

Das Bloch'sche Theorem (Fortsetzung)

Bemerkungen

(i) Kristallelektronen ("Bloch-Elektronen")
werden durch gitterperiodisch modulierte ebene Wellen dargestellt

$$\text{Für } V \equiv 0 : \quad \psi(\underline{r}) \sim e^{i\underline{k}\underline{r}}, \quad \hbar\underline{k} \text{ Impulseigenwert}$$
$$[\hat{p}, \hat{H}] = 0$$

$$\text{Für } V \neq 0 : \quad [\hat{p}, \hat{H}] \neq 0 \Rightarrow \psi_{n\underline{k}}(\underline{r}) = e^{i\underline{k}\underline{r}} u_{n\underline{k}}(\underline{r})$$

sind keine Impulseigenzustände

$\hbar\underline{k}$: Kristallimpuls (crystal momentum
quasi-momentum)

$$\hbar\underline{k} \neq \langle \hat{p} \rangle$$

(ii) $\psi_{n\underline{k}}(\underline{r})$ ist periodisch bzgl. \underline{k} auf reziprokem Gitter

$$\underline{T}_R \psi_{n, \underline{k} + \underline{G}} = e^{i(\underline{k} + \underline{G})\underline{R}} \psi_{n, \underline{k} + \underline{G}}(\underline{r}) = e^{i\underline{k}\underline{R}} \psi_{n, \underline{k} + \underline{G}}(\underline{r})$$

↑
($e^{i\underline{G}\underline{R}} = 1$)

d.h. $\psi_{n, \underline{k} + \underline{G}}$ ist Eigenfunktion von \underline{T}_R zum selben Eigenwert $e^{i\underline{k}\underline{R}}$

$$\Rightarrow \boxed{\psi_{n, \underline{k} + \underline{G}} = \psi_{n, \underline{k}}} \quad (\text{alle } \underline{k} + \underline{G} \text{ sind äquivalent zu } \underline{k})$$

→ Beschränkung auf 1. Brillouin-Zone

(iii) Energie - Eigenwert $E_n(\underline{k})$ ist period. bzgl. \underline{k}

$$E_n(\underline{k} + \underline{G}) = E_n(\underline{k})$$

Für festes \underline{k} gibt $E_n(\underline{k})$ ein diskretes Spektrum ($n=1, 2, 3, \dots$)

Für festes n ist $E_n(\underline{k})$ stetig und diff. bar (außer in Entartungspunkten) in \underline{k}

n : Bandindex

\underline{k} : Bloch Vektor

Bandindex n :

$$\psi_{n\underline{k}}(\underline{r}) = e^{i\underline{k}\underline{r}} u_{n\underline{k}}(\underline{r}) \quad \text{eingesetzt in } \boxed{H \psi_{n\underline{k}} = E_n(\underline{k}) \psi_{n\underline{k}}}$$

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\underline{r}) \right) e^{i\underline{k}\underline{r}} u_{n\underline{k}}(\underline{r}) = e^{i\underline{k}\underline{r}} \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\underline{r}) + \frac{\hbar^2}{2m} \underbrace{\underline{k} \cdot \nabla}_{\text{"k dot p"}} + \frac{\hbar^2 \underline{k}^2}{2m} \right) u_{n\underline{k}}$$

$$= e^{i\underline{k}\underline{r}} \left[\frac{1}{2m} (\hat{p} + \hbar \underline{k})^2 + V(\underline{r}) \right] u_{n\underline{k}}$$

$$\stackrel{!}{=} E_n(\underline{k}) e^{i\underline{k}\underline{r}} u_{n\underline{k}}$$

d.h.

$$H(\underline{k}) u_{n\underline{k}} = E_n(\underline{k}) u_{n\underline{k}}$$

ist Eigenwertgleichung für $u_{n\underline{k}}$
 (\underline{k} fest) zu Randbedingungen

$$u_{n\underline{k}}(\underline{r} + \underline{R}) = u_{n\underline{k}}(\underline{r}) .$$

Hermitescher Ham. Op. (wegen zykl. RB)
 auf endlichem Grundgebiet

→ diskretes Energiespektrum

Entwicklung um festes \underline{k}

Störungstheoretische Entwicklung um \underline{k} für kleine \underline{R} :

$$(1) E_n(\underline{k} + \underline{R}) = E_n(\underline{k}) + \underline{R} \cdot \underline{\nabla}_{\underline{k}} E_n(\underline{k}) + \frac{1}{2} \sum_{ij=1}^3 R_i R_j \frac{\partial^2 E_n(\underline{k})}{\partial k_i \partial k_j} + O(R^3)$$

Andererseits gilt exakt

$$\begin{aligned} H(\underline{k} + \underline{R}) u_{n, \underline{k} + \underline{R}} &= \left[\frac{1}{2m} (\hat{p} + \hbar \underline{k} + \hbar \underline{R})^2 + V(\underline{r}) \right] u_{n, \underline{k} + \underline{R}} \\ &= \left[\underbrace{H(\underline{k})}_{H^0} + \underbrace{\frac{1}{m} \hbar \underline{R} (\hat{p} + \hbar \underline{k})}_{H^1} + \underbrace{\frac{\hbar^2}{2m} \underline{R}^2}_{H^2} \right] u_{n, \underline{k} + \underline{R}} \\ &= E_n(\underline{k} + \underline{R}) u_{n, \underline{k} + \underline{R}} \end{aligned}$$

nichtentartete 1. Störungstheorie

$$H = H^0 + H^1 + H^2$$

$$H^0 u_{n\underline{k}} = E_n(\underline{k}) u_{n\underline{k}}$$

$$(2) \quad E_n(\underline{k} + \underline{R}) = E_n(\underline{k}) + H_{nn}^1 + \sum_{n' \neq n} \frac{|H_{nn'}^1|^2}{E_n(\underline{k}) - E_{n'}(\underline{k})} + H_{nn}^2 + \dots$$

mit $H_{nn'}^1 := \langle u_{n\underline{k}} | H^1 | u_{n'\underline{k}} \rangle$

$$= \frac{\hbar \underline{R}}{m} \int d^3 r u_{n\underline{k}}^* (\underline{p} + \hbar \underline{k}) u_{n'\underline{k}}$$

$$= \underline{R} \frac{\hbar}{m} \underbrace{\int d^3 r \psi_{n\underline{k}}^* \hat{p} \psi_{n'\underline{k}}}_{P_{nn'}}$$

Koeffizientenvergleich von (1) & (2) bezgl. \underline{R}

$$O(\underline{R}): \quad \boxed{\nabla_{\underline{k}} E_n(\underline{k}) = \frac{\hbar}{m} \langle \underline{p} \rangle} \quad \langle \underline{p} \rangle = P_{nn}$$

Gruppengeschwindigkeit = \langle Geschwindigkeits. Op \rangle

$$v_g = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\underline{k}} E$$

$$O(\underline{R}^2): \quad \frac{1}{2} \sum_{ij} k_i k_j \frac{\partial^2 E_n}{\partial k_i \partial k_j} = \frac{\hbar^2}{2m} \underline{k}^2 + \frac{1}{m^2} \sum_{n'} \frac{P_{nn'}^i P_{n'n}^j + P_{nn'}^j P_{n'n}^i}{E_n(\underline{k}) - E_{n'}(\underline{k})} k_i k_j$$

\uparrow
 H_{nn}^2

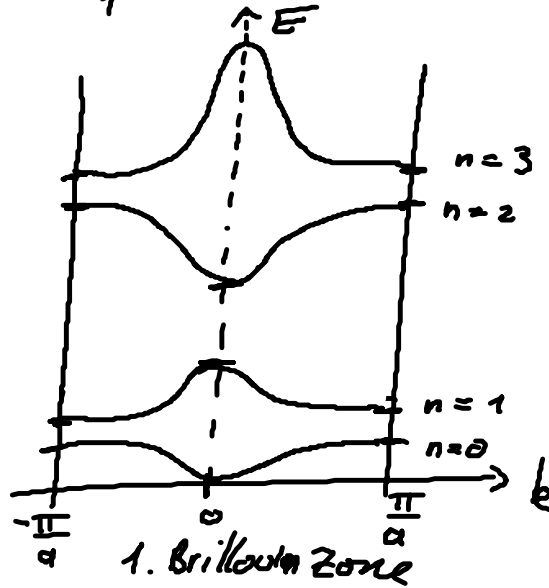
\uparrow
 $\sum_{n' \neq n} \frac{|\frac{\hbar}{m} \underline{k} P_{nn'}|^2}{E_n(\underline{k}) - E_{n'}(\underline{k})}$

$$\rightarrow \boxed{\frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E_n}{\partial k_j \partial k_i} = \frac{1}{m} \delta_{ij} + \frac{1}{m^2} \sum_{n' \neq n} \frac{P_{nn'}^i P_{n'n}^j + P_{nn'}^j P_{n'n}^i}{E_n(\underline{k}) - E_{n'}(\underline{k})}}$$

Tensor der inversen effektiven Masse
 (bestimmt Dynamik der Kristallelektr. im el. Feld)

(iv) Bandstruktur

$E_n(\underline{k})$ beschreibt quasikontinuierliche Energiebänder



es gilt: $E(\underline{k}) = E(-\underline{k})$ Kramersches Theorem
(zeitumkehrsym., gilt auch ohne Inversionssym.)

Beweis:
$$\left. \begin{aligned} T_R \psi_{n\underline{k}}^*(\underline{r}) &= e^{-i\underline{k}\underline{R}} \psi_{n\underline{k}}^*(\underline{r}) \\ \text{andrerseits } T_R \psi_{n,-\underline{k}}(\underline{r}) &= e^{-i\underline{k}\underline{R}} \psi_{n,-\underline{k}}(\underline{r}) \end{aligned} \right\} \psi_{n\underline{k}}^* = \psi_{n,-\underline{k}} \quad \textcircled{*}$$

wegen Hermitizität von H : $\psi_{n\underline{k}}^*$ und $\psi_{n\underline{k}}$ sind entartet bzgl. H

$\Rightarrow \psi_{n,-\underline{k}}$ und $\psi_{n\underline{k}}$ sind entartet bzgl. H

d.h. $E(-\underline{k}) = E(\underline{k})$

□

(v) Kristallelektronen sind Quasiteilchen, die WW mit dem statischen Gitter bereits enthalten:

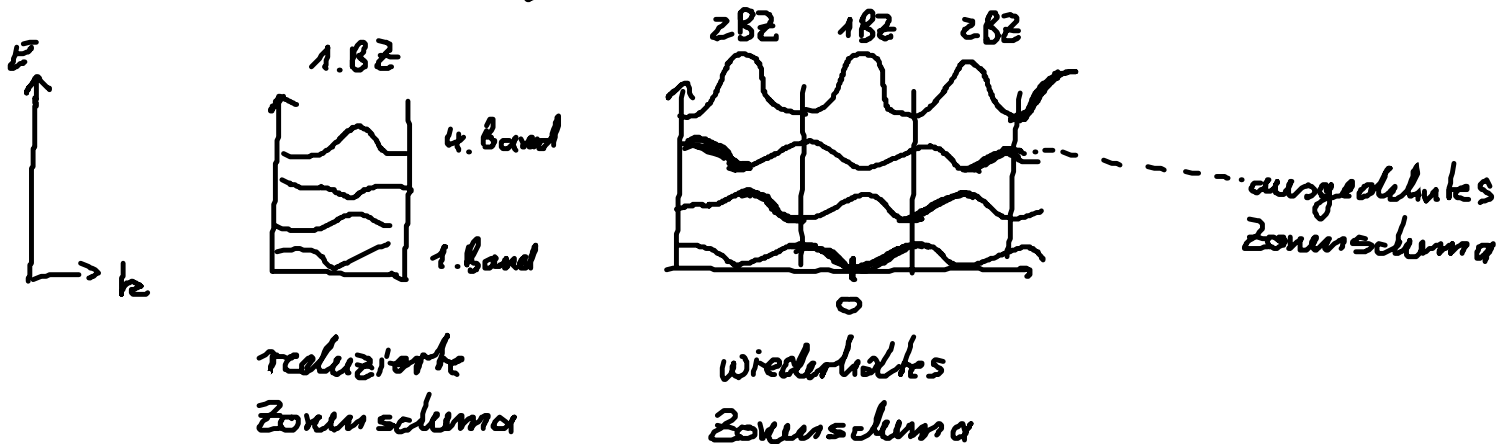
	freie Elektronen	Kristallelektronen
Wellenfkt	$e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$	$e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ Bloch fkt.
Energieeigenwert	$\frac{\hbar^2 k^2}{2m}$	$E_n(\mathbf{k})$ Bandstruktur
Impuls $\langle p \rangle$	$\hbar \mathbf{k}$	$\frac{m}{\hbar} \nabla_{\mathbf{k}} E_n(\mathbf{k})$
$\frac{1}{\hbar} \frac{\partial^2 E}{\partial k_i \partial k_j}$	$\frac{1}{m} \delta_{ij}$	Tensor der inv. eff. Masse

4.2 Näherung für fast freie Elektronen

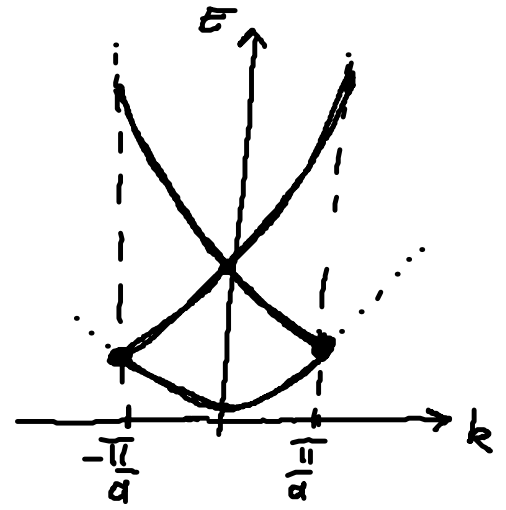
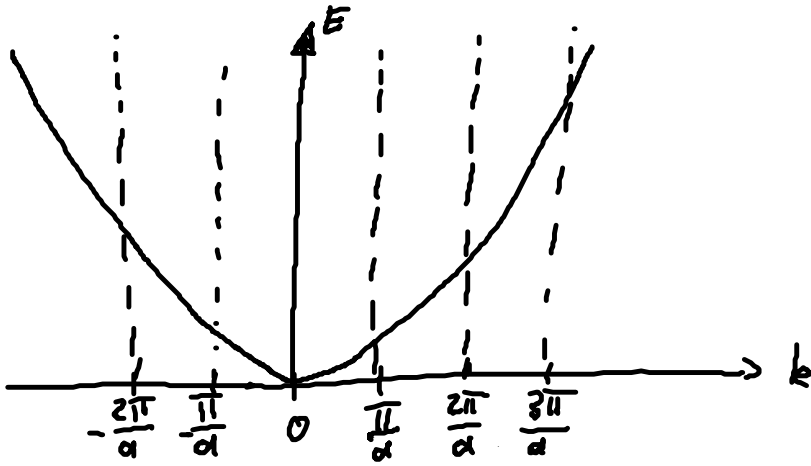
Freie Elektronen ($V=0$):

$$E(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

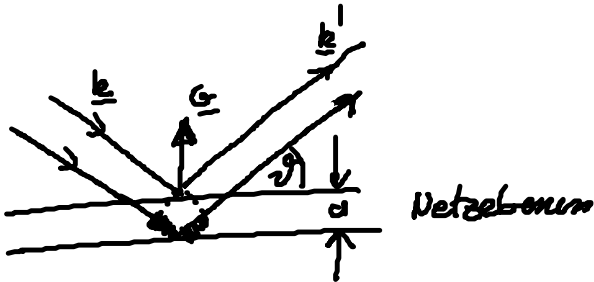
• Verschiedene Darstellungen der Bandstruktur:



Darstellung im ausgedehnten Zonenschema



Bragg - Reflexion



$$2a = n\lambda \quad n \in \mathbb{N}$$

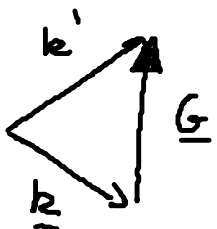
(senkr. Einfall)

allg. $2a \sin \vartheta = n\lambda$

$$\sin \vartheta = \frac{-Gk}{Gk}$$

$$\Leftrightarrow 2a \underline{G} \underline{k} + Gk n \lambda = 0$$

$$\Leftrightarrow 2\underline{G} \underline{k} + \underbrace{G \frac{k \lambda n}{a}}_{G = 2\pi \frac{n}{a}} = 0$$



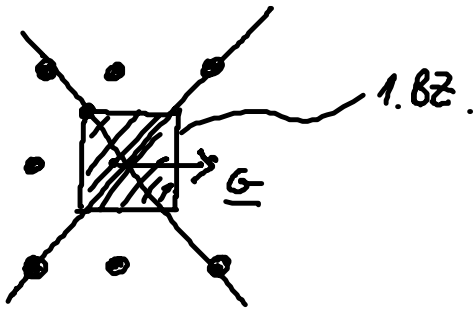
$$\underline{k}' = \underline{k} + \underline{G}$$

$$\underline{k}^2 = (\underline{k} + \underline{G})^2$$

Bedingung
für Bragg Reflexion

d.h. Elektronenwellen mit $k^2 = (k+G)^2$ können sich im Kristall nicht ausbreiten, da sie reflektiert werden.

Diese Bedingung legt gerade den Rand der Brillouinzone fest.



$\underline{k} \cdot \underline{G} = -\frac{1}{2} G^2$ beschreibt Ebene \perp zum Mittelpunkt der Verbindungsstrecken zwischen zwei Gitterpunkten

Bandstruktur des freien Elektronengases

- Entartung auf dem Rand der BZ durch Schnittpunkt zweier Energieparabel
- Schwaches Gitterpotenzial $V(r)$:
 störungsrechnung in der Nähe der Entartungspunkte
 → Aufhebung der Entartung