

Kapitel 5

Aufspaltung der Energiebänder; Grenzfall fast freier Elektronen

5.1 Allgemeines

In diesem Abschnitt sollen "fast freie Elektronen" untersucht werden; es wird dabei angenommen, daß die Elektronen einem *schwachen* gitterperiodischen Potential $V(\mathbf{r})$ ausgesetzt sind. In diesem Fall kann die Schrödingergleichung (2.25) unter Verwendung der störungstheoretischen Methoden der Quantenmechanik¹ näherungsweise gelöst werden. Hierbei sind die Lösungen des *ungestörten* Problems

$$\hat{H}_0 |\mathbf{k}\rangle = \epsilon_{\mathbf{k}}^{(0)} |\mathbf{k}\rangle$$

mit $\hat{H}_0 = \hat{\mathbf{P}}^2/2m$ aus der Sommerfeld-Theorie bekannt: in der Ortsdarstellung handelt es sich bei den $|\mathbf{k}\rangle$ um *ebene Wellen* mit dem Wellenzahlvektor \mathbf{k} mit den zugehörigen Energieeigenwerten $\epsilon_{\mathbf{k}}^{(0)} = (\hbar^2/2m)k^2$.

Um die mathematischen Probleme so klein wie möglich zu halten, beschränken wir uns im folgenden auf einen eindimensionalen Kristall. In diesem Fall lauten die Eigenwerte und -funktionen des ungestörten Systems

$$|k\rangle = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ikx} \quad \text{und} \quad \epsilon_k^{(0)} = \frac{\hbar^2}{2m} k^2 \quad , \quad (5.1)$$

wobei L das Grundgebiet ('Kettenlänge') des eindimensionalen Kristalls charakterisiert. Wir führen nun eine schwache Störung in Form des gitterperiodischen Potentials

$$V(x) = V(x + a)$$

mit der Gitterkonstante a ein.

¹siehe z. B. F. Schwabl, *Quantenmechanik*, Springer-Verlag Berlin, 1988, S. 179ff.

5.2 Störungstheorie erster Ordnung

Die Energie-Korrektur erster Ordnung zu einem ungestörten Zustand $|k\rangle$ ist gegeben durch

$$\Delta\epsilon_k^{(1)} = \langle k | \hat{V} | k \rangle, \quad (5.2)$$

wobei \hat{V} den Störoperator, im konkreten Fall das gitterperiodische Potential, bedeutet. Das obige Matrixelement lautet in der Ortsdarstellung

$$\langle k | \hat{V} | k \rangle = \frac{1}{L} \int_{(L)} dx e^{-ikx} V(x) e^{ikx} = \frac{1}{L} \int_{(L)} dx V(x) = \bar{V},$$

ist also unabhängig vom Blochindex k . Es ergibt sich somit

$$\Delta\epsilon_k^{(1)} = \bar{V}. \quad (5.3)$$

- Die Störungsrechnung erster Ordnung ergibt lediglich eine Verschiebung der ungestörten *free-electron* Bandstruktur um eine konstante Energie \bar{V} , die den räumlichen Mittelwert des Kristallpotentials darstellt. Physikalisch ist diese Korrektur von nur geringem Interesse.

5.3 Störungstheorie zweiter Ordnung

Die Energie-Korrektur zweiter Ordnung zu einem ungestörten nicht entarteten Zustand $|k\rangle$ ist gegeben durch

$$\Delta\epsilon_k^{(2)} = - \sum_{k' \neq k} \frac{|\langle k' | \hat{V} | k \rangle|^2}{\epsilon_{k'}^{(0)} - \epsilon_k^{(0)}}. \quad (5.4)$$

Das Matrixelement im Zähler des obigen Bruches lautet

$$\langle k' | \hat{V} | k \rangle = \frac{1}{L} \int_{(L)} dx V(x) e^{i(k-k')x}. \quad (5.5)$$

