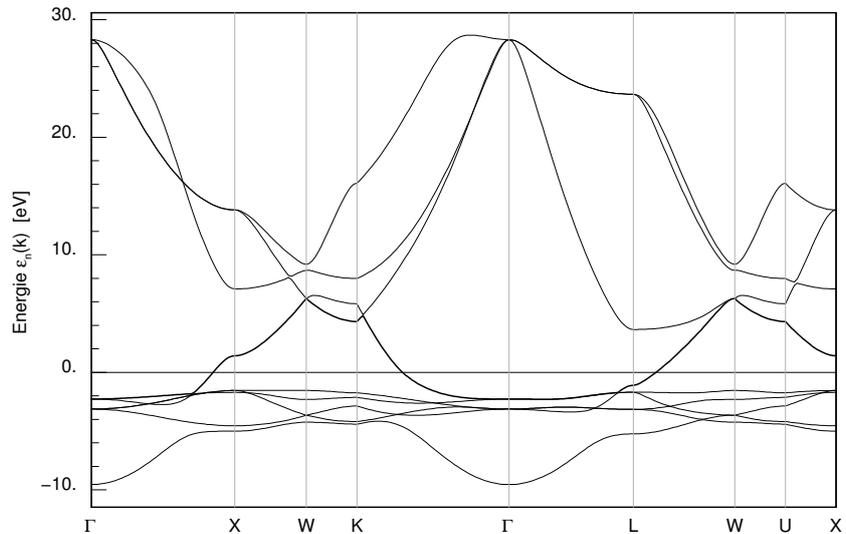
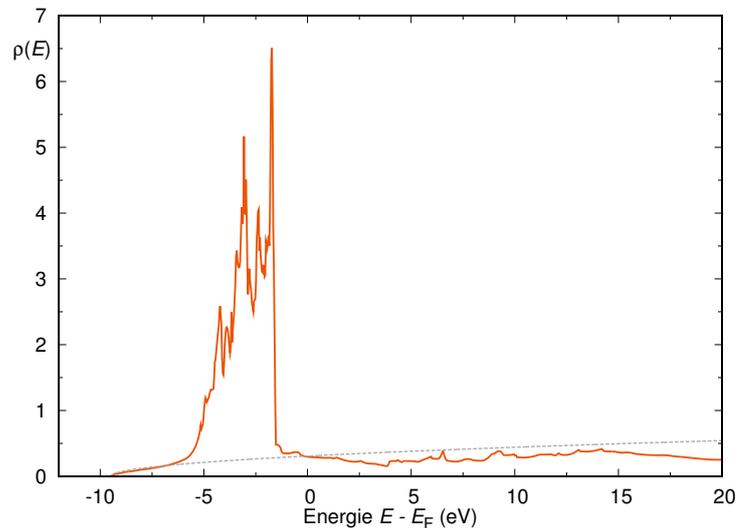


Abbildung 5.10:
Zustandsdichte von fcc Cu. Die schmalen 3d-Bänder entsprechen den starken Peaks unterhalb von E_F . Die übrige Zustandsdichte von 4s zeigt näherungsweise \sqrt{E} -Verhalten (gestrichelte Linie).



- 4. Hauptgruppe: C, Si, Ge. Diese Elemente kristallisieren in der Diamantenstruktur mit zwei Atomen in der Basis, d.h. $Z'_c = 8$ pro Elementarzelle. Aus atomaren s- und p-Orbitalen werden pro Atom $4sp^3$ -Hybridorbitale gebildet, die tetraedrisch ausgerichtet sind. Pro Zelle gibt es also 8 orbitale die 8 Bänder bilden, die spinentartet sind; es bilden sich (gefüllte) 4 Valenzbänder und 4 (leere) Leitungsbänder, die durch eine Bandlücke getrennt sind (siehe Abb. 5.11).
- III - V und II - VI-Halbleiter: In diesen Systemen wie GaAs, InSb, ZnSe, ZnS ist die Situation ähnlich wie beim Si, nur dass es sich um zwei verschiedene Atome pro Elementarzelle handelt (Beispiel in Abb. 5.12).

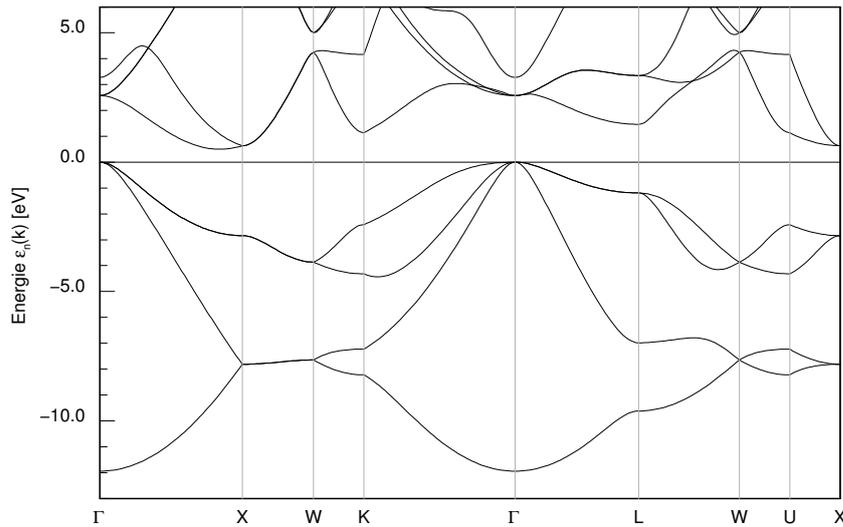


Abbildung 5.11: Bandstruktur von Si. Die Bandlücke ist indirekt.

Berechnet mit FPLO.

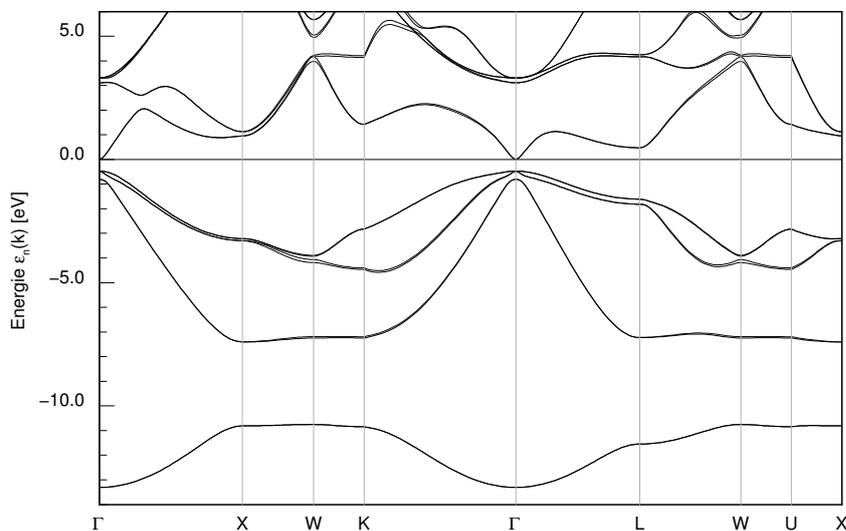


Abbildung 5.12: Bandstruktur von GaAs. Die Bandlücke ist direkt. E_F ist an der Unterkante des Leitungsbands eingezeichnet.

Berechnet mit FPLO.

- 5.Hauptgruppe: Sb, As, Bi haben 5 Valenzelektronen, kristallisieren aber in Strukturen mit 2 Atomen pro Einheitszelle, d.h. $Z'_e = 10$. Trotzdem liegt in der Regel Bandüberlapp vor, sodass es sich um Halbmetalle statt um Halbleiter handelt.
- Ionenkristalle aus 1. und 7. Hauptgruppe: NaCl, KBr, NaI kristallisieren in NaCl- oder CsCl-Struktur mit 2 Atomen pro Elementarzelle, d.h. $Z'_e = 8$; wie zu erwarten handelt es sich um Isolatoren.

5.7 Elektronische Zustandsdichte und Fermifläche

Wie bei den Phononen enthält die volle Bandstruktur $\epsilon_n(\vec{k})$ für viele Fragestellungen mehr Information als nötig. Wenn es genügt, zu wissen, in welchen Energiebereichen Zustände liegen und wie viele, verwendet man

die **elektronische Zustandsdichte**:

$$\rho(E) = \frac{1}{N} \sum_{\vec{n}\vec{k}\sigma} \delta(E - \varepsilon_n(\vec{k})) \quad (5.92)$$

$\rho(E) \cdot \Delta E$ ist die Zahl der elektronischen Einteilchenzustände mit Energie zwischen E und $E + \Delta E$ pro Einheitszelle. Die Fermienergie ist festgelegt durch

$$\int_{-\infty}^{E_F} dE \rho(E) = Z_e \quad (5.93)$$

mit der Gesamtzahl der Elektronen pro Einheitszelle Z_e . Man kann die Zustandsdichte wieder durch ein Oberflächenintegral über eine Fläche konstanter Energie $S(E)$ im \vec{k} -Raum ausdrücken:

$$\rho(E) = \frac{V}{N} \frac{1}{4\pi^3 \hbar} \sum_n \int_{S(E)} \frac{ds}{|\vec{v}_{n\vec{k}}|} \quad (5.94)$$

mit der Gruppengeschwindigkeit des n -ten Bandes

$$\vec{v}_{n\vec{k}} = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\vec{k}} \varepsilon_n(\vec{k}) \quad (5.95)$$

Eine weitere Möglichkeit ist wieder

$$\rho(E) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} G(E + i0^+) = -\frac{1}{\pi} \frac{1}{N} \text{Im} \sum_{\vec{n}\vec{k}\sigma} \frac{1}{E + i0^+ - \varepsilon_n(\vec{k})} \quad (5.96)$$

Besonders einfach wird die Zustandsdichte bei freien Elektronen; diese haben die Dispersionsrelation $\varepsilon(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m}$, also $\nabla_{\vec{k}} \varepsilon(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 \vec{k}}{m}$, $\vec{v}_{\vec{k}} = \frac{\hbar \vec{k}}{m}$, $\vec{k} = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2mE}$. Dann gilt

$$\rho(E) = \frac{V}{N} \frac{1}{2\pi^3 \hbar} \int_{S(E)} \frac{ds}{\hbar k/m} = \frac{V}{N} \frac{4\pi k^2 m}{4\pi^3 \hbar^2 k} = \frac{V m k}{N \pi^2 \hbar^2} = \frac{V \sqrt{2m^3}}{N \pi^2 \hbar^3} \sqrt{E} \quad (5.97)$$

Ebenso findet man, dass die Zustandsdichte freier Elektronen in zwei Dimensionen $\rho_{2D}(E) = \text{const}$ ist und in einer Dimension $\rho_{1D}(E) \propto \frac{1}{\sqrt{E}}$. Die Form der Zustandsdichte ist also sehr stark von der Dimension des Problems abhängig.

Die Zustandsdichte für freie Elektronen kann man auch aus der Definition $\rho(E) = \frac{1}{N} \sum_{\vec{n}, \vec{k}, \sigma} \delta(E - \varepsilon_n(\vec{k}))$ gewinnen:

$$\begin{aligned} \rho(E) &= \frac{1}{N} \sum_{\vec{k}, \sigma} \delta\left(E - \frac{\hbar^2 k^2}{2m}\right) = \frac{V}{N(2\pi)^3} \int d^3k \delta\left(E - \frac{\hbar^2 k^2}{2m}\right) \\ &= \frac{V}{8\pi^3 N} 4\pi \underbrace{\int dk k^2 \delta\left(E - \frac{\hbar^2 k^2}{2m}\right)}_{:=I} = \frac{V}{\pi^2 N} \frac{m}{\hbar^2} \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}} \sqrt{E} \quad (5.98) \end{aligned}$$

wegen $\delta(g(x)) = \sum_{i=1}^n \frac{\delta(x-x_i)}{|g'(x_i)|}$ mit einfachen Nullstellen x_i von $g(x)$:

$$\begin{aligned} g(k) &= E - \frac{\hbar^2 k^2}{2m}; \quad g'(k) = -\frac{\hbar^2 k}{m}; \quad g(k) = 0 \leftrightarrow k_{1,2} = \pm \frac{1}{\hbar} \sqrt{2mE} \\ I &= \frac{m}{\hbar \sqrt{2mE}} \int dk k^2 \left[\delta\left(k - \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}\right) + \delta\left(k + \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}\right) \right] \\ &= \frac{m}{\hbar \sqrt{2mE}} \left\{ \frac{2mE}{\hbar^2} + \frac{2mE}{\hbar^2} \right\} = \frac{2m\sqrt{2mE}}{\hbar^3} \quad (5.99) \end{aligned}$$

Eine Wurzelsingularität an der Bandkante ist charakteristisch für dreidimensionale Zustandsdichten; ebenso findet man, dass die Zustandsdichte für 2D-Systeme an der Bandkante einen Sprung macht und für 1D-Systeme tritt eine $1/\sqrt{E}$ -Singularität auf. Diese dimensionsabhängigen Charakteristika von Zustandsdichten findet man auch in den einfach kubischen Tight-Binding-Zustandsdichten wieder, die für eine, zwei und drei Dimensionen in den Abb. 5.13-5.15 gezeigt sind.

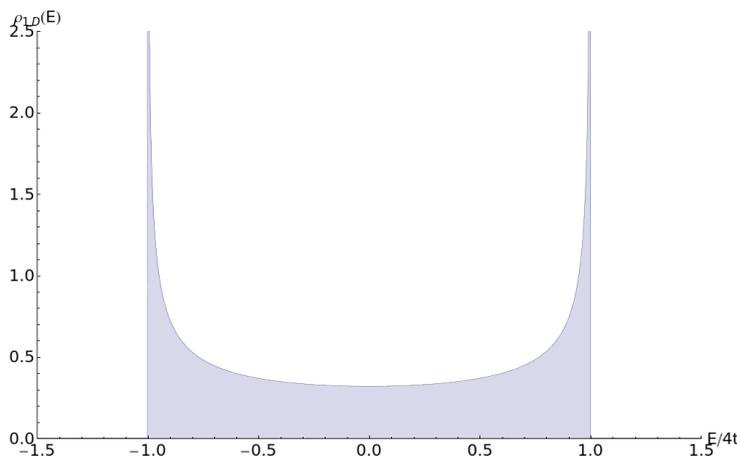


Abbildung 5.13:
1D Tight Binding
Zustandsdichte.

Abbildung 5.14:
2D Tight Binding
Zustandsdichte.

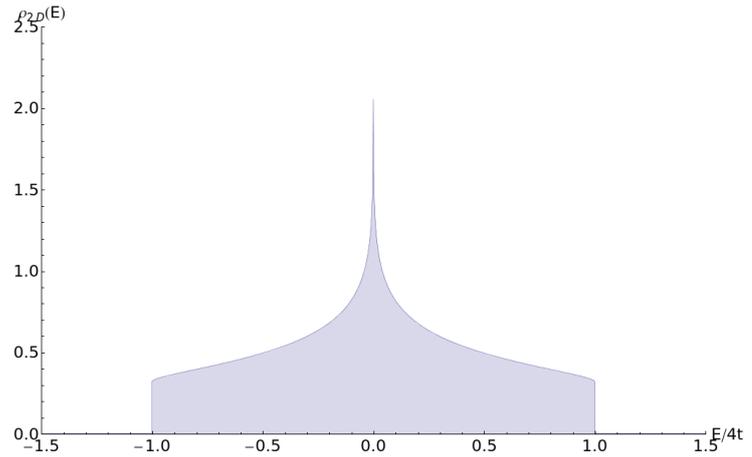
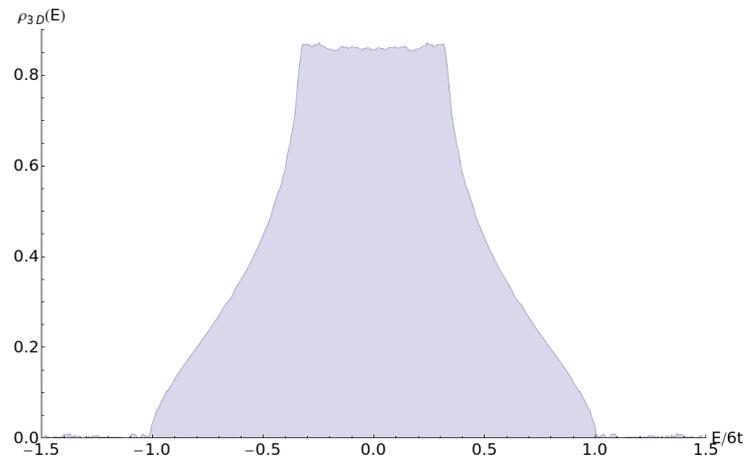


Abbildung 5.15:
3D Tight Binding
Zustandsdichte.