Nun gilt für die Fourier-Entwicklung des Störpotentials (s. Kap. 2.2.1)

$$V(x) = \sum_n v_n e^{iK_n x}, \quad (5.6)$$

wobei $K_n = (2\pi/a)n$ mit $n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ der n -te reziproke Gitter“vektor“ des Kristalls und v_n der entsprechende Fourier-Koeffizient ist. Einsetzen von (5.6) in (5.5) führt zu

$$\langle k' | \hat{V} | k \rangle = \frac{1}{L} \sum_n v_n \underbrace{\int_{(L)} dx e^{i(k-k'+K_n)x}}_{L \delta_{k', k+K_n}} = \sum_n v_n \delta_{k', k+K_n}.$$

In der Formel (5.4) kommt das Absolutquadrat dieses Matrixelementes vor, das folgendermassen zu behandeln ist:

$$|\langle k' | \hat{V} | k \rangle|^2 = \sum_{n1} \sum_{n2} v_{n1}^* v_{n2} \delta_{k', k+K_{n1}} \delta_{k', k+K_{n2}}.$$

Wegen der Identität

$$\delta_{k', k+K_{n1}} \delta_{k', k+K_{n2}} = \delta_{k', k+K_{n1}} \delta_{K_{n1}, K_{n2}}$$

reduziert sich die obige Doppelsumme zu

$$|\langle k' | \hat{V} | k \rangle|^2 = \sum_n \delta_{k', k+K_n} |v_n|^2.$$

Setzt man diesen Ausdruck in die Glg. (5.4) ein, ergibt sich

$$\Delta \epsilon_k^{(2)} = -i \sum_n |v_n|^2 \sum_{\substack{k' \\ k \neq k'}} \frac{\delta_{k', k+K_n}}{\epsilon_{k'}^{(0)} - \epsilon_k^{(0)}} = - \sum_{n \neq 0} \frac{v_n^2}{\epsilon_{k+K_n}^{(0)} - \epsilon_k^{(0)}}.$$

Setzt man in den Nenner dieses Ausdrucks die ungestörten Energiewerte (5.1) ein, erhält man das Ergebnis

$$\Delta \epsilon_k^{(2)} = -\frac{2m}{\hbar^2} \frac{1}{2} \sum_{n \neq 0} \frac{v_n^2}{K_n (k + K_n/2)}. \quad (5.7)$$

Wie man sofort sieht, gibt es bei der Auswertung der Korrekturformel (5.7) ein ernstes Problem, nämlich Singularitäten an den Stellen

$$k = -\frac{K_n}{2},$$

also an den Grenzen der Brillouinonen (s. Abb. 4.3 in diesem Skriptum).

Dieses Versagen der Störungsrechnung zweiter Ordnung für alle k an den Grenzen der Brillouinonen ist darauf zurückzuführen, daß die ungestörten Energiewerte an diesen Stellen des reziproken Raumes *entartet* sind. Es haben nämlich die ungestörten Eigenvektoren $|k\rangle$ und $|k + K_n\rangle$ für $k = -K_n/2$ denselben Energiewert

$$\epsilon_k^{(0)} = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{K_n}{2} \right)^2.$$

- Die Konsequenz daraus lautet, daß man an diesen Stellen im k -Raum keine Störungsrechnung für nicht-entartete Zustände durchführen darf.

5.4 Störungstheorie erster Ordnung für entartete Zustände

Für $k = -K_n/2$ und $K_n \neq 0$ muß man die Eigenwerte der *Säkularmatrix* in bezug auf den von $|k\rangle$ und $|k + K_n\rangle$ gebildeten Eigen-Unterraum berechnen, d. h., man stellt die Wellenfunktion des gestörten Zustandes durch eine Linearkombination der ungestörten Zustände $|k\rangle$ und $|k + K_n\rangle$ dar:

$$|\varphi\rangle = \alpha|k\rangle + \beta|k + K_n\rangle.$$

Setzt man diesen Ansatz in die Schrödingergleichung $(\hat{H} - \epsilon)|\varphi\rangle = 0$ ein, so ergibt sich mit $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}$ und $\epsilon = \epsilon^{(0)} + \Delta\epsilon^{(1)}$

$$(\hat{H}_0 - \epsilon^{(0)} + \hat{V} - \Delta\epsilon^{(1)})[\alpha|k\rangle + \beta|k + K_n\rangle] = 0.$$

Da $|k\rangle$ und $|k + K_n\rangle$ Eigenvektoren von \hat{H}_0 zu $\epsilon^{(0)}$ sind, reduziert sich dieser Ausdruck zu

$$(\hat{V} - \Delta\epsilon^{(1)})[\alpha|k\rangle + \beta|k + K_n\rangle] = 0.$$

Erweitert man diese Gleichung von links mit $\langle k|$ bzw. $\langle k + K_n|$, so ergibt sich

$$\alpha \langle k|\hat{V} - \Delta\epsilon^{(1)}|k\rangle + \beta \langle k|\hat{V} - \Delta\epsilon^{(1)}|k + K_n\rangle = 0$$

bzw.

$$\alpha \langle k + K_n|\hat{V} - \Delta\epsilon^{(1)}|k\rangle + \beta \langle k + K_n|\hat{V} - \Delta\epsilon^{(1)}|k + K_n\rangle = 0.$$

Da die Vektoren $|k\rangle$ und $|k + K_n\rangle$ Eigenvektoren desselben Operators \hat{H}_0 sind, müssen sie die Orthonormalitätsrelation

$$\langle k|k + K_n\rangle = \delta_{K_n,0}$$

erfüllen. Nachdem aber am Beginn dieses Abschnittes ausdrücklich $K_n \neq 0$ gefordert wurde, fallen alle derartigen Vektorprodukte weg, und die beiden linearen Gleichungen

$$\alpha \langle k|\hat{V}|k\rangle - \alpha\Delta\epsilon^{(1)} \langle k|k\rangle + \beta \langle k|\hat{V}|k + K_n\rangle - \beta\Delta\epsilon^{(1)} \langle k|k + K_n\rangle = 0$$

und

$$\alpha \langle k + K_n|\hat{V}|k\rangle - \alpha\Delta\epsilon^{(1)} \langle k + K_n|k\rangle + \beta \langle k + K_n|\hat{V}|k + K_n\rangle - \beta\Delta\epsilon^{(1)} \langle k + K_n|k + K_n\rangle = 0$$

vereinfachen sich zu

$$\alpha \langle k|\hat{V}|k\rangle - \alpha\Delta\epsilon^{(1)} + \beta \langle k|\hat{V}|k + K_n\rangle = 0$$

und

$$\alpha \langle k + K_n|\hat{V}|k\rangle + \beta \langle k + K_n|\hat{V}|k + K_n\rangle - \beta\Delta\epsilon^{(1)} = 0$$

Unter Berücksichtigung der *Orthonormalität* von $|k\rangle$ und $|k + K_n\rangle$ ergibt sich also das *homogene, lineare Gleichungssystem*

$$\begin{pmatrix} \langle k | \hat{V} | k \rangle - \Delta\epsilon_k^{(1)} & \langle k | \hat{V} | k + K_n \rangle \\ \langle k + K_n | \hat{V} | k \rangle & \langle k + K_n | \hat{V} | k + K_n \rangle - \Delta\epsilon_k^{(1)} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix} = 0,$$

und unter Berücksichtigung der Tatsache, dass die beiden Matrixelemente entlang der Hauptdiagonalen den Wert \bar{V} haben, und dass weiters die Nichtdiagonalelemente den Fourierkoeffizienten v_n entsprechen:

$$\langle k | \hat{V} | k + K_n \rangle = \langle k + K_n | \hat{V} | k \rangle = v_n,$$

erhält man für die Berechnung der Energiekorrekturen erster Ordnung das Eigenwertproblem

$$\text{Det} \begin{pmatrix} \bar{V} - \Delta\epsilon_k^{(1)} & v_n \\ v_n & \bar{V} - \Delta\epsilon_k^{(1)} \end{pmatrix} = (\bar{V} - \Delta\epsilon_k^{(1)})^2 - v_n^2 = 0$$

mit den Ergebnissen

$$\Delta\epsilon_k^{(1)} = \bar{V} \pm |v_n|.$$

Es tritt somit am (äußeren) Rand der n -ten Brillouinzone ein *Energiesprung* von der Größe $2|v_n|$ auf.

- Die Ergebnisse dieses Kapitels (s. auch Abb. 5.1) können demnach wie folgt zusammengefasst werden:

$$\epsilon_k = \frac{\hbar^2}{2m} k^2 + \bar{V} - \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{n \neq 0} \frac{v_n^2}{K_n(k + K_n/2)} \quad \text{für } k \neq -\frac{K_n}{2} \quad (5.8)$$

$$\epsilon_k = \frac{\hbar^2}{2m} k^2 + \bar{V} \pm |v_n| \quad \text{für } k = \frac{K_n}{2} \quad (5.9)$$

- Wie man aus diesem Diagramm auch sieht, sind die korrigierten Energiewerte zweiter Ordnung nicht nur an den Brillouinzone-Grenzen obsolet, sondern auch in der *Nähe* dieser Grenzen. In diesen Bereichen müßte man offenbar die Ordnung des störungstheoretischen Ansatzes erhöhen. Eine aufwändigere Bandstrukturrechnung würde die Kurve (\diamond) ergeben.

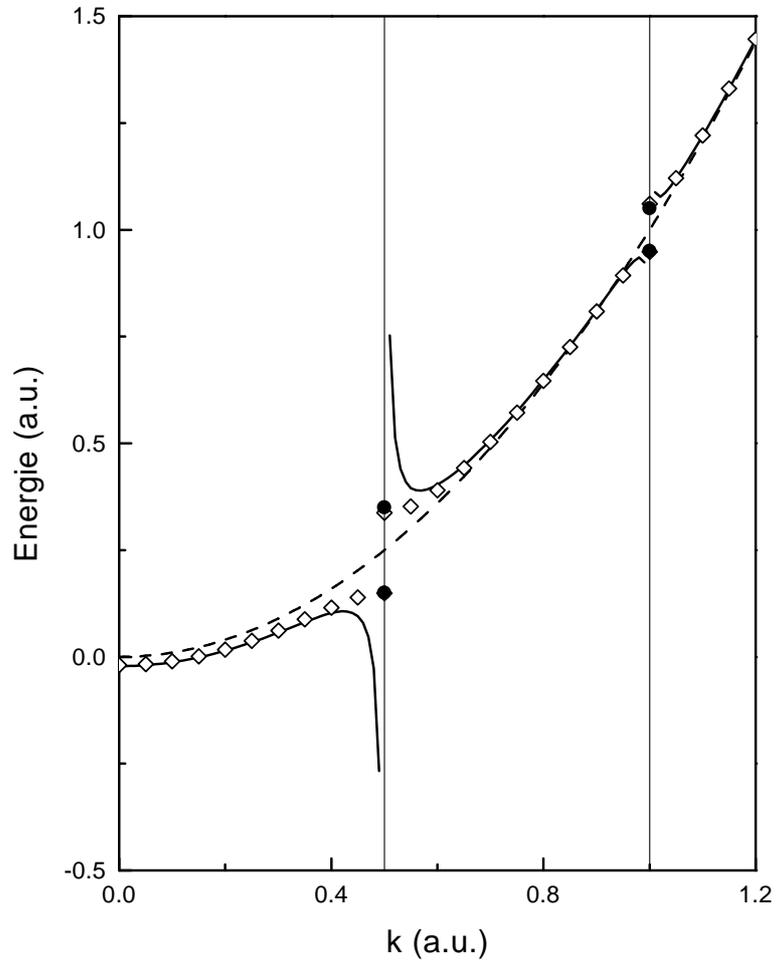


Abbildung 5.1: Energiedispersion im *extended* eindimensionalen k -Raum. k - und Energiewerte in atomaren Einheiten. Die vertikalen Linien bedeuten die Grenzen der Brillouinzone. Strichlierte Linie: Sommerfeld-Parabel; ausgezogene