Eine besonders wichtige Fläche konstanter Energie $S(E)$ definiert durch $\varepsilon_n(\vec{k}) = E$ im \vec{k} -Raum ist die **Fermi-Fläche** $S(E_F)$, die im Grundzustand die besetzten von den unbesetzten Zuständen trennt. Für freie Elektronen ist die Fermifläche eine Kugeloberfläche; im Allgemeinen ist die Form kompliziert und ist charakteristisch für Materialien und Kristallstrukturen.

Bemerkungen zur Fermifläche

In Abb. 5.16 sind Flächen konstanter Energie $S(E)$ für ein zweidimensionales Tight-Binding-Modell auf einem quadratischen Gitter gezeigt. Je nach Füllung können diese Flächen $S(E)$ zu Fermiflächen werden. Gebrochenzahlige Füllungen treten insbesondere bei Dotierung auf. Bei kleiner Füllung hat man annähernd eine "Fermikugel", bei halber Füllung wird die Fermifläche flach, der Fermikörper ein Quadrat, bei mehr als halber Füllung schneiden die Fermilinen die Grenzen der Brillouinzone; die Fermifläche ist dann innerhalb der 1. Brillouinzone nicht mehr einfach zusammenhängend. Im ausgedehnten Zonenschema in zwei Dimensionen liegt aber doch wieder eine geschlossene Fläche vor, die ein leeres, unbesetztes

Gebiet des \vec{k} -Raums einschließt. Die Fermifläche wird also wieder eine "Kugel", die aber nicht Elektronenzustände, sondern Lochzustände einschließt.

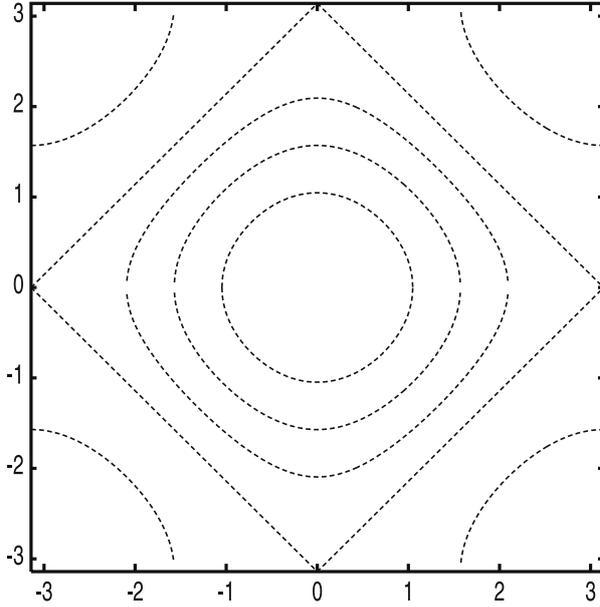


Abbildung 5.16: Flächen konstanter Energie $S(E)$ für das zweidimensionale Tight-Binding-Modell.

Quelle: Czycholl, Theoretische Festkörperphysik.

5.8 Quantenstatistik und Thermodynamik für Festkörperelektronen

Die Vielteilchenzustände eines Elektronensystems lassen sich in der Besetzungsdarstellung durch $|\mathbf{n}_{\vec{k}\sigma}\rangle$ ausdrücken, wobei für die Besetzungszahlen bei Fermionen nur 0 und 1 in Betracht kommen. Für das wechselwirkungsfreie System sind diese Zustände Eigenzustände des Hamiltonoperators bezüglich der Einteilchen-Blochzustände

$$H|\mathbf{n}_{\vec{k}\sigma}\rangle = \sum_{\vec{k}\sigma} \varepsilon_l(\vec{k}) |\mathbf{n}_{\vec{k}\sigma}\rangle \quad (5.100)$$

mit $N_e = \sum_{\vec{k}\sigma} n_{\vec{k}\sigma}$ wegen der Teilchenzahlerhaltung. Bei endlichen Temperaturen sind auch angeregte Zustände besetzt, und eine Beschreibung im großkanonischen Ensemble ist sinnvoll, weil die Teilchenzahl N_e vorgegeben ist. Dabei tritt die **großkanonische Zustandssumme** auf:

$$\begin{aligned} Z_{\text{gk}} &= \sum_{\{\vec{k}\sigma\}} e^{-\beta \sum_{\vec{k}\sigma} (\varepsilon_l(\vec{k}) - \mu) n_{\vec{k}\sigma}} = \sum_{\{\vec{k}\sigma\}} \prod_{\vec{k}\sigma} e^{-\beta (\varepsilon_l(\vec{k}) - \mu) n_{\vec{k}\sigma}} \\ &= \prod_{\vec{k}\sigma} \left(1 + e^{-\beta (\varepsilon_l(\vec{k}) - \mu)} \right) \quad \text{wegen} \quad \sum_{n_{\vec{k}\sigma}=0}^1 e^{-\beta (\varepsilon_l(\vec{k}) - \mu) n_{\vec{k}\sigma}} = 1 + e^{-\beta (\varepsilon_l(\vec{k}) - \mu)} \end{aligned}$$

$$(5.101)$$

mit $\beta = \frac{1}{k_B T}$. Dabei muss das chemische Potential μ so bestimmt werden, dass die mittlere Teilchenzahl gerade die vorgegebene Teilchenzahl N_e ist:

$$\langle N_e \rangle = \sum_{\vec{l}k\sigma} \langle n_{\vec{l}k\sigma} \rangle = N_e \quad (5.102)$$

Dabei gilt für die mittlere Besetzungszahl des Einteilchenzustandes $\vec{l}k\sigma$

$$\begin{aligned} \langle n_{\vec{l}k\sigma} \rangle &= \frac{1}{Z_g} \sum_{n'_{\vec{l}'k'\sigma'}} n_{\vec{l}k\sigma} e^{(-\beta \sum_{\vec{l}'k'\sigma'} (\varepsilon_{\vec{l}'}(\vec{k}') - \mu) n'_{\vec{l}'k'\sigma'})} \\ &= \frac{1}{Z_g} \prod_{(\vec{l}'k'\sigma') \neq (\vec{l}k\sigma)} \left(1 + e^{-\beta (\varepsilon_{\vec{l}'}(\vec{k}') - \mu)} \right) e^{-\beta (\varepsilon_{\vec{l}}(\vec{k}) - \mu)} \\ &\quad \underbrace{\hspace{10em}}_{\text{erweitern mit } \frac{1+e^{-\beta (\varepsilon_{\vec{l}}(\vec{k}) - \mu)}}{1+e^{-\beta (\varepsilon_{\vec{l}}(\vec{k}) - \mu)}}} \\ &= \frac{e^{-\beta (\varepsilon_{\vec{l}}(\vec{k}) - \mu)}}{1 + e^{-\beta (\varepsilon_{\vec{l}}(\vec{k}) - \mu)}} = \frac{1}{e^{\beta (\varepsilon_{\vec{l}}(\vec{k}) - \mu)} + 1} = f(\varepsilon_{\vec{l}}(\vec{k})) \end{aligned} \quad (5.103)$$

d.h. die Besetzungszahl ist durch die **Fermifunktion**

$$f(E) = \frac{1}{e^{\beta(E - \mu)} + 1} \quad (5.104)$$

gegeben. Im Grenzwert kleiner Temperaturen $T \rightarrow 0$ wird diese Funktion zu einer Stufenfunktion

$$f(E) = \begin{cases} 1 & \text{für } E < \mu \\ 0 & \text{für } E > \mu \end{cases} \quad (5.105)$$

In diesem Grenzwert $T \rightarrow 0$ geht das chemische Potential in die Fermienergie über:

$$\mu(T = 0) = E_F \quad (5.106)$$

Die Fermifunktion ist für zwei verschiedene Temperaturen in Abb. 5.17 gezeigt.

Mit der mittleren Besetzung $\langle n_{\vec{l}k\sigma} \rangle$ der Einteilchenzustände als Funktion der Temperatur können wir jetzt Größen wie die innere Energie des

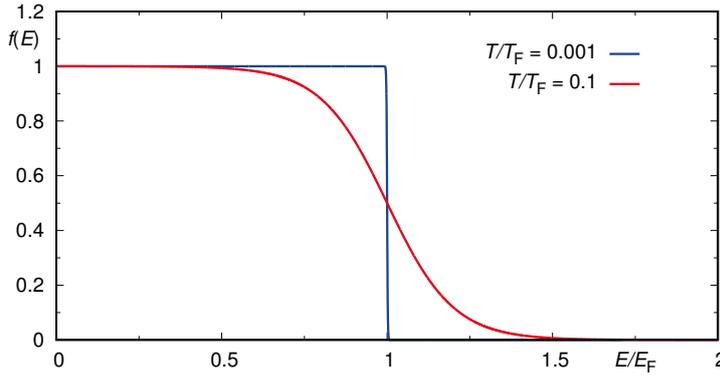


Abbildung 5.17: Fermifunktion $f(E)$; die Energie wird in Einheiten der Fermienergie E_F gemessen.

Elektronensystems betrachten:

$$\mathbf{U} = \sum_{\vec{k}\sigma} \langle n_{\vec{k}\sigma} \rangle \varepsilon_l(\vec{k}) = N \int dE f(E) \rho(E) E \quad (5.107)$$

mit der elektronischen Zustandsdichte $\rho(E)$ pro Einheitszelle. Auch die Bedingung für die Teilchenzahl lässt sich so ausdrücken:

$$N_e = \sum_{\vec{k}\sigma} \langle n_{\vec{k}\sigma} \rangle = N \int dE \rho(E) f(E) \quad (5.108)$$

Die hier auftretenden Integrale vom Typ

$$\int dE H(E) f(E) \quad (5.109)$$

kann man mit der **Sommerfeld-Entwicklung** behandeln. Sie ist anwendbar unter der Voraussetzung, dass $H(E)$ mehrfach stetig differenzierbar und integrierbar ist und für $E \rightarrow -\infty$ verschwindet; dann gilt (durch partielle Integration)

$$\int_{-\infty}^{\infty} dE H(E) f(E) = \int_{-\infty}^{\infty} dE K(E) \left(-\frac{df}{dE} \right) + \underbrace{[K(E) f(E)]_{-\infty}^{\infty}}_{=0} \quad (5.110)$$

wobei

$$K(E) = \int_{-\infty}^E dE' H(E') \quad (5.111)$$

die Stammfunktion von $H(E)$ ist. Explizit ist die negative Ableitung der Fermifunktion

$$-\frac{df}{dE} = \frac{1}{k_b T} \frac{1}{(e^{\beta(E-\mu)} + 1)(e^{-\beta(E-\mu)} + 1)}. \quad (5.112)$$

Sie ist symmetrisch um das chemische Potential μ und fällt nach beiden Seiten hin exponentiell ab. Für $T \rightarrow 0$ geht die Ableitung in eine δ -Funktion über. Bei endlichen Temperaturen ist sie nur in einem Bereich, der etwa linear in T größer wird, von 0 verschieden. Man muss das Energieintegral also nur auf ein kleines Intervall um μ erstrecken und entwickelt daher die Funktion $K(E)$ in eine Taylorreihe um μ :

$$K(E) = K(\mu) + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n!} (E - \mu)^n \left. \frac{d^n K(E)}{dE^n} \right|_{E=\mu} \quad (5.113)$$

Wenn man das in das zu berechnende Integral einsetzt, ergibt sich

$$\int_{-\infty}^{\infty} dE H(E) f(E) = \int_{-\infty}^{\mu} dE H(E) + \sum_{n=1}^{\infty} \left. \frac{d^{n-1} H(E)}{dE^{n-1}} \right|_{E=\mu} \int_{-\infty}^{\infty} dE \frac{(E - \mu)^n}{n!} \left(- \frac{df}{dE} \right)$$

wegen $\int_{-\infty}^{\infty} dE \left(- \frac{df}{dE} \right) K(\mu) = [-f(E)K(\mu)]_{-\infty}^{\infty} = K(\mu)$

$$(5.114)$$

In die Reihe gehen also nur Ableitungen der zu integrierenden Funktion am chemischen Potential μ ein sowie von $H(E)$ unabhängige Integrale. Weil $-\frac{df}{dE}$ um μ symmetrisch ist, entfallen Integrale über ungerade Potenzen von $(E - \mu)$. Mit der Substitution $x = \beta(E - \mu)$ folgt

$$\int_{-\infty}^{\infty} dE H(E) f(E) = \int_{-\infty}^{\mu} dE H(E) + \sum_{n=1}^{\infty} a_n (k_b T)^{2n} \left. \frac{d^{2n-1} H(E)}{dE^{2n-1}} \right|_{E=\mu}$$

mit $a_n = \int_{-\infty}^{\infty} dx \frac{x^{2n}}{(2n)! (e^x + 1)(e^{-x} + 1)}$

$$(5.115)$$

Die a_n können analytisch berechnet werden:

$$a_n = \left(2 - \frac{1}{2^{2(n-1)}} \right) \zeta(2n) \quad (5.116)$$

mit der **Riemannschen Zetafunktion**

$$\zeta(x) = \sum_{m=1}^{\infty} \frac{1}{m^x} = 1 + \frac{1}{2^x} + \frac{1}{3^x} + \dots$$

Speziell ist

$$a_1 = \zeta(2) = \frac{\pi^2}{6}, \quad a_2 = \frac{7}{4} \zeta(4) = \frac{7\pi^4}{4 \cdot 90} = \frac{7\pi^4}{360}$$

Unter Verwendung der Sommerfeld-Entwicklung findet man

$$\begin{aligned}
 Z_e &= \frac{N_e}{N} = \int dE \rho(E) f(E) = \int_{-\infty}^{\mu} dE \rho(E) + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \rho'(\mu) + \mathcal{O}(T^4) \\
 n &= \frac{U}{N} = \int dE f(E) \rho(E) E = \int_{-\infty}^{\mu} dE \rho(E) E + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 (\mu \rho'(\mu) + \rho(\mu)) + \mathcal{O}(T^4)
 \end{aligned}
 \tag{5.117}$$

Für tiefe Temperaturen $k_B T \ll E_F$ (bei vielen Metallen also auch bei Raumtemperatur) ist $\mu(T)$ nur um kleine Werte von der Ordnung $(k_B T)^2$ von E_F verschieden. Daher gilt

$$\int_{-\infty}^{\mu(T)} dE \rho(E) = \int_{-\infty}^{E_F} dE \rho(E) + (\mu - E_F) \rho(E_F) = Z_e + (\mu - E_F) \rho(E_F)
 \tag{5.118}$$

Damit folgt aus (5.117):

$$Z_e = Z_e + (\mu - E_F) \rho(E_F) + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \rho'(E_F)$$

Also ist die Temperaturabhängigkeit des chemischen Potentials bei tiefen Temperaturen

$$\mu = E_F - \frac{\pi^2}{6} \frac{\rho'(E_F)}{\rho(E_F)} (k_B T)^2
 \tag{5.119}$$

Für die innere Energie ergibt sich für tiefe Temperaturen

$$\begin{aligned}
 u(T) &= \int_{-\infty}^{E_F} dE \rho(E) E + (\mu - E_F) E_F \rho(E_F) + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 (E_F \rho'(E_F) + \rho(E_F)) \\
 &= u_0 + \frac{\pi^2}{6} \rho(E_F) (k_B T)^2
 \end{aligned}
 \tag{5.120}$$

Damit ist die spezifische Wärme pro Einheitszelle

$$c_v = \frac{\pi^2}{3} \rho(E_F) k_B^2 T
 \tag{5.121}$$

also ein lineares Temperatugesetz, bedingt durch die Elektronen. Wenn man die Beiträge für Phononen und Elektronen zur spezifischen Wärme zusammennimmt, findet man pro Einheitszelle

$$c_v(T) = \gamma T + A T^3 \quad \text{mit } \gamma = \frac{\pi^2}{3} \rho(E_F) k_B^2 \quad \text{und } A = \frac{12\pi^4}{5} k_B \frac{1}{\theta_D^3}
 \tag{5.122}$$

Dieses Gesetz ist gut bestätigt. Speziell für die freie Elektronen bzw. quasifreie Elektronen mit effektiver Masse m^* ist die Zustandsdichte

$$\rho(E) = \frac{V}{N} \frac{\sqrt{2^3 m^{*3}}}{\pi^2 \hbar^3} \sqrt{E} \quad (5.123)$$

Mit Z_e Elektronen in diesem Leitungsband folgt die Fermienergie aus

$$Z_e = \int_0^{E_F} dE \rho(E) = \frac{V}{N} \frac{\sqrt{2^3 m^{*3}}}{3\pi^2 \hbar^3} E_F^{3/2} \quad (5.124)$$

und damit

$$E_F = \left(3Z_e \frac{N}{V} \pi^2 \right)^{2/3} \frac{\hbar^2}{2m^*} = \frac{3}{2} \frac{Z_e}{\rho(E_F)} \quad (5.125)$$

Also ist

$$\rho(E_F) = \frac{3Z_e}{2E_F} = \frac{3Z_e}{\hbar^2 \left(3Z_e \frac{N}{V} \pi^2 \right)^{2/3}} m^* \quad (5.126)$$

d.h. die Zustandsdichte an der Fermikante ist direkt proportional zur effektiven Masse.

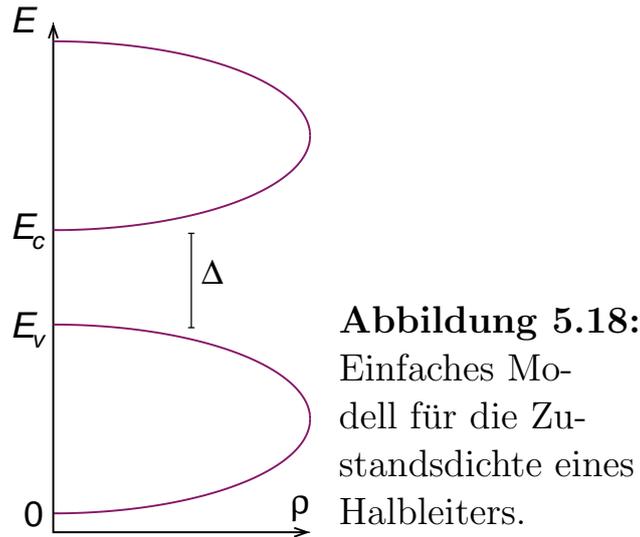
5.9 Statistik von Elektronen und Löchern in Halbleitern

Nachdem wir im vorigen Abschnitt thermische Eigenschaften von Metallen betrachtet haben (nur bei endlichem ρE_F ist die Sommerfeldentwicklung anwendbar) gehen wir hier auf Halbleiter ein. Das einfachste Modell für Halbleiter besteht aus zwei Bändern, einen Valenz- und einen Leitungsband, die durch eine Energielücke Δ getrennt sind (vgl. Abb. 5.18). Wir wählen die Unterkante der Valenzbandzustandsdichte $\rho_v(E)$ zu 0, die Oberkante zu E_v . Die Unterkante E_c der Leitungsbandzustandsdichte $\rho_c(E)$ liegt dann oberhalb E_v :

$$E_c - E_v = \Delta > 0 \quad (5.127)$$

Die Gesamtzustandsdichte ist $\rho(E) = \rho_v(E) + \rho_c(E)$. Die Fermienergie E_f liegt in der Bandlücke, die von der Größenordnung von einigen Elektronenvolt ist. Damit ist $k_B T \ll \Delta$ für die relevanten Temperaturen T . Bei $T = 0$ gibt es nur Valenzelektronen, und es ist

$$Z_e = \int_0^{E_v} dE \rho_v(E) = \int_0^{E_F} dE \rho(E). \quad (5.128)$$



Für endliche Temperaturen $T > 0$ ist

$$Z_e = \int_0^\infty dE f(E) \rho(E) = \int_0^{E_v} dE f(E) \rho_v(E) + \int_{E_c}^\infty dE f(E) \rho_c(E). \quad (5.129)$$

Damit folgt

$$\int_0^{E_v} dE (1 - f(E)) \rho_v(E) = \int_{E_c}^\infty dE f(E) \rho_c(E). \quad (5.130)$$

Also ist die Zahl der thermisch angeregten Elektronen im Leitungsband

$$n_e(T) = \int_{E_c}^\infty dE f(E) \rho_c(E) \quad (5.131)$$

gleich der Zahl der unbesetzten Zustände im Valenzband

$$n_h(T) = \int_0^{E_v} dE (1 - f(E)) \rho_v(E) \quad (5.132)$$

Diese Elektronenfehlstellen im Valenzband interpretiert man als **Löcher**; sie tragen positive Ladung. Bei undotierten, sogenannten intrinsischen Halbleitern ist also

$$n_e(T) = n_h(T) \quad (5.133)$$

Das chemische Potential liegt in der Bandlücke, und der genaue Ort hängt von effektiven Massen, also den Zustandsdichten $\rho_c(E)$ und $\rho_v(E)$ im Leitungs- und Valenzband ab. An der Umformung

$$1 - f(E) = 1 - \frac{1}{e^{\beta(E-\mu)} + 1} = \frac{e^{\beta(E-\mu)} + 1 - 1}{e^{\beta(E-\mu)} + 1} = \frac{1}{e^{-\beta(E-\mu)} + 1} \quad (5.134)$$

kann man sehen, dass auch für die Löcher eine Fermiverteilung gilt, allerdings zu negativen Energien; die Energie wird von der Fermienergie aus nach unten gemessen.

Nun ist $E_v < \mu < E_c$, $E_c - \mu \gg k_B T$ und $\mu - E_v \gg k_B T$. Daher gilt für $E > E_c$ innerhalb des Leitungsbandes

$$f(E) = \frac{1}{e^{\frac{E-\mu}{k_B T}} + 1} = \frac{e^{-\frac{E-\mu}{k_B T}}}{1 + e^{-\frac{E-\mu}{k_B T}}} \approx e^{-\frac{E-\mu}{k_B T}} \quad (5.135)$$

und für $E < E_v$ innerhalb des Valenzbandes

$$1 - f(E) = \frac{1}{e^{\frac{\mu-E}{k_B T}} + 1} \approx e^{-\frac{\mu-E}{k_B T}} \quad (5.136)$$

d.h. wenn die Energielücke gegenüber thermischen Energien groß ist, kann die Fermiverteilung in Bereichen nichtverschwindender Zustandsdichte durch klassische Boltzmannverteilungen ersetzt werden. Damit vereinfachen sich Elektronen- und Lochdichten zu

$$\begin{aligned} n_e(T) &= e^{-\frac{E_c-\mu}{k_B T}} \int_{E_c}^{\infty} dE \rho_c(E) e^{-\frac{E-E_c}{k_B T}} \quad \text{wegen } E - \mu = E - E_c + E_c - \mu \\ n_h(T) &= e^{-\frac{\mu-E_v}{k_B T}} \int_0^{E_v} dE \rho_v(E) e^{-\frac{E_v-E}{k_B T}} \end{aligned} \quad (5.137)$$

In der Nähe der Bandkanten kann man für Valenz- und Leitungselektronen Zustandsdichten von quasifreien Elektronen ansetzen:

$$\begin{aligned} \rho_c(E) &= \frac{V}{2\pi^2 \hbar^3 N} (2m_e)^{3/2} \sqrt{E - E_c} \\ \rho_v(E) &= \frac{V}{2\pi^2 \hbar^3 N} (2m_h)^{3/2} \sqrt{E_v - E} \end{aligned} \quad (5.138)$$

Das entspricht einer parabolischen Näherung für die Bänder, die wegen der Exponentialfaktoren in den Integralen nur für einen Bereich der Größe $k_B T$ gültig sein muss; diese Näherung ist in der Regel sehr gut. Damit folgt für Elektronen- und Lochdichten mit Substitutionen $x^2 = \frac{E-E_c}{k_B T}$ bzw.

$$x^2 = \frac{E_v-E}{k_B T}, \quad \sqrt{\frac{E_v}{k_B T}} \approx \infty, \quad \int_0^{\infty} dx x^2 e^{-x^2} = \frac{\sqrt{\pi}}{4}.$$

$$\begin{aligned} n_e(T) &= \frac{V}{2\pi^2 \hbar^3 N} (2m_e)^{3/2} e^{-\frac{E_c-\mu}{k_B T}} (k_B T)^{3/2} 2 \int_0^{\infty} dx x^2 e^{-x^2} \\ &= 2 \frac{V}{N} \left(\frac{m_e k_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2} e^{-\frac{E_c-\mu}{k_B T}} \end{aligned} \quad (5.139)$$

und entsprechend

$$n_h(T) = 2 \frac{V}{N} \left(\frac{m_h k_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} e^{-\frac{\mu - E_v}{k_B T}} \quad (5.140)$$

Aus der Bedingung $n_e = n_h$ folgt dann für das chemische Potential

$$m_e^{3/2} e^{-\frac{E_c - \mu}{k_B T}} = m_h^{3/2} e^{-\frac{\mu - E_v}{k_B T}}; \quad e^{-\frac{E_c - \mu}{k_B T} + \frac{\mu - E_v}{k_B T}} = \left(\frac{m_h}{m_e} \right)^{3/2};$$

$$\frac{2\mu - E_c - E_v}{k_B T} = \frac{3}{2} \ln \frac{m_h}{m_e} \quad (5.141)$$

und damit

$$\mu(T) = \frac{E_c + E_v}{2} + \frac{3}{4} \ln \frac{m_h}{m_e} \quad (5.142)$$

Also liegt das chemische Potential bei $T = 0$ in der Mitte der Bandlücke und verschiebt sich linear mit der Temperatur, wobei die Richtung von Elektronen- und Lochmassen abhängt (vgl. Abb. 5.19).

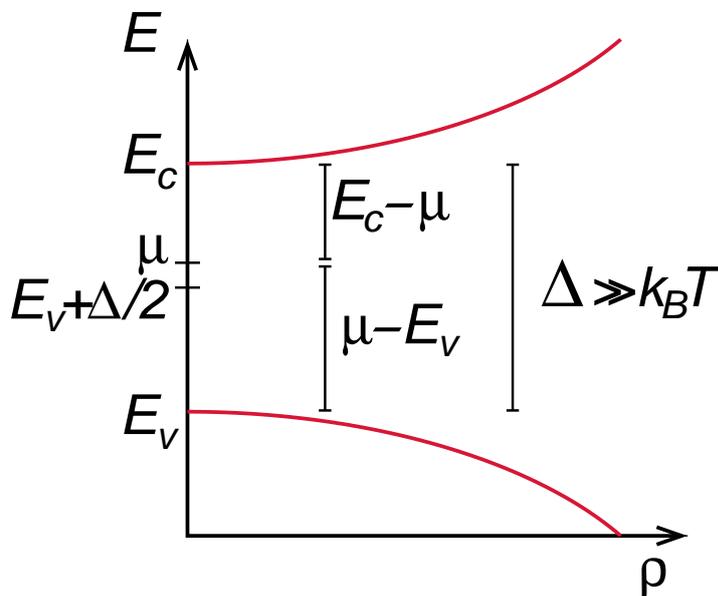


Abbildung 5.19:
Bandlücke eines
Halbleiters.

Die spezifische Wärme von Halbleitern kann wie die Ladungsträgerdichten berechnet werden. Ausgangspunkt ist

$$c_v = \frac{\partial n}{\partial T} = \int dE E \rho(E) \frac{\partial f}{\partial T} = \int_0^{E_v} dE E \rho_v(E) \frac{\partial f}{\partial T} + \int_{E_c}^{\infty} dE E \rho_c(E) \frac{\partial f}{\partial T} \quad (5.143)$$

und mit

$$\frac{\partial f}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial T} \frac{1}{e^{\beta(E-\mu)} + 1} = \left(-\frac{e^{\beta(E-\mu)}}{(e^{\beta(E-\mu)} + 1)^2} \right) \left(-\frac{E-\mu}{k_B T^2} - \frac{1}{k_B T} \frac{\partial \mu}{\partial T} \right) \quad (5.144)$$

ergibt sich, da die Integrale nur über Energien fern von μ laufen:

$$\begin{aligned} c_v = & e^{\beta(E_v-\mu)} \int_0^{E_v} dE E \left(\frac{E-\mu}{k_B T^2} + \frac{1}{k_B T} \frac{\partial \mu}{\partial T} \right) \rho_v(E) e^{\beta(E-E_v)} \\ & + e^{-\beta(E_c-\mu)} \int_{E_c}^{\infty} dE E \left(\frac{E-\mu}{k_B T^2} + \frac{1}{k_B T} \frac{\partial \mu}{\partial T} \right) \rho_c(E) e^{-\beta(E-E_c)} \end{aligned} \quad (5.145)$$

Für tiefe Temperaturen kann man die Temperaturabhängigkeit des chemischen Potentials $\frac{\partial \mu}{\partial T}$ gegenüber $\frac{1}{k_B T^2}$ vernachlässigen, und $\mu = E_F = \frac{E_v + E_c}{2}$. Dann ist

$$c_v = \frac{e^{-\frac{\Delta}{2k_B T}}}{k_B T^2} \left(\int_0^{E_v} dE E (E-E_F) \rho_v(E) e^{-\beta(E_v-E)} + \int_{E_c}^{\infty} dE E (E-E_F) \rho_c(E) e^{-\beta(E-E_c)} \right) \quad (5.146)$$

Mit denselben Annahmen wie bei $n_e(T)$, $n_h(T)$ folgt

$$c_v = 2 \frac{V}{N} \frac{k_B}{(2\pi\hbar^2)^{3/2}} \frac{\Delta}{2} \left(m_e^{3/2} E_c - m_h^{3/2} E_v \right) \frac{e^{-\frac{\Delta}{2k_B T}}}{\sqrt{k_B T}} \quad (5.147)$$

und speziell für gleiche Massen in Valenz- und Leitungsband

$$c_v = 2 \frac{V}{N} k_B \left(\frac{m}{(2\pi\hbar^2)} \right)^{3/2} \frac{\Delta^2}{2} \frac{e^{-\frac{\Delta}{2k_B T}}}{\sqrt{k_B T}} \quad (5.148)$$

Die spezifische Wärme geht also für $T \rightarrow 0$ exponentiell gegen 0. Ein solches Verhalten $c_v \sim \frac{e^{-\frac{\Delta}{k_B T}}}{(k_B T)^\alpha}$ ist charakteristisch für Systeme mit Lücke im Anregungsspektrum. Der Exponent α hängt jedoch von Details des Spektrums ab; $\alpha = \frac{1}{2}$ bei Halbleitern mit $\rho(E) \sim \sqrt{E}$, $\alpha = 2$ bei Einsteinphononen.

Extrinsische Halbleiter

Thermisch erreichbare Ladungsträgerdichten in hochreinen intrinsischen Halbleitern sind in der Regel zu niedrig für technische Anwendungen. Daher spielt die gezielte Dotierung mit Störstellenatomen, die zusätzliche Ladungsträger beisteuern, eine wichtige Rolle. solche Halbleiter heißen extrinsische Halbleiter. Dann sind Loch- und Elektronendichten nicht mehr

notwendig gleich groß:

$$n_e - n_h = \Delta n \neq 0 \quad (5.149)$$

Im intrinsischen Halbleitern kann man n_i für n_e und n_h schreiben, und es gilt $n_e n_h = n_i^2$. Die Abweichung davon im Fall eines extrinsischen Halbleiters ergibt sich daraus zu

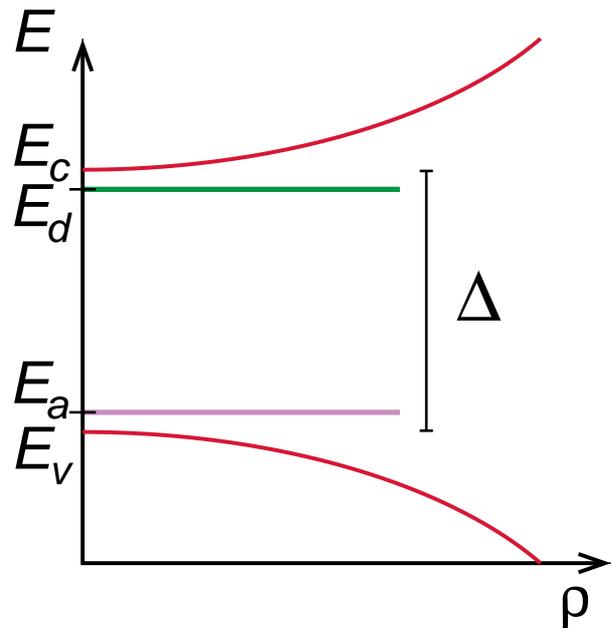
$$n_c = \frac{1}{2}(\sqrt{(\Delta n)^2 + 4n_i^2} + \Delta n), \quad n_h = \frac{1}{2}(\sqrt{(\Delta n)^2 + 4n_i^2} - \Delta n) \quad (5.150)$$

Die Größe $\frac{\Delta n}{n_i}$ gibt die relative Bedeutung der Störstellen als Ladungsträgerquelle an. Diese Gleichungen besagen, dass im Fall, dass Δn viel größer als n_i ist, die eine Ladungsträgerdichte etwa gleich Δn ist, während die andere um den Faktor $(\frac{n_i}{\Delta n})^2$ kleiner ist. Daher wird eine Ladungsträgersorte dominant, wenn Störstellen die meisten Ladungsträger liefern; je nachdem, ob Elektronen oder Löcher die dominanten Ladungsträger sind, wird ein extrinsischer Halbleiter zu einem **n-Halbleiter** oder einem **p-Halbleiter**. Die Störstellen, die in den Halbleiter dotiert werden, heißen **Donatoren**, wenn sie zusätzliche Elektronen zum Leitungsband beitragen, oder **Akzeptoren**, wenn sie zusätzliche Löcher zum Valenzband beitragen, d.h. wenn sie Elektronen aus den Valenzband einfangen.

Beispiel: Silizium als Halbleiter aus der 4. Hauptgruppe wird mit Phosphor aus der 5. Hauptgruppe dotiert; dann ist das Si-Ion 4-fach positiv geladen und trägt 4 Valenzelektronen bei, und das P-Ion ist 5-fach positiv geladen und trägt 5 Valenzelektronen bei. Da die Ionen ähnliche Größe haben, ist die Veränderung in erster Näherung nur eine positive Ladung $+e$ am P-Platz sowie ein zusätzliches Elektron. Die positive Ladung kann jetzt das Elektron binden, aber die Bindungsenergie ist nicht wie im freien Atom viele Elektronenvolt (Ionisationspotential), sondern nur 0.044 eV bei P in Si. Dadurch liegt das zusätzliche Energieniveau E_d , das durch den Donator eingeführt wird, nur wenig unterhalb von E_c , und das Niveau des Akzeptors E_a liegt nur wenig oberhalb von E_v (siehe Abb. 5.20).

Im Fall des Akzeptors ist das Modell eine am Ort des Akzeptoratoms fixierte Ladung $-e$, zusammen mit dem Fehlen eines Elektrons im Kristall. Das fehlende Elektron führt zu einem Loch, das an die zusätzliche negative Ladung gebunden ist; die Bindungsenergie im Kristall ist wieder gering, z.B. 0.046 eV im Fall von Bor-Dotierung von Si. Der entscheidende Punkt

Abbildung 5.20:
Störstellenniveaus von Donatoren
und Akzeptoren in der Bandlücke
eines Halbleiters.



ist die Nähe des Donatorenniveaus zum Leitungsband oder des Akzeptorenniveaus zum Valenzband. Thermisch lässt sich ein Elektron viel leichter vom Donatorenniveau ins Leitungsband anregen als aus dem Valenzband. Daher sind n- und p-Störstellen eine viel wichtigere Ladungsträgerquelle als der intrinsische Mechanismus, die Anregung eines Elektrons über die Energielücke Δ .

6. Elektron-Elektron-Wechselwirkung

Im vergangenen Kapitel haben wir die Wechselwirkung der Elektronen untereinander zunächst vernachlässigt; in der statistischen Behandlung haben wir dann das Pauliprinzip berücksichtigt. Eine wichtige Konsequenz der Wechselwirkung zwischen Elektronen, die Antisymmetrie der Wellenfunktion, ist dabei noch nicht berücksichtigt worden.

Es geht in diesem Kapitel darum, den zweiten Teil des Hamiltonoperators

$$H = H_0 + H_1, H_0 = \sum_{i=1}^{N_e} h_i = \sum_{i=1}^{N_e} \frac{\vec{p}_i^2}{2m} + \sum_{i=1}^{N_e} V(\vec{r}_i), H_1 = \sum_{i < j} u(\vec{r}_i - \vec{r}_j) \quad (6.1)$$

näherungsweise zu behandeln, wobei es sich bei $u(\vec{r}_i - \vec{r}_j)$ entweder um das nackte Coulombpotential

$$u(\vec{r}_i - \vec{r}_j) = \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (6.2)$$

handelt oder um eine effektive, abgeschirmte Wechselwirkung.

6.1 Besetzungszahldarstellung für Fermionen

Für die bisherige Behandlung des Hamiltonoperators (6.1) haben wir die sogenannte 1. Quantisierung verwendet. Das impliziert, bei Berücksichtigung der Antisymmetrie der Wellenfunktion, das Arbeiten mit Slaterdeterminanten, das sehr umständlich ist. Daher geht man in den Vielteilchenrechnungen der Festkörpertheorie in der Regel zur 2. Quantisierung über und arbeitet in der Besetzungszahldarstellung.

Slaterdeterminante

Angenommen, wir können das Einteilchenproblem exakt lösen, d.h. für das i -te Elektron gilt

$$h_i |k_\alpha\rangle^{(i)} = \varepsilon_{k_\alpha} |k_\alpha\rangle^{(i)} \quad (6.3)$$

oder in Ortsdarstellung

$$\mathfrak{h}_i \varphi_{\mathbf{k}_\alpha}(\vec{\mathbf{r}}_i) = \left(\frac{\vec{\mathbf{p}}_i^2}{2\mathfrak{m}} + V(\vec{\mathbf{r}}_i) \right) \varphi_{\mathbf{k}_\alpha}(\vec{\mathbf{r}}_i) = \varepsilon_{\mathbf{k}_\alpha} \varphi_{\mathbf{k}_\alpha}(\vec{\mathbf{r}}_i) \quad (6.4)$$

mit einem vollständigen Satz von Einteilchenquantenzahlen $\mathbf{k}_\alpha = (\mathbf{l}, \vec{\mathbf{k}}, \sigma)$ der Blochzustände. Das Pauliprinzip besagt nun, dass physikalisch nur der Teilraum des Produktraums von N_e Einteilchen-Hilberträumen realisiert ist, der aus den in den Teilchenindizes total antisymmetrischen Wellenfunktionen besteht. Eine Basis dieses N_e -Teilchen-Hilbertraums bilden die Slaterdeterminanten, die man wie folgt aus Einteilchenbasiszuständen zusammensetzt:

$$\begin{aligned} |\psi_{\mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_{N_e}}(1 \dots N_e)\rangle &= \frac{1}{\sqrt{N_e!}} \sum_{\mathbf{P} \in \mathcal{S}_{N_e}} (-1)^{\chi_{\mathbf{P}}} |\mathbf{k}_{\mathbf{P}(1)}\rangle^{(1)} \dots |\mathbf{k}_{\mathbf{P}(N_e)}\rangle^{(N_e)} \\ &= \frac{1}{\sqrt{N_e!}} \det \begin{pmatrix} |\mathbf{k}_1\rangle^{(1)} & \dots & |\mathbf{k}_1\rangle^{(N_e)} \\ \vdots & & \vdots \\ |\mathbf{k}_{N_e}\rangle^{(1)} & \dots & |\mathbf{k}_{N_e}\rangle^{(N_e)} \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{N_e!}} \det(|\mathbf{k}_\alpha\rangle^{(i)}) \end{aligned} \quad (6.5)$$

wobei \mathbf{P} die Elemente der Permutationsgruppe \mathcal{S}_{N_e} von N_e Elementen bezeichnet, und $\chi_{\mathbf{P}}$ ist der Charakter der Permutation (Zahl der Transpositionen, die zur Permutation führen). Der Produktzustand

$$|\mathbf{k}_1\rangle^{(1)} |\mathbf{k}_2\rangle^{(2)} \dots |\mathbf{k}_{N_e}\rangle^{(N_e)}$$

bedeutet, dass Teilchen 1 im Zustand \mathbf{k}_1 ist, Teilchen 2 im Zustand \mathbf{k}_2 usw.; aber da die Teilchen ununterscheidbar sind, muss es gleichgültig sein, welches Teilchen im Zustand $\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2$ usw. ist, und daher muss über alle möglichen Permutationen summiert werden. Die Slaterdeterminanten eignen sich nun als Basis des N_e -Teilchen-Hilbertraums $\mathcal{H}_{\mathcal{A}}(N_e)$, auch wenn nicht alle Zustände dieses Hilbertraums einer einzelnen Slaterdeterminanten entsprechen.

Fockraum

Man kann nun die durch die Slaterdeterminanten beschriebene Basis von $\mathcal{H}_{\mathcal{A}}(N_e)$ auch in der Besetzungszahldarstellung aufschreiben, bei der einfach angegeben wird, wie viele der ununterscheidbaren N_e -Teilchen im Zustand \mathbf{k}_α sind; allerdings muss die Summe über alle Besetzungszahlen N_e ergeben. Diese Einschränkung kann man loswerden, indem man nicht genau in N_e -Teilchen-Hilbertraum arbeitet sondern im Fockraum

$$\mathcal{H}_{\mathcal{A}, \text{Fock}} = \mathcal{H}_{\mathcal{A}}(0) \oplus \mathcal{H}_{\mathcal{A}}(1) \oplus \dots \oplus \mathcal{H}_{\mathcal{A}}(N_e) \oplus \dots \quad (6.6)$$

der also als direkte Summe über Hilberträume für alle möglichen Teilchenzahlen definiert ist. Lässt man im Hilbertraum eine beliebige Anzahl von (hier: identischen) Teilchen zu so nennt man diesen (Produkt-) Raum den **Fockraum**. Man kann nun “Absteige-” und “Aufsteigeoperatoren” zwischen Segmenten des Fockraums mit verschiedenen Teilchenzahlen definieren. Diese Operatoren erzeugen und vernichten Teilchen; man nennt sie demzufolge die **Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren**. Sie spielen eine zentrale Rolle bei allen ernsthaften Rechnungen innerhalb der Quantenmechanik. Der Fockraum wird immer explizit oder implizit den großkanonischen Behandlungen zugrunde gelegt. Im folgenden notieren wir die wesentlichen Beziehungen für Fermionen und Bosonen; daher schreiben wir einfach \mathbf{N} für die Zahl der Teilchen.

Ausgangspunkt ist die Darstellung von \mathbf{N} -Teilchenzuständen. Sei eine diskrete, geordnete Einteilchenbasis gegeben: $|1\rangle, |2\rangle, \dots$, wobei \mathbf{i} in $|\mathbf{i}\rangle$ für einen Satz von Einteilchenquantenzahlen $(\vec{\mathbf{u}}\mathbf{k}\sigma)_i$ steht. Die Normierung ist $\langle \mathbf{i}|\mathbf{j}\rangle = \delta_{ij}$. Es lassen sich alle \mathbf{N} -Teilchenzustände darstellen durch Superposition von

$$\mathbf{P}_{\pm}(|r_1\rangle|r_2\rangle \dots |r_N\rangle) \quad (6.7)$$

wobei \mathbf{P}_+ für Bosonen symmetrisiert und \mathbf{P}_- für Fermionen antisymmetrisiert. Explizit haben wir

$$\mathbf{P}_-(|r_1\rangle|r_2\rangle \dots |r_N\rangle) = \frac{1}{\sqrt{\mathbf{N}!}} \sum_{\mathbf{P} \in \mathbf{S}_{\mathbf{N}}} (-1)^{\mathbf{P}} |r_{\mathbf{P}(1)}\rangle |r_{\mathbf{P}(2)}\rangle \dots |r_{\mathbf{P}(\mathbf{N})}\rangle \quad (6.8)$$

und

$$\mathbf{P}_+(|r_1\rangle|r_2\rangle \dots |r_N\rangle) = \frac{1}{\sqrt{\mathbf{N}!n_1!n_2!\dots}} \sum_{\mathbf{P} \in \mathbf{S}_{\mathbf{N}}} |r_{\mathbf{P}(1)}\rangle |r_{\mathbf{P}(2)}\rangle \dots |r_{\mathbf{P}(\mathbf{N})}\rangle \quad (6.9)$$

wobei \mathbf{P} alle Permutationen durchläuft und n_i die Zahl der Einteilchenzustände $|\mathbf{i}\rangle$ im Produkt bezeichnet.

Eine äquivalente Charakterisierung der (Basis-)Zustände ist in der Besetzungszahldarstellung möglich:

$$|\{\mathbf{n}\}\rangle \equiv |\mathbf{n}_1, \mathbf{n}_2, \dots\rangle := \mathbf{P}_{\pm}(|1\rangle \dots |1\rangle |2\rangle \dots |2\rangle \dots) \quad (6.10)$$

(Offensichtlich muss für Fermionen $n_i \in \{0, 1\}$ gelten). $|\{\mathbf{n}\}\rangle$ steht also für einen vollständigen Satz von Besetzungszahlen für alle Einteilchenzustände.

Ein weiterer Schritt zur ökonomischen Darstellung ist die Einführung von Teilchen-Erzeugern und -Vernichtern: c_i^\dagger , c_i . Dies geschieht hier zunächst für Fermionen, das Ergebnis für Bosonen zitieren wir unten. c_i und c_i^\dagger seien durch die Wirkung auf die Basiszustände wie folgt definiert:

$$\begin{aligned} c_i|\{\mathbf{n}\}\rangle &= c_i|\dots n_i \dots\rangle = (-1)^{\sum_{j=1}^{i-1} n_j} |\dots (n_i - 1) \dots\rangle \\ c_i^\dagger|\{\mathbf{n}\}\rangle &= c_i^\dagger|\dots n_i \dots\rangle = (-1)^{\sum_{j=1}^{i-1} n_j} |\dots (n_i + 1) \dots\rangle \end{aligned} \quad (6.11)$$

Zur Notation: c_i^\dagger ist tatsächlich zu c_i adjungiert:

$$\begin{aligned} \langle\{\mathbf{m}\}|c_i|\{\mathbf{n}\}\rangle &= \begin{cases} (-1)^{\sum_{j<i} n_j}, & \text{falls } m_i = n_i - 1, m_j = n_j \text{ für } j \neq i, \\ 0, & \text{sonst} \end{cases} \\ \langle\{\mathbf{n}\}|c_i^\dagger|\{\mathbf{m}\}\rangle &= \begin{cases} (-1)^{\sum_{j<i} m_j}, & \text{falls } n_i = m_i + 1, n_j = m_j \text{ für } j \neq i, \\ 0, & \text{sonst} \end{cases} \end{aligned} \quad (6.12)$$

Bemerkung: c_i bildet total antisymmetrische N -Teilchenzustände auf total antisymmetrische $(N-1)$ -Teilchenzustände ab; c_i^\dagger wirkt "umgekehrt": Vernichter bzw. Erzeuger.

Für die Teilchenoperatoren gelten die wichtigen Antikommutatorregeln:

$$[c_i, c_j]_+ = c_i c_j + c_j c_i = 0 \quad (6.13)$$

und dann auch

$$[c_i^\dagger, c_j^\dagger]_+ = c_i^\dagger c_j^\dagger + c_j^\dagger c_i^\dagger = 0 \quad (6.14)$$

Begründung: Wir nehmen $i < j$ an (sonst vertauscht man die Benennung, $i = j$ ist klar):

$$\begin{aligned} c_i c_j |\{\mathbf{n}\}\rangle &= c_i (-1)^{\nu_j} |\dots (n_j - 1) \dots\rangle \\ &= (-1)^{\nu_i + \nu_j} |\dots (n_i - 1) \dots (n_j - 1) \dots\rangle \\ c_j c_i |\{\mathbf{n}\}\rangle &= c_j (-1)^{\nu_i} |\dots (n_i - 1) \dots\rangle \\ &= (-1)^{\nu_j - 1 + \nu_i} |\dots (n_i - 1) \dots (n_j - 1) \dots\rangle \end{aligned} \quad (6.15)$$

Dabei ist $\nu_i = \sum_{j=1}^{i-1} 1$ usw. Ferner gilt

$$[c_i, c_j^\dagger]_+ = \delta_{ij} \quad (6.16)$$

Begründung: Wir nehmen $i < j$ an (sonst vertauscht man wieder die Benennung); analog zu oben findet man

$$c_i c_j^\dagger |\{\mathbf{n}\}\rangle = (-1)^{\nu_i + \nu_j} |\dots (n_i - 1) \dots (n_j + 1) \dots\rangle$$

$$c_j c_i |\{\mathbf{n}\}\rangle = (-1)^{\nu_j - 1 + \nu_i} |\dots (\mathbf{n}_i - 1) \dots (\mathbf{n}_j + 1) \dots\rangle \quad (6.17)$$

d.h. für $i \neq j$ antivertauschen c_i und c_j^\dagger . Nun sei $i = j$:

$$\begin{aligned} c_i c_i^\dagger |\{\mathbf{n}\}\rangle &= \begin{cases} |\{\mathbf{n}\}\rangle, & \text{falls } \mathbf{n}_i = 0, \\ 0, & \text{falls } \mathbf{n}_i = 1, \end{cases} \\ c_i^\dagger c_i |\{\mathbf{n}\}\rangle &= \begin{cases} 0, & \text{falls } \mathbf{n}_i = 0, \\ |\{\mathbf{n}\}\rangle, & \text{falls } \mathbf{n}_i = 1, \end{cases} \end{aligned} \quad (6.18)$$

Aus der Summe dieser beiden Gleichungen folgt

$$(c_i c_i^\dagger + c_i^\dagger c_i) |\{\mathbf{n}\}\rangle = |\{\mathbf{n}\}\rangle \curvearrowright [c_i, c_i^\dagger]_+ = 1.$$

Definieren wir nun das Vakuum als

$$|0\rangle := |00 \dots 0 \dots\rangle \quad (6.19)$$

dann folgt

$$|\{\mathbf{n}\}\rangle = (c_1^\dagger)^{n_1} (c_2^\dagger)^{n_2} \dots |0\rangle, \quad (6.20)$$

also für N-Teilchenzustände erhalten wir

$$c_{r_1}^\dagger c_{r_2}^\dagger \dots c_{r_N}^\dagger |0\rangle, \quad (6.21)$$

Man hat also die Korrespondenz, am Beispiel von zwei Teilchen:

$$|\psi_{k_1 k_2}(12)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} |k_1\rangle & |k_1\rangle \\ |k_2\rangle & |k_2\rangle \end{vmatrix} \leftrightarrow c_1^\dagger c_2^\dagger |0\rangle \quad (6.22)$$

$$|\psi_{k_1 k_2}(21)\rangle = -|\psi_{k_1 k_2}(12)\rangle \leftrightarrow c_2^\dagger c_1^\dagger |0\rangle = -c_1^\dagger c_2^\dagger |0\rangle \quad (6.23)$$

Sowohl bei der Slaterdeterminante in 1. Quantisierung wie in 2. Quantisierung ist die Antisymmetrie der Wellenfunktion gewährleistet.

Insbesondere folgt daraus für Fermionen

$$c_1^\dagger c_1^\dagger |0\rangle = -c_1^\dagger c_1^\dagger |0\rangle = 0$$

D.h.: *Zwei Fermionen können nicht die gleichen Quantenzahlen haben.*

Für Bosonen halten wir kurz die Definitionen fest

$$\begin{aligned} c_i |\dots \mathbf{n}_i \dots\rangle &= \sqrt{\mathbf{n}_i} |\dots (\mathbf{n}_i - 1) \dots\rangle \\ c_i^\dagger |\dots \mathbf{n}_i \dots\rangle &= \sqrt{\mathbf{n}_i + 1} |\dots (\mathbf{n}_i + 1) \dots\rangle \end{aligned} \quad (6.24)$$

sowie die Kommutatorrelationen

$$\begin{aligned} [c_i, c_j] &= [c_i^\dagger, c_j^\dagger] = 0 \\ [c_i, c_j^\dagger] &= \delta_{ij} \end{aligned} \quad (6.25)$$

Teilchenzahloperator

Aus den Vertauschungsrelationen folgt zudem, dass der Operator $n_i = c_i^\dagger c_i$ (für Bosonen: $n_i = b_i^\dagger b_i$) der Teilchenzahloperator ist: Für Fermionen gilt

$$\begin{aligned} n_i |\dots (n_i = 0) \dots\rangle &= c_i^\dagger c_i |\dots (n_i = 0) \dots\rangle = 0 \\ n_i |\dots (n_i = 1) \dots\rangle &= c_i^\dagger c_i c_i^\dagger |\dots (n_i = 1) \dots\rangle \\ &= c_i^\dagger (1 - c_i^\dagger c_i) |\dots (n_i = 0) \dots\rangle = |\dots (n_i = 1) \dots\rangle. \end{aligned} \quad (6.26)$$

Basiswechsel

Gehen wir von einer Einteilchenbasis $|i\rangle$ zu $|\tilde{i}\rangle$ über, also durch Einschieben eines Einsoperators

$$\tilde{c}_j^\dagger |0\rangle \equiv |\tilde{j}\rangle = \sum_i |i\rangle \langle i|\tilde{j}\rangle = \sum_i \langle i|\tilde{j}\rangle c_i^\dagger |0\rangle, \quad (6.27)$$

so gehen aus c_i die Operatoren \tilde{c}_j gemäß

$$\boxed{\tilde{c}_j^\dagger = \sum_i \langle i|\tilde{j}\rangle c_i^\dagger, \quad \tilde{c}_j = \sum_i \langle \tilde{j}|i\rangle c_i} \quad (6.28)$$

hervor.

Operatoren in 2. Quantisierung

Wir haben bisher eine diskrete Einteilchenbasis $|i\rangle$ betrachtet. Wir wollen nun Feldoperatoren $\hat{\Phi}(\vec{x})$ über die Einteilchenzustände zum Ortsoperator und analog $c_{\vec{k}}$ zum Impulsoperator definieren:

$$\begin{aligned} \hat{\Phi}(\vec{x}) &= \sum_i \langle \vec{x}|i\rangle c_i \\ c_{\vec{k}} &= \sum_i \langle \vec{k}|i\rangle c_i = \int d^3x \langle \vec{k}|\vec{x}\rangle \sum_i \langle \vec{x}|i\rangle c_i = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int d^3x e^{-i\vec{k}\cdot\vec{x}} \hat{\Phi}(\vec{x}) \end{aligned} \quad (6.29)$$

Dabei wurde ein Einheitsoperator $\mathbb{1} = \int d^3\mathbf{x} |\vec{x}\rangle\langle\vec{x}|$ eingefügt. Außerdem ist

$$\hat{\Phi}(\vec{x}) = \int d^3\mathbf{k} \sum_i \langle\vec{x}|\vec{k}\rangle\langle\vec{i}|i\rangle c_i = \int d^3\mathbf{k} \langle\vec{x}|\vec{k}\rangle c_{\vec{k}} = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int d^3\mathbf{k} e^{i\vec{k}\cdot\vec{x}} c_{\vec{k}} \quad (6.30)$$

Feldoperatoren zum Ortsoperator $\hat{\Phi}(\vec{x})$ ($\hat{\Phi}^\dagger(\vec{x})$) vernichten (erzeugen) ein Teilchen am Ort \vec{x} (während Vernichter/Erzeuger c_i , c_i^\dagger das für ein Teilchen in einem bestimmten Einteilchenzustand tun. Es gelten die Antivertauschungsrelationen

$$\begin{aligned} [\hat{\Phi}(\vec{x}), \hat{\Phi}(\vec{y})]_+ &= [\hat{\Phi}^\dagger(\vec{x}), \hat{\Phi}^\dagger(\vec{y})]_+ = 0, \\ [\hat{\Phi}(\vec{x}), \hat{\Phi}^\dagger(\vec{y})]_+ &= \sum_{i,j} \langle\vec{x}|i\rangle\langle j|\vec{y}\rangle [c_i, c_j^\dagger]_+ \\ &= \sum_i \langle\vec{x}|i\rangle\langle i|\vec{y}\rangle = \langle\vec{x}|\vec{y}\rangle = \delta^3(\vec{x} - \vec{y}) \end{aligned} \quad (6.31)$$

und analog für $c_{\vec{k}}$.

Bemerkung: für Systeme mit endlichem Volumen V definiert man $\hat{\Phi}(\vec{x})$ und $c_{\vec{k}}$ wie oben, dabei variiert \vec{x} kontinuierlich über V und \vec{k} ist quantisiert mit zugehörigem Volumen $d^3\mathbf{k} = \frac{(2\pi)^3}{V}$. Umtransformieren von $\hat{\Phi}(\vec{x})$ auf $c_{\vec{k}}$ mit $\langle\mathbf{x}|\mathbf{k}\rangle = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{x}}$. Die (Anti) Kommutatorrelationen gelten wie oben notiert, das δ -Symbol für Operatoren $c_{\vec{k}}$, $c_{\vec{k}}^\dagger$ wird zum Kronecker-Delta.

Darstellung von Zuständen

Sei $|\psi\rangle$ ein N -Teilchenzustand, dann lässt sich $|\psi\rangle$ schreiben als

$$|\psi\rangle = \frac{1}{N!} \int d^3\mathbf{x}_1 \dots d^3\mathbf{x}_N \psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) \hat{\Phi}^\dagger(\vec{x}_1) \dots \hat{\Phi}^\dagger(\vec{x}_N) |0\rangle \quad (6.32)$$

mit einer Funktion $\psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N)$ die o.B.d.A. total (anti-) symmetrisch gewählt sei. Wir erinnern uns dazu, dass

$$P_-(|\vec{x}_1\rangle|\vec{x}_2\rangle \dots |\vec{x}_N\rangle) =: |\vec{x}_1\vec{x}_2 \dots \vec{x}_N\rangle = \hat{\Phi}^\dagger(\vec{x}_1) \hat{\Phi}^\dagger(\vec{x}_2) \dots \hat{\Phi}^\dagger(\vec{x}_N) |0\rangle \quad (6.33)$$

Offenbar ist die Funktion $\psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N)$ gerade die Wellenfunktion in 2. Quantisierung.

[Man sieht auch durch Anwenden der (Anti-) Kommutatorregeln, dass $\langle \vec{y}_1 \vec{y}_2 \dots \vec{y}_N | \psi \rangle = \psi(\vec{y}_1, \vec{y}_2, \dots, \vec{y}_N)$:

$$\begin{aligned} \langle \vec{y}_1 \vec{y}_2 \dots \vec{y}_N | \psi \rangle &= \frac{1}{N!} \int d^3x_1 \dots d^3x_N \psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) \times \\ &\quad \times \langle 0 | \hat{\Phi}(\vec{y}_N) \dots \hat{\Phi}(\vec{y}_1) \hat{\Phi}^\dagger(\vec{x}_1) \dots \hat{\Phi}^\dagger(\vec{x}_N) | 0 \rangle \\ &= \psi(\vec{y}_1, \vec{y}_2, \dots, \vec{y}_N) \end{aligned} \quad (6.34)$$

Dies stellt den expliziten Zusammenhang zwischen 1. und 2. Quantisierung dar!]

Wir haben bisher nur eine Teilchenspezies betrachtet. Wir werden z.B. Wechselwirkungen von Elektronen (Fermionen) und Phononen (Bosonen) behandeln. Die entsprechenden Zustände werden hier erzeugt von Produkten von fermionischen sowie bosonischen Erzeugern, z.B.

$$c_{\vec{k}_1}^\dagger c_{\vec{k}_2}^\dagger b_{\vec{q}_1}^\dagger b_{\vec{q}_2}^\dagger b_{\vec{q}_3}^\dagger | 0 \rangle \quad (6.35)$$

als Zustand von zwei Fermionen und drei Bosonen mit Impulsen \vec{k}_1 , \vec{k}_2 , und \vec{q}_1 , \vec{q}_2 , \vec{q}_3 . Dabei antikommutieren auch verschiedene Fermionen, und Bosonen untereinander sowie Bosonen und Fermionen kommutieren.

Operatoren in Besetzungszahldarstellung

Bei der Beschreibung von Vielteilchensystemen kommen sogenannte Einteilchen- und Zweiteilchenoperatoren vor. In 1. Quantisierung lässt sich ein Einteilchenoperator für ein N_e -Teilchensystem schreiben als

$$A^{(1)} = \sum_{i=1}^{N_e} A^{(1)}(\vec{r}_i) \quad (6.36)$$

Es setzt sich additiv aus Beiträgen zusammen, von denen jeder nur für eines der N_e Teilchen wirksam ist. Beispiele sind kinetische Energie und äußeres Potential des Einteilchenhamiltonoperators, der Stromoperator oder der Teilchendichteoperator. Zweiteilchenoperatoren sind in 1. Quantisierung von der Form

$$A^{(2)} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} A^{(2)}(\vec{r}_i, \vec{r}_j) \quad (6.37)$$

Alle Summanden wirken also simultan auf zwei verschiedene Teilchen. Ein Beispiel ist die Coulombwechselwirkung. Nun drücken wir den Einteilchenoperator durch Erzeuger und Vernichter aus, indem wir Einheitsoperatoren

$\sum_{\alpha} |\mathbf{k}_{\alpha}\rangle^{(i)} \langle \mathbf{k}_{\alpha}|$ einführen:

$$\begin{aligned} \mathbf{A}^{(2)} &= \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{\alpha=1}^{\infty} |\mathbf{k}_{\alpha}\rangle^{(i)} \langle \mathbf{k}_{\alpha}| \mathbf{A}^{(1)}(\vec{\mathbf{r}}_i) \sum_{\beta=1}^{\infty} |\mathbf{k}_{\beta}\rangle^{(i)} \langle \mathbf{k}_{\beta}| \\ &= \sum_{\alpha,\beta=1}^{\infty} \langle \mathbf{k}_{\alpha}| \mathbf{A}^{(1)}(\vec{\mathbf{r}}) |\mathbf{k}_{\beta}\rangle \sum_{i=1}^{N_e} |\mathbf{k}_{\alpha}\rangle^{(i)} \langle \mathbf{k}_{\beta}| \end{aligned} \quad (6.38)$$

Hier wurde verwendet, dass das Matrixelement von $\mathbf{A}^{(1)}$ bezüglich der Einteilchenzustände nicht mehr von Teilchenindex abhängt:

$$\langle \mathbf{k}_{\alpha}| \mathbf{A}^{(1)}(\vec{\mathbf{r}}_i) |\mathbf{k}_{\beta}\rangle^{(i)} = \int d^3 \mathbf{r}_i \varphi_{\mathbf{k}_{\alpha}}^*(\vec{\mathbf{r}}_i) \mathbf{A}^{(1)}(\vec{\mathbf{r}}_i) \varphi_{\mathbf{k}_{\beta}}(\vec{\mathbf{r}}_i) = \langle \mathbf{k}_{\alpha}| \mathbf{A}^{(1)}(\vec{\mathbf{r}}) |\mathbf{k}_{\beta}\rangle \quad (6.39)$$

Es gilt

$$\sum_{i=1}^{N_e} |\mathbf{k}_{\alpha}\rangle^{(i)} \langle \mathbf{k}_{\beta}| = \mathbf{c}_{\mathbf{k}_{\alpha}}^{\dagger} \mathbf{c}_{\mathbf{k}_{\beta}} \quad (6.40)$$

Denn der Operator $|\mathbf{k}_{\alpha}\rangle^{(i)} \langle \mathbf{k}_{\beta}|$, angewandt auf einen N_e -Teilchenzustand, ergibt nur etwas Nichtverschwindendes, wenn der Einteilchenzustand \mathbf{k}_{β} in diesem Vielteilchenzustand enthalten ist; in diesem Fall wird der Zustand $|\mathbf{k}_{\beta}\rangle$ in diesem Vielteilchenzustand durch $|\mathbf{k}_{\alpha}\rangle$ ersetzt; das entspricht gerade der Vernichtung eines Teilchens im Zustand \mathbf{k}_{β} und der Erzeugung eines Teilchens im Zustand \mathbf{k}_{α} .

Damit ist der Einteilchenoperator in Besetzungszahldarstellung

$$\mathbf{A}^{(1)} = \sum_{\alpha,\beta=1}^{\infty} \mathbf{A}_{\mathbf{k}_{\alpha},\mathbf{k}_{\beta}}^{(1)} \mathbf{c}_{\mathbf{k}_{\alpha}}^{\dagger} \mathbf{c}_{\mathbf{k}_{\beta}} \quad \text{mit } \mathbf{A}_{\mathbf{k}_{\alpha},\mathbf{k}_{\beta}}^{(1)} = \langle \mathbf{k}_{\alpha}| \mathbf{A}^{(1)}(\vec{\mathbf{r}}) |\mathbf{k}_{\beta}\rangle \quad (6.41)$$

Damit ist der Einteilchenoperator als Linearkombination über alle möglichen Paare von Erzeugern und Vernichtern gegeben, mit Matrixelementen des Einteilchenoperators bezüglich der Einteilchenzustände als Koeffizienten. Entsprechend gilt für den Zweiteilchenoperator, wenn man vier Einheitsoperatoren einschiebt:

$$\begin{aligned} \mathbf{A}^{(2)} &= \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \sum_{\alpha,\beta,\gamma,\delta} |\mathbf{k}_{\alpha}\rangle^{(i)} |\mathbf{k}_{\beta}\rangle^{(j)} \langle \mathbf{k}_{\alpha}| \langle \mathbf{k}_{\beta}| \mathbf{A}^{(2)}(\vec{\mathbf{r}}_i, \vec{\mathbf{r}}_j) |\mathbf{k}_{\gamma}\rangle^{(i)} |\mathbf{k}_{\delta}\rangle^{(j)} \langle \mathbf{k}_{\gamma}| \langle \mathbf{k}_{\delta}| \\ &= \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta,\gamma,\delta} \mathbf{A}_{\mathbf{k}_{\alpha}\mathbf{k}_{\beta},\mathbf{k}_{\gamma}\mathbf{k}_{\delta}}^{(2)} \sum_{i \neq j} |\mathbf{k}_{\alpha}\rangle^{(i)} |\mathbf{k}_{\beta}\rangle^{(j)} \langle \mathbf{k}_{\gamma}| \langle \mathbf{k}_{\delta}| \end{aligned}$$

(6.42)

mit den Zweiteilchenmatrixelement

$$\begin{aligned} A_{k_\alpha k_\beta, k_\gamma k_\delta}^{(2)} &= {}^{(i)}\langle k_\alpha | {}^{(i)}\langle k_\beta | A^{(2)}(\vec{r}_i, \vec{r}_j) | k_\gamma \rangle^{(i)} | k_\delta \rangle^{(i)} \\ &= \int d^3r d^3r' \varphi_{k_\alpha}^*(\vec{r}_i) \varphi_{k_\beta}^*(\vec{r}_j) A^{(2)}(\vec{r}_i, \vec{r}_j) \varphi_{k_\gamma}(\vec{r}_j) \varphi_{k_\delta}(\vec{r}_i) \end{aligned} \quad (6.43)$$

das wieder von den Teilchenindizes unabhängig ist, da bei der Berechnung des Matrixelements in Ortsdarstellung darüber integriert wird. Wenn man den Operator $\sum_{i \neq j} |k_\alpha\rangle^{(i)} |k_\beta\rangle^{(i)} {}^{(i)}\langle k_\gamma | {}^{(i)}\langle k_\delta |$ auf einen Vielteilchenzustand anwendet, erhält man nur dann etwas Nichtverschwindendes, wenn in dem Vielteilchenzustand die Einteilchenzustände k_γ und k_δ besetzt sind; in diesem Fall ersetzt der Operator diese Zustände durch k_α und k_β ; anschliessend ist in dem Vielteilchenzustand k_γ , k_δ unbesetzt und k_α , k_β sind besetzt; das entspricht

$$\sum_{i \neq j} |k_\alpha\rangle^{(i)} |k_\beta\rangle^{(i)} {}^{(i)}\langle k_\gamma | {}^{(i)}\langle k_\delta | = c_{k_\alpha}^\dagger c_{k_\beta}^\dagger c_{k_\gamma} c_{k_\delta} \quad (6.44)$$

Damit ist der Zweiteilchenoperator $A^{(2)}$ in Besetzungszahldarstellung

$$\begin{aligned} A^{(2)} &= \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta, \gamma, \delta} A_{k_\alpha k_\beta, k_\gamma k_\delta}^{(2)} c_{k_\alpha}^\dagger c_{k_\beta}^\dagger c_{k_\gamma} c_{k_\delta} \\ A_{k_\alpha k_\beta, k_\gamma k_\delta}^{(2)} &= \int d^3r d^3r' \varphi_{k_\alpha}^*(\vec{r}_i) \varphi_{k_\beta}^*(\vec{r}_j) A^{(2)}(\vec{r}_i, \vec{r}_j) \varphi_{k_\gamma}(\vec{r}_j) \varphi_{k_\delta}(\vec{r}_i) \end{aligned} \quad (6.45)$$

Damit werden alle Operatoren zu Linearkombinationen von Erzeugern und Vernichtern mit Koeffizienten, die durch die Matrixelemente des jeweiligen Operators bezüglich der Einteilchenzustände gegeben sind.

Die Operatoren kann man auch mit Hilfe der darstellungsfreien Feldoperatoren ausdrücken:

$$\begin{aligned} A^{(1)} &= \int d^3r \hat{\Phi}^\dagger(\vec{r}) A^{(1)}(\vec{r}) \hat{\Phi}(\vec{r}) \\ A^{(2)} &= \frac{1}{2} \int d^3r d^3r' \hat{\Phi}^\dagger(\vec{r}) \hat{\Phi}^\dagger(\vec{r}') A^{(2)}(\vec{r}, \vec{r}') \hat{\Phi}(\vec{r}') \hat{\Phi}(\vec{r}) \end{aligned} \quad (6.46)$$

Das prüft man durch Einsetzen der Entwicklung der Feldoperatoren nach einer Einteilchenbasis nach. Der Name 2. Quantisierung rührt nun daher, dass in diesen Beziehungen auch die Wellenfunktionen durch Operatoren ersetzt sind.

Speziell der Hamiltonoperator (6.1) lässt sich jetzt in Besetzungsdarstellung schreiben:

$$H = H_0 + H_1 = \sum_{\alpha} \varepsilon_{k_{\alpha}} c_{k_{\alpha}}^{\dagger} c_{k_{\alpha}} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta, \gamma, \delta} u_{k_{\alpha} k_{\beta}, k_{\gamma} k_{\delta}} c_{k_{\alpha}}^{\dagger} c_{k_{\beta}}^{\dagger} c_{k_{\gamma}} c_{k_{\delta}} \quad (6.47)$$

wobei die Einteilchen-Eigenbasis des Einteilchen-Hamiltonoperators verwendet ist. Es gilt

$$u_{k_{\alpha} k_{\beta}, k_{\gamma} k_{\delta}} = \int d^3 r d^3 r' \varphi_{k_{\alpha}}^*(\vec{r}) \varphi_{k_{\beta}}^*(\vec{r}') u(\vec{r} - \vec{r}') \varphi_{k_{\gamma}}(\vec{r}') \varphi_{k_{\delta}}(\vec{r}) \quad (6.48)$$

Auch die Verwendung einer anderen Einteilchenbasis ist möglich, allerdings ist der Einteilchenanteil von H dann nicht mehr diagonal.

6.2 Modelle für wechselwirkende Elektronen

Der Hamiltonoperator in 2. Quantisierung lautet explizit für die Wahl der Blochbasis $|\mathbf{n}\mathbf{k}\sigma\rangle$ als Einteilchenbasis

$$H = \sum_{\vec{n}\vec{k}\sigma} \varepsilon_{\vec{n}\vec{k}\sigma} c_{\vec{n}\vec{k}\sigma}^{\dagger} c_{\vec{n}\vec{k}\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{(\vec{n}_1 \vec{k}_1 \sigma_1) \dots (\vec{n}_4 \vec{k}_4 \sigma_4)} u_{(\vec{n}_1 \vec{k}_1 \sigma_1)(\vec{n}_2 \vec{k}_2 \sigma_2), (\vec{n}_3 \vec{k}_3 \sigma_3)(\vec{n}_4 \vec{k}_4 \sigma_4)} \times \\ \times c_{\vec{n}_1 \vec{k}_1 \sigma_1}^{\dagger} c_{\vec{n}_2 \vec{k}_2 \sigma_2}^{\dagger} c_{\vec{n}_3 \vec{k}_3 \sigma_3} c_{\vec{n}_4 \vec{k}_4 \sigma_4} \quad (6.49)$$

mit Bandindizes \mathbf{n} , Wellenvektoren aus der 1. Brillouinzone $\vec{\mathbf{k}}$ und Spin σ . Das Wechselwirkungsmatrixelement ist

$$u_{(\vec{n}_1 \vec{k}_1 \sigma_1)(\vec{n}_2 \vec{k}_2 \sigma_2), (\vec{n}_3 \vec{k}_3 \sigma_3)(\vec{n}_4 \vec{k}_4 \sigma_4)} \\ = \int d^3 r d^3 r' \psi_{\vec{n}_1 \vec{k}_1}^*(\vec{r}) \psi_{\vec{n}_2 \vec{k}_2}^*(\vec{r}') \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \psi_{\vec{n}_3 \vec{k}_3}(\vec{r}') \psi_{\vec{n}_4 \vec{k}_4}(\vec{r}) \delta_{\sigma_1 \sigma_4} \delta_{\sigma_2 \sigma_3} \quad (6.50)$$

mit Blochfunktionen $\psi_{\vec{n}\vec{k}}(\vec{r})$. Die Coulombwechselwirkung ändert den Spin nicht, sodass die Spinanteile als Deltafunktion ins Matrixelement eingehen. Da dieser volle Hamiltonoperator nicht lösbar ist, kommt als wesentlicher Schritt die Modellbildung ins Spiel: Je nach Effekt, der erklärt werden soll, betrachtet man bestimmte Anteile von H und vernachlässigt andere. Selbst wenn durch neue Näherungsmethoden und größere Rechenleistung immer mehr von H numerisch gelöst werden kann, bleibt die Modellbildung für das physikalische Verständnis wichtig.

Homogenes Elektronengas

Ein wichtiger Vereinfachungsschritt ist es, die Zahl der betrachteten Bänder auf ein Minimum zu reduzieren; für manche Systeme wie z.B. bestimmte Metalle ist ein Einband-Modell gerechtfertigt:

$$H = \sum_{\vec{k}\sigma} \varepsilon_{\vec{k}\sigma} c_{\vec{k}\sigma}^\dagger c_{\vec{n}\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{\sigma, \sigma'} \sum_{\vec{k}_1 \vec{k}_2 \vec{k}_3 \vec{k}_4} u_{\vec{k}_1 \vec{k}_2, \vec{k}_3 \vec{k}_4} c_{\vec{k}_1 \sigma}^\dagger c_{\vec{k}_2 \sigma'}^\dagger c_{\vec{k}_3 \sigma'} c_{\vec{k}_4 \sigma} \quad (6.51)$$

Wenn man weiter annimmt, dass man die nichtwechselwirkenden (unkorrelierten) Elektronen durch (quasi-)freie Elektronen beschreiben kann, dann gilt

$$\varepsilon(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}, \quad \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \quad (6.52)$$

und das Wechselwirkungsmatrixelement wird zu

$$\begin{aligned} u_{\vec{k}_1 \vec{k}_2, \vec{k}_3 \vec{k}_4} &= \frac{1}{V^2} \int d^3r d^3r' e^{-i\vec{k}_1\cdot\vec{r}} e^{i\vec{k}_2\cdot\vec{r}'} \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} e^{i\vec{k}_3\cdot\vec{r}'} e^{i\vec{k}_4\cdot\vec{r}} \\ &= \frac{1}{V} \int d^3r \frac{1}{V} \int d^3r'' e^{i(\vec{k}_2 - \vec{k}_3)\cdot\vec{r}''} \frac{e^2}{r''} e^{i(\vec{k}_4 - \vec{k}_1 - \vec{k}_2 + \vec{k}_3)\cdot\vec{r}} \\ &= \frac{4\pi e^2}{V|\vec{k}_2 - \vec{k}_3|^2} \delta_{\vec{k}_2 - \vec{k}_3, \vec{k}_4 - \vec{k}_1} \end{aligned} \quad (6.53)$$

Dabei wurde die Substitution $\vec{r}'' = \vec{r} - \vec{r}'$ verwendet sowie die Fouriertransformation des Coulombpotentials

$$\begin{aligned} \int d^3r \frac{e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}}}{r} &= \lim_{\alpha \rightarrow 0} \int d^3r \frac{e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} e^{-\alpha r}}{r} = \lim_{\alpha \rightarrow 0} \int_0^\infty dr r^2 2\pi \int_{-1}^1 du e^{iqr u} \frac{e^{-\alpha r}}{r} \\ &= \lim_{\alpha \rightarrow 0} \int_0^\infty dr 2\pi r e^{-\alpha r} \left[\frac{e^{iqr u}}{iqr} \right]_{-1}^1 = \lim_{\alpha \rightarrow 0} \int_0^\infty dr \frac{2\pi}{iq} \left(e^{(iq-\alpha)r} - e^{(-iq-\alpha)r} \right) \\ &= \lim_{\alpha \rightarrow 0} \left[\frac{e^{(iq-\alpha)r}}{iq - \alpha} + \frac{e^{(-iq-\alpha)r}}{iq + \alpha} \right]_0^\infty = \lim_{\alpha \rightarrow 0} \frac{2\pi}{iq} \left(-\frac{1}{iq - \alpha} - \frac{1}{iq + \alpha} \right) \\ &= \lim_{\alpha \rightarrow 0} \frac{2\pi(\alpha + iq) - (\alpha - i2)}{iq(\alpha^2 + q^2)} = \lim_{\alpha \rightarrow 0} \frac{4\pi}{q^2 + \alpha^2} = \frac{4\pi}{q^2} \end{aligned} \quad (6.54)$$

Dabei sorgt der Faktor $e^{-\alpha r}$ für die Konvergenz des Integrals. Bei einem abgeschirmten Coulombpotential wie dem Yukawapotential $\frac{e^{-\alpha r}}{r}$ ist die Fouriertransformierte $\frac{4\pi}{q^2 + \alpha^2}$ nicht mehr divergent für $q \rightarrow 0$. Damit finden wir

explizit den Hamiltonoperator für das **homogene Elektronengas** (auch **Jellium-Modell** genannt):

$$H = \sum_{\vec{k}\sigma} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} c_{\vec{k}\sigma}^\dagger c_{\vec{k}\sigma} + \frac{1}{2V} \sum_{\sigma, \sigma'} \sum_{\vec{k}, \vec{k}', \vec{q}} \frac{4\pi e^2}{q^2} c_{\vec{k}-\vec{q}\sigma}^\dagger c_{\vec{k}'+\vec{q}\sigma'}^\dagger c_{\vec{k}'\sigma'} c_{\vec{k}\sigma} \quad (6.55)$$

Den Wechselwirkungsterm kann man durch ein Feynmandiagramm (siehe Abb. 6.1) darstellen: ein Elektron mit Spin σ wird durch die Wechselwirkung vom Zustand \vec{k} in den Zustand $\vec{k} - \vec{q}$ gestreut, und das zweite Elektron mit Spin σ' wird vom Zustand \vec{k}' in den Zustand $\vec{k}' + \vec{q}$ gestreut; durch die Wechselwirkung wird also ein Impuls \vec{q} vom ersten auf das zweite Elektron übertragen. Diagrammatisch notiert man einlaufende Linien für Vernichter, auslaufende Linien für Erzeuger, eine gestrichelte (oder geringelte) Linie für die Wechselwirkung; an den Linien stehen die Quantenzahlen.

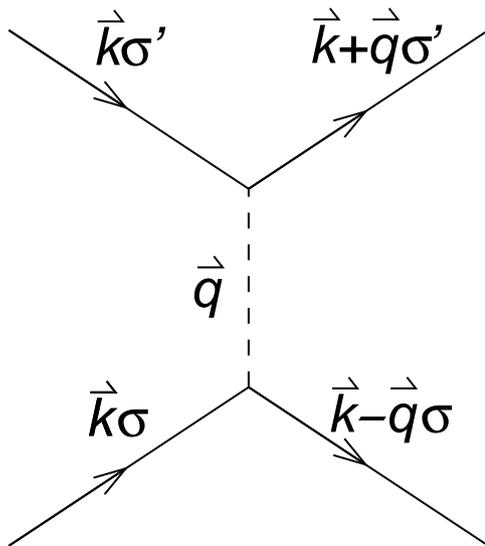


Abbildung 6.1:
Diagrammatische Darstellung der Elektron-Elektron-Wechselwirkung.

Gebräuchliche Modelle für elektronische Eigenschaften von Festkörpern

Zu realistischen Modellen des Festkörpers gelangt man, wenn man statt als Einteilchenbasis quasifreier Elektronen Wannierfunktionen $w_n(\vec{r} - \vec{R}) = \langle \vec{r} | n\vec{R} \rangle$ verwendet. Das führt zu dem allgemeinen Hamiltonoperator in Wannierdarstellung (bei dem der Einteilchenterm nicht mehr diagonal ist):

$$H = \sum_{n\vec{R}, n'\vec{R}', \sigma} t_{n\vec{R}, n'\vec{R}'} c_{n\vec{R}\sigma}^\dagger c_{n'\vec{R}'\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{\sigma\sigma'} \sum_{(n_1\vec{R}_1) \dots (n_4\vec{R}_4)} u_{(n_1\vec{R}_1)(n_2\vec{R}_2)(n_3\vec{R}_3)(n_4\vec{R}_4)} c_{n_1\vec{R}_1\sigma}^\dagger c_{n_2\vec{R}_2\sigma'}^\dagger c_{n_3\vec{R}_3\sigma'} c_{n_4\vec{R}_4\sigma}$$

(6.56)

mit Hoppingmatrixelement

$$t_{\vec{n}\vec{R},\vec{n}'\vec{R}'} = \left\langle \vec{n}\vec{R} \left| \left(\frac{\vec{p}^2}{2m} + V(\vec{r}) \right) \right| \vec{n}'\vec{R}' \right\rangle = \int d^3r w_{\vec{n}}^*(\vec{r}-\vec{R}) \left(\frac{\vec{p}^2}{2m} + V(\vec{r}) \right) w_{\vec{n}}'(\vec{r}-\vec{R}') \quad (6.57)$$

und Wechselwirkungsmatrixelement

$$\begin{aligned} u_{(\vec{n}_1\vec{R}_1)(\vec{n}_2\vec{R}_2)(\vec{n}_3\vec{R}_3)(\vec{n}_4\vec{R}_4)} &= \left\langle \vec{n}_1\vec{R}_1 \left| \left\langle \vec{n}_2\vec{R}_2 \left| \frac{e^2}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \right| \vec{n}_3\vec{R}_3 \right\rangle \right| \vec{n}_4\vec{R}_4 \right\rangle \\ &= \int d^3r \int d^3r' w_{\vec{n}_1}^*(\vec{r}-\vec{R}_1) w_{\vec{n}_2}^*(\vec{r}'-\vec{R}_2) \frac{e^2}{|\vec{r}-\vec{r}'|} w_{\vec{n}_3}(\vec{r}'-\vec{R}_3) w_{\vec{n}_4}(\vec{r}-\vec{R}_4) \end{aligned} \quad (6.58)$$

Das ist ein formal exakter Hamiltonoperator für die Festkörperelektronen. Durch vereinfachende Annahmen gelangt man zu Modellen, für die einerseits Lösungsansätze existieren und die andererseits ein physikalisches Verständnis von Effekten ermöglichen. Zunächst läßt man Rumpfstände außer Betracht und konzentriert sich auf Valenz- und Leitungselektronen; im Idealfall bleibt nur ein Band zu behandeln. Im Sinne der Tight-Binding-Näherung beschränkt man das Modell auf möglichst wenige Nachbarn. Minimal bleiben also die Einteilchenmatrixelemente

$$\begin{aligned} E_0 &\equiv t_{\vec{R},\vec{R}} = \left\langle \vec{R} \left| \left(\frac{\vec{p}^2}{2m} + V(\vec{r}) \right) \right| \vec{R} \right\rangle \\ t &\equiv t_{\vec{R},\vec{R}+\vec{\Delta}} = \left\langle \vec{R} \left| \left(\frac{\vec{p}^2}{2m} + V(\vec{r}) \right) \right| \vec{R} + \vec{\Delta} \right\rangle \end{aligned} \quad (6.59)$$

d.h. eine Einteilchenenergie und ein Hoppingmatrixelement zu nächsten Nachbarn ($\vec{\Delta}$ sind Gittervektoren zu nächsten Nachbarn).

Wenn man beim Wechselwirkungsmatrixelement dieselben Annahmen macht

und nur nächste und übernächste Nachbarn berücksichtigt, erhält man:

$$\begin{aligned}
\mathbf{U} &\equiv \mathbf{u}_{\vec{R}\vec{R},\vec{R}\vec{R}} = \int d^3\mathbf{r} \int d^3\mathbf{r}' |\mathbf{w}(\vec{r})|^2 |\mathbf{w}(\vec{r}')|^2 \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \\
\mathbf{V} &\equiv \mathbf{u}_{\vec{R}\vec{R}+\vec{\Delta},\vec{R}+\vec{\Delta}\vec{R}} = \int d^3\mathbf{r} \int d^3\mathbf{r}' |\mathbf{w}(\vec{r})|^2 |\mathbf{w}(\vec{r}' - \vec{\Delta})|^2 \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \\
\mathbf{X} &\equiv \mathbf{u}_{\vec{R}\vec{R},\vec{R}\vec{R}+\vec{\Delta}} = \int d^3\mathbf{r} \int d^3\mathbf{r}' \mathbf{w}^*(\vec{r}) \mathbf{w}(\vec{r} - \vec{\Delta}) |\mathbf{w}(\vec{r}')|^2 \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \\
\mathbf{u}_{\vec{R},\vec{R}+\vec{\Delta},\vec{R}\vec{R}+\vec{\Delta}} &= \int d^3\mathbf{r} \int d^3\mathbf{r}' \mathbf{w}^*(\vec{r}) \mathbf{w}^*(\vec{r}' - \vec{\Delta}) \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \mathbf{w}(\vec{r}') \mathbf{w}(\vec{r} - \vec{\Delta}) \\
\mathbf{u}_{\vec{R}\vec{R}+\vec{\Delta},\vec{R}\vec{R}+\vec{\Delta}'} &= \int d^3\mathbf{r} \int d^3\mathbf{r}' \mathbf{w}^*(\vec{r}) \mathbf{w}^*(\vec{r}' - \vec{\Delta}) \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \mathbf{w}(\vec{r}') \mathbf{w}(\vec{r} - \vec{\Delta}')
\end{aligned} \tag{6.60}$$

und andere Beiträge, bei denen nur in benachbarten Zellen lokalisierte Wannierfunktionen auftreten. Da wir nur ein Band betrachten, sollte die nackte Coulombwechselwirkung durch eine abgeschirmte Wechselwirkung ersetzt werden. Die Bestimmung der Größen \mathbf{U} , \mathbf{V} usw. für komplexe Systeme wie etwa Ladungstranfersalze ist Gegenstand aktueller Forschung.

Hubbardmodell

Auch mit den fünf Wechselwirkungsmatrixelementen (6.60) ist der Hamiltonoperator (6.56) noch fast unlösbar, und er enthält noch zu viele Terme für ein einfaches physikalisches Bild. Eine radikale Vereinfachung wurde von J. Hubbard eingeführt. Da \mathbf{U} deutlich größer als die übrigen Wechselwirkungen ist, wird nur diese gitterplatzdiagonale (lokale) Wechselwirkung \mathbf{U} berücksichtigt:

$$\begin{aligned}
\mathbf{H} &= \sum_{\vec{R}\sigma} \sum_{\vec{\Delta}} t \mathbf{c}_{\vec{R}\sigma}^\dagger \mathbf{c}_{\vec{R}+\vec{\Delta}\sigma} + \frac{\mathbf{U}}{2} \sum_{\vec{R}\sigma\sigma'} \mathbf{c}_{\vec{R}\sigma}^\dagger \mathbf{c}_{\vec{R}\sigma'}^\dagger \mathbf{c}_{\vec{R}\sigma'} \mathbf{c}_{\vec{R}\sigma} \\
&= \sum_{\vec{R}\sigma} \sum_{\vec{\Delta}} t \mathbf{c}_{\vec{R}\sigma}^\dagger \mathbf{c}_{\vec{R}+\vec{\Delta}\sigma} + \mathbf{U} \sum_{\vec{R}} \underbrace{\mathbf{c}_{\vec{R}\uparrow}^\dagger \mathbf{c}_{\vec{R}\uparrow}}_{=n_{\vec{R}\uparrow}} \underbrace{\mathbf{c}_{\vec{R}\downarrow}^\dagger \mathbf{c}_{\vec{R}\downarrow}}_{=n_{\vec{R}\downarrow}}
\end{aligned} \tag{6.61}$$

Δ ist ein Gittervektor, der nächste Nachbarn verbindet. Dabei kann \mathbf{U} wegen des Pauliprinzips nur zwischen Elektronen unterschiedlichen Spins wirken, da die Elektronen ja im selben Orbital sind. Dieses denkbar einfache Modell eines wechselwirkenden Elektronensystems hat nur zwei Parameter,

das Hoppingmatrixelement \mathbf{t} , das die Bandbreite und die Delokalisierung der Elektronen bestimmt, und die Coulombkorrelation \mathbf{U} .

Die sehr langreichweitige Coulombwechselwirkung wird also durch eine extrem kurzreichweitige, nur lokale Wechselwirkung ersetzt. Trotz seiner Einfachheit und trotz 40 Jahren Forschung ist das Hubbardmodell auch heute noch nicht in allen Parameterbereichen lösbar. Es enthält Eigenschaften wie isolierendes Verhalten, metallisches Verhalten, Metall-Isolatorübergang, Antiferromagnetismus, eventuell auch Ferromagnetismus und Supraleitung. Dabei ist das Verhalten abhängig von den Parametern \mathbf{t} , \mathbf{U} , Bandfüllung (Elektronenzahl Z_e), Art des Gitters und räumliche Dimension. Etwas realistischer wird das Modell, wenn man auch die Nächste-Nachbar-Wechselwirkung \mathbf{V} mitnimmt:

$$H = \sum_{\vec{R}\sigma} \sum_{\vec{\Delta}} \mathbf{t} c_{\vec{R}\sigma}^\dagger c_{\vec{R}+\vec{\Delta}\sigma} + \mathbf{U} \sum_{\vec{R}} c_{\vec{R}\uparrow}^\dagger c_{\vec{R}\uparrow} c_{\vec{R}\downarrow}^\dagger c_{\vec{R}\downarrow} + \frac{1}{2} \mathbf{V} \sum_{\vec{R}\sigma} \sum_{\sigma\sigma'} c_{\vec{R}\sigma}^\dagger c_{\vec{R}\sigma} c_{\vec{R}+\vec{\Delta}\sigma'}^\dagger c_{\vec{R}+\vec{\Delta}\sigma'}$$
(6.62)

Dies ist als **erweitertes Hubbard-Modell** (extended Hubbard model) bekannt und ist beispielsweise geeignet, um Materialien mit Landungsdichtewellen zu beschreiben. Das Hubbardmodell wurde zwar zur Beschreibung von Bandmagnetismus in Übergangsmetallen, also mit $3d$ -Elektronen am Fermi-niveau vorgeschlagen. Allerdings berücksichtigt es in der Form (6.61) weder die räumliche Anisotropie der d -Orbitale, die zu einer Richtungsabhängigkeit der Hoppingmatrixelemente \mathbf{t} führen sollte, noch die Tatsache, dass mehrere dieser d -Orbitale entartet sein sollten oder zumindest energetisch so nah beieinander liegen sollten, dass es unrealistisch ist, nur ein einzelnes dieser d -Bänder herauszugreifen. Realistischer für Übergangsmetalle ist das **Mehrband-Hubbard-Modell**

$$H = \sum_{\vec{R}\vec{\Delta}\sigma} \sum_{nn'} \mathbf{t}_{n\vec{R},n'\vec{R}+\vec{\Delta}} d_{n\vec{R}\sigma}^\dagger d_{n'\vec{R}+\vec{\Delta}\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{\vec{R},n,n',\sigma,\sigma'} \left(\mathbf{U} d_{n\vec{R}\sigma}^\dagger d_{n\vec{R}\sigma} d_{n'\vec{R}\sigma'}^\dagger d_{n'\vec{R}\sigma'} + \mathbf{I} d_{n\vec{R}\sigma}^\dagger d_{n'\vec{R}\sigma} d_{n'\vec{R}\sigma'}^\dagger d_{n\vec{R}\sigma'} \right)$$
(6.63)

Die fermionischen Erzeuger und Vernichter sind hier mit \mathbf{d}^\dagger und \mathbf{d} bezeichnet, um auf d -Elektronen hinzuweisen. Die zweite lokale Wechselwirkung wirkt zwischen den Bändern \mathbf{n} und \mathbf{n}' und stellt eine Austauschwechsel-

wirkung dar. Dieser Austauschterm I begünstigt das Auftreten von magnetischer Ordnung.

6.3 Die Hartree-Fock-Näherung

Die Hartree-Fock-Näherung ist eine fundamentale Näherung zur Behandlung wechselwirkender Elektronensysteme in Atomen, Molekülen und im Festkörper. Da sie bei einer Vielzahl von Anwendungen auftritt und auch bei komplizierteren Methoden häufig den ersten Schritt darstellt, sollte die Kernidee jedem Physiker vertraut sein. Während hier die Herleitung in 1. Quantisierung gewählt ist, kann man die Näherung auch in 2. Quantisierung und mit diagrammatischen Methoden herleiten. Das Ritzsche Variationsverfahren besagt, dass das Energiefunktional

$$E[\psi] = \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \quad (6.64)$$

sein absolutes Minimum für den Grundzustand $|\psi_0\rangle$ von H annimmt. Wenn man parametrisierte Ansätze für $|\psi\rangle$ macht, kann man die Parameter variieren, bis $E[\psi]$ minimal wird. Für die Hartree-Fock-Näherung wird der Grundzustand des Hamiltonoperators (6.1) als Slaterdeterminante aus Einteilchenzuständen angesetzt:

$$|\psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{N_e!}} \sum_{P \in S_{N_e}} (-1)^{X_P} |k_{P(1)}\rangle^{(1)} \cdots |k_{P(N_e)}\rangle^{(N_e)} \quad (6.65)$$

Wie bereits erwähnt kann der Grundzustand des wechselwirkenden Problems nicht durch eine einzelne Slaterdeterminante dargestellt werden; damit wird die hier vorgestellte Methode nur die optimale Lösung im Rahmen des Ansatzes liefern (die sogenannte Konfigurationswechselwirkungsmethode (configuration interaction, CI) geht darüber hinaus, indem sie Linearkombinationen von Slaterdeterminanten verwendet). Angenommen, die Einteilchenzustände sind orthonormal, dann ist auch der Zustand $|\psi\rangle$ orthonormiert, und nur das Matrixelement des Hamiltonoperators muss berechnet werden:

$$\begin{aligned} \langle \psi | H | \psi \rangle &= \langle \psi | H_0 | \psi \rangle + \langle \psi | H_1 | \psi \rangle \\ &= \frac{1}{N_e!} \sum_{P, \tilde{P} \in S_{N_e}} (-1)^{X_P + X_{\tilde{P}}} \langle k_{\tilde{P}(N_e)} | \cdots \langle k_{\tilde{P}(1)} | H | k_{P(1)} \rangle \cdots | k_{\tilde{P}(N_e)} \rangle^{(N_e)} \end{aligned} \quad (6.66)$$

mit

$$\begin{aligned}
\langle \psi | H_0 | \psi \rangle &= \langle \psi | \sum_{i=1}^{N_e} h_i | \psi \rangle \\
&= \sum_{i=1}^{N_e} \frac{1}{N_e!} \sum_{P, \tilde{P} \in S_{N_e}} (-1)^{X_P + X_{\tilde{P}}} \binom{N_e}{i} \langle \mathbf{k}_{\tilde{P}(N_e)} | \cdots \binom{1}{i} \langle \mathbf{k}_{\tilde{P}(1)} | h_i | \mathbf{k}_{P(1)} \rangle \binom{1}{i} \cdots | \mathbf{k}_{P(N_e)} \rangle \binom{N_e}{i} \\
&= \sum_{i=1}^{N_e} \frac{1}{N_e!} \sum_{P, \tilde{P} \in S_{N_e}} (-1)^{X_P + X_{\tilde{P}}} \binom{N_e}{i} \langle \mathbf{k}_{\tilde{P}(i)} | h_i | \mathbf{k}_{P(i)} \rangle \binom{N_e}{i} \prod_{j=1, j \neq i}^{N_e} \delta_{P(j), \tilde{P}(j)}
\end{aligned} \tag{6.67}$$

Für jeden Teilchenindex i müssen also wegen der Orthonormalität der Einteilchenwellenfunktionen die Permutationen P und \tilde{P} für alle $j \neq i$ übereinstimmen; dann können sie aber auch für i nur übereinstimmen: $P(i) = \tilde{P}(i)$, und damit muss insgesamt $P = \tilde{P}$ gelten. Also gilt

$$\langle \psi | H_0 | \psi \rangle = \sum_{i=1}^{N_e} \frac{1}{N_e!} \sum_{P \in S_{N_e}} \binom{N_e}{i} \langle \mathbf{k}_{P(i)} | h_i | \mathbf{k}_{P(i)} \rangle \binom{N_e}{i} \tag{6.68}$$

Wenn P alle $N_e!$ Permutationen durchläuft, nimmt $P(i)$ alle Zahlen von 1 bis N_e genau $(N_e - 1)!$ mal an, denn so groß ist die Zahl der Permutationen der übrigen $(N_e - 1)$ Indizes. Damit ist

$$\langle \psi | H_0 | \psi \rangle = \sum_{i=1}^{N_e} \frac{(N_e - 1)!}{N_e!} \sum_{\alpha=1}^{N_e} \binom{N_e}{i} \langle \mathbf{k}_\alpha | h_i | \mathbf{k}_\alpha \rangle \binom{N_e}{i} = \sum_{\alpha=1}^{N_e} \langle \mathbf{k}_\alpha | h | \mathbf{k}_\alpha \rangle \tag{6.69}$$

Dabei wurde wieder die Unabhängigkeit des Matrixelements vom Teilchenindex i verwendet. Damit ist also die Gesamtenergie des N_e -Teilchensystems zu H_0 die Summe der Einteilchenenergien. Genauso wird der Erwartungswert von H_1 berechnet:

$$\begin{aligned}
\langle \psi | H_1 | \psi \rangle &= \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{N_e!} \sum_{P, \tilde{P} \in S_{N_e}} (-1)^{X_P + X_{\tilde{P}}} \binom{N_e}{i} \langle \mathbf{k}_{\tilde{P}(N_e)} | \cdots \binom{1}{i} \langle \mathbf{k}_{\tilde{P}(1)} | u_{ij} | \mathbf{k}_{P(1)} \rangle \binom{1}{i} \cdots | \mathbf{k}_{P(N_e)} \rangle \binom{N_e}{i} \\
&= \frac{1}{2} \frac{1}{N_e!} \sum_{P, \tilde{P} \in S_{N_e}} (-1)^{X_P + X_{\tilde{P}}} \binom{N_e}{i} \langle \mathbf{k}_{\tilde{P}(i)} | \binom{j}{i} \langle \mathbf{k}_{\tilde{P}(j)} | u_{ij} | \mathbf{k}_{P(j)} \rangle \binom{j}{i} | \mathbf{k}_{P(i)} \rangle \binom{N_e}{i} \prod_{l=1, l \neq i, j}^{N_e} \delta_{P(l), \tilde{P}(l)}
\end{aligned}$$

(6.70)

Die Permutationen $\mathbf{P}, \tilde{\mathbf{P}}$ müssen für $\mathbf{N}_e - 2$ Terme ($\mathbf{l} \neq \mathbf{i}, \mathbf{l} \neq \mathbf{j}$) übereinstimmen, da die Einteilchenzustände orthonormiert sind. Diesmal verbleiben zwei Möglichkeiten, $\mathbf{P}(\mathbf{i}) = \tilde{\mathbf{P}}(\mathbf{i})$ und $\mathbf{P}(\mathbf{j}) = \tilde{\mathbf{P}}(\mathbf{j})$ oder $\mathbf{P}(\mathbf{i}) = \tilde{\mathbf{P}}(\mathbf{j})$ und $\mathbf{P}(\mathbf{j}) = \tilde{\mathbf{P}}(\mathbf{i})$. Im ersten Fall sind $\mathbf{P}, \tilde{\mathbf{P}}$ wieder identisch, im zweiten unterscheiden sie sich um eine Vertauschung der Teilchen \mathbf{i}, \mathbf{j} wobei $(-1)^{\chi_{\mathbf{P}} + \chi_{\tilde{\mathbf{P}}}} = -1$ ist, und somit

$$\begin{aligned} \langle \psi | \mathbf{H}_1 | \psi \rangle = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{i} \neq \mathbf{j}} \frac{1}{\mathbf{N}_e!} \sum_{\mathbf{P}, \tilde{\mathbf{P}} \in \mathbf{S}_{\mathbf{N}_e}} & \left[\binom{\mathbf{i}}{\mathbf{k}_{\mathbf{P}(\mathbf{i})}} \binom{\mathbf{j}}{\mathbf{k}_{\mathbf{P}(\mathbf{j})}} \langle \mathbf{k}_{\mathbf{P}(\mathbf{j})} | \mathbf{u}_{\mathbf{ij}} | \mathbf{k}_{\mathbf{P}(\mathbf{j})} \rangle^{(\mathbf{j})} | \mathbf{k}_{\mathbf{P}(\mathbf{i})} \rangle^{(\mathbf{i})} \right. \\ & \left. - \binom{\mathbf{i}}{\mathbf{k}_{\mathbf{P}(\mathbf{j})}} \binom{\mathbf{j}}{\mathbf{k}_{\mathbf{P}(\mathbf{i})}} \langle \mathbf{k}_{\mathbf{P}(\mathbf{i})} | \mathbf{u}_{\mathbf{ij}} | \mathbf{k}_{\mathbf{P}(\mathbf{j})} \rangle^{(\mathbf{j})} | \mathbf{k}_{\mathbf{P}(\mathbf{i})} \rangle^{(\mathbf{i})} \right] \end{aligned} \quad (6.71)$$

Wenn \mathbf{P} alle Permutationen durchläuft, durchläuft $\mathbf{P}(\mathbf{i})$ alle Zahlen von 1 bis \mathbf{N}_e und wegen $\mathbf{i} \neq \mathbf{j}$ durchläuft $\mathbf{P}(\mathbf{j})$ diese Zahlen mit Ausnahme von $\mathbf{P}(\mathbf{i})$; für die restlichen Werte von $\mathbf{P}(\mathbf{l})$ mit $\mathbf{l} \neq \mathbf{i}, \mathbf{l} \neq \mathbf{j}$ gibt es dann $(\mathbf{N}_e - 2)!$ Möglichkeiten:

$$\begin{aligned} \langle \psi | \mathbf{H}_1 | \psi \rangle = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{i} \neq \mathbf{j}} \frac{(\mathbf{N}_e - 2)!}{\mathbf{N}_e!} \sum_{\alpha \neq \gamma} & \left[\binom{\mathbf{i}}{\mathbf{k}_{\alpha}} \binom{\mathbf{j}}{\mathbf{k}_{\gamma}} \langle \mathbf{k}_{\gamma} | \mathbf{u}_{\mathbf{ij}} | \mathbf{k}_{\gamma} \rangle^{(\mathbf{j})} | \mathbf{k}_{\alpha} \rangle^{(\mathbf{i})} \right. \\ & \left. - \binom{\mathbf{i}}{\mathbf{k}_{\gamma}} \binom{\mathbf{j}}{\mathbf{k}_{\alpha}} \langle \mathbf{k}_{\alpha} | \mathbf{u}_{\mathbf{ij}} | \mathbf{k}_{\gamma} \rangle^{(\mathbf{j})} | \mathbf{k}_{\alpha} \rangle^{(\mathbf{i})} \right] \end{aligned} \quad (6.72)$$

Die Matrixelemente sind wieder unabhängig von den Teilchenindizes \mathbf{i}, \mathbf{j} , sodass die \mathbf{i}, \mathbf{j} -Doppelsumme einfach den Faktor $\mathbf{N}_e(\mathbf{N}_e - 1)$ ergibt:

$$\langle \psi | \mathbf{H}_1 | \psi \rangle = \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \gamma} \left[\binom{\mathbf{i}}{\mathbf{k}_{\alpha}} \binom{\mathbf{j}}{\mathbf{k}_{\gamma}} \langle \mathbf{k}_{\gamma} | \mathbf{u}_{\mathbf{ij}} | \mathbf{k}_{\gamma} \rangle^{(\mathbf{j})} | \mathbf{k}_{\alpha} \rangle^{(\mathbf{i})} - \binom{\mathbf{i}}{\mathbf{k}_{\gamma}} \binom{\mathbf{j}}{\mathbf{k}_{\alpha}} \langle \mathbf{k}_{\alpha} | \mathbf{u}_{\mathbf{ij}} | \mathbf{k}_{\gamma} \rangle^{(\mathbf{j})} | \mathbf{k}_{\alpha} \rangle^{(\mathbf{i})} \right] \quad (6.73)$$

Die Summationseinschränkung $\alpha \neq \gamma$ ist nicht notwendig, da sich die Terme für $\alpha = \gamma$ wegheben. Wir setzen jetzt an, dass die Zustände in der Regel aus einem Bahn- und einem Spinanteil bestehen, und dass es sich bei der Wechselwirkung um die Coulombwechselwirkung handelt:

$$| \mathbf{k}_{\alpha} \rangle = | \tilde{\mathbf{k}}_{\alpha} \sigma \rangle = | \tilde{\mathbf{k}}_{\alpha} \rangle | \sigma \rangle, \quad \mathbf{u}_{\mathbf{ij}} = \frac{e^2}{|\vec{\mathbf{r}}_{\mathbf{i}} - \vec{\mathbf{r}}_{\mathbf{j}}|} \quad (6.74)$$

Da das Coulombpotential nicht auf den Spin wirkt, entsteht im zweiten

Term eine Deltafunktion $\delta_{\sigma\sigma'}$; der Term gilt nur für gleiche Spins. In Ortsdarstellung ergibt sich dann für das Energiefunktional:

$$E[\psi] = E[\varphi_{\mathbf{k}_\alpha}(\vec{r})] = \sum_{\alpha\sigma} \int d^3\mathbf{r} \varphi_{\tilde{\mathbf{k}}_\alpha}(\vec{r}) h(\vec{r}) \varphi_{\tilde{\mathbf{k}}_\alpha}(\vec{r}) + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\gamma\sigma} \int d^3\mathbf{r} \int d^3\mathbf{r}' \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \left[\sum_{\sigma'} |\varphi_{\tilde{\mathbf{k}}_\alpha}(\vec{r})|^2 |\varphi_{\tilde{\mathbf{k}}_\gamma}(\vec{r}')|^2 - \varphi_{\tilde{\mathbf{k}}_\alpha}^*(\vec{r}) \varphi_{\tilde{\mathbf{k}}_\gamma}^*(\vec{r}') \varphi_{\tilde{\mathbf{k}}_\alpha}(\vec{r}') \varphi_{\tilde{\mathbf{k}}_\gamma}(\vec{r}) \right] \quad (6.75)$$

Dieses Energiefunktional hängt von allen Einteilchenwellenfunktionen des Ansatzes ab, und wir suchen die optimalen Wellenfunktionen, die das Funktional minimieren; für diese muss die Variation des Funktionals verschwinden. Wir variieren für festes $\mathbf{k}_\beta = (\tilde{\mathbf{k}}_\beta \sigma)$ nach dem Zustand $|\mathbf{k}_\beta\rangle$ bzw. nach der Wellenfunktion $\varphi_{\tilde{\mathbf{k}}_\beta}^*(\vec{r})$ unter der Nebenbedingung der Normiertheit der Zustände; diese Bedingung erreichen wir durch Lagrange-Multiplikatoren ε_β :

$$\delta \left(E[\varphi_{\tilde{\mathbf{k}}_\beta}] - \varepsilon_\beta \left(\int d^3\mathbf{r} |\varphi_{\tilde{\mathbf{k}}_\beta}(\vec{r})|^2 - 1 \right) \right) = 0 \quad (6.76)$$

Dies muss zu festen $\tilde{\mathbf{k}}_\beta \sigma$ bestimmt werden; dabei tritt diese Wellenfunktion im zweiten Wechselwirkungsbeitrag zweimal auf, in der α - und in der γ -Summe. Man erhält:

$$h(\vec{r}) \varphi_{\tilde{\mathbf{k}}_\beta}(\vec{r}) + \sum_{\gamma', \sigma'} \int d^3\mathbf{r}' \frac{e^2 |\varphi_{\tilde{\mathbf{k}}_\gamma}(\vec{r}')|^2}{|\vec{r}' - \vec{r}|} \varphi_{\tilde{\mathbf{k}}_\gamma}(\vec{r}) - \sum_{\gamma} \int d^3\mathbf{r}' \varphi_{\tilde{\mathbf{k}}_\gamma}^*(\vec{r}') \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \varphi_{\tilde{\mathbf{k}}_\beta}(\vec{r}') \varphi_{\tilde{\mathbf{k}}_\gamma}(\vec{r}) = \varepsilon_\beta \varphi_{\tilde{\mathbf{k}}_\beta}(\vec{r}) \quad (6.77)$$

Das sind die **Hartree-Fock-Gleichungen** zur Bestimmung der Einteilchenwellenfunktionen, mit denen die Slaterdeterminante die beste Näherung für den wahren Grundzustand gibt. Ohne Wechselwirkung bleibt gerade die Schrödingergleichung für die Einteilchenwellenfunktionen übrig. Bei der Wechselwirkung nennt man den ersten Anteil **Hartree-Beitrag**, den zweiten **Fock- oder Austauschbeitrag**. Ignoriert man den zweiten Wechselwirkungsterm, dann heißen die Gleichungen **Hartree-Gleichungen**. In der Praxis löst man dieses System von N_e nichtlinearen Gleichungen durch

Iteration. Die physikalische Interpretation des Hartreebeitrags ist einfach: Die Ladungsdichte der Elektronen mit Quantenzahlen \mathbf{k}_γ bewirken eine Ladungsdichte

$$\rho(\vec{\mathbf{r}}') = e \sum_{\gamma\sigma'} |\varphi_{\tilde{\mathbf{k}}_\gamma}(\vec{\mathbf{r}}')|^2 \quad (6.78)$$

und diese wiederum erzeugt am Ort $(\vec{\mathbf{r}})$ ein elektrostatisches Potential

$$\Phi(\vec{\mathbf{r}}) = \int d^3r' \frac{\rho(\vec{\mathbf{r}}')}{|\vec{\mathbf{r}} - \vec{\mathbf{r}}'|} = \int d^3r' \sum_{\gamma\sigma'} |\varphi_{\tilde{\mathbf{k}}_\gamma}(\vec{\mathbf{r}})|^2 \frac{e}{|\vec{\mathbf{r}} - \vec{\mathbf{r}}'|} \quad (6.79)$$

Das Elektron im Zustand \mathbf{k}_β am Ort $\vec{\mathbf{r}}$ spürt dieses von allen anderen Elektronen erzeugte effektive Potential, wie ein äußeres Potential. Allerdings handelt es sich um ein **Selbstkonsistenzproblem**: Die Stärke des Potentials liegt erst fest, wenn die Wellenfunktionen selbstkonsistent bestimmt sind. Näherungen von dieser Art, bei der die Wirkung der übrigen Teilchen als ein effektives Feld beschrieben wird, nennt man auch **Meanfield-Näherung** oder **Molekularfeldnäherung**. Der Fockterm ist komplizierter als der Hartree-Beitrag, da die zu bestimmende Funktion im Integranden steht. Das Austauschpotential ist daher ein nichtlokales Potential, und die zu bestimmende Wellenfunktion $\varphi_{\tilde{\mathbf{k}}_\beta}(\vec{\mathbf{r}})$ geht nicht nur am Ort $\vec{\mathbf{r}}$ sondern auch an allen anderen Orten $\vec{\mathbf{r}}'$ ein. Damit handelt es sich um eine nichtlineare Integro-Differentialgleichung. Der Austauschterm hat kein klassisches Analogon wie der Hartreeterm, sondern ist ein Quanteneffekt und Folge der Ununterscheidbarkeit der Teilchen. Bei den Energien ε_β , die ursprünglich als Lagrangeparameter eingeführt wurden, handelt es sich nicht um einfache Einteilchenenergien; stattdessen kann man diese Energien nach dem **Koopmans-Theorem** als Energie auffassen, die aufzubringen ist, um einem N_e -Teilchensystem ein $(N_e + 1)$ -tes Teilchen hinzuzufügen. In zweiter Quantisierung findet man für den effektiven Einteilchen-Hamiltonoperator in Hartree-Fock-Näherung

$$H_{\text{eff}} = \sum_{\mathbf{k}} \left(\varepsilon_{\mathbf{k}} + \sum_{\mathbf{k}_2} (\mathbf{u}_{\mathbf{k}\mathbf{k}_2, \mathbf{k}_2\mathbf{k}} - \mathbf{u}_{\mathbf{k}\mathbf{k}_2, \mathbf{k}\mathbf{k}_2}) \langle \mathbf{c}_{\mathbf{k}_2}^\dagger \mathbf{c}_{\mathbf{k}_2} \rangle_{\text{eff}} \right) \mathbf{c}_{\mathbf{k}}^\dagger \mathbf{c}_{\mathbf{k}} \quad (6.80)$$

wobei $\langle \dots \rangle_{\text{eff}}$ den thermodynamischen Mittelwert bezeichnet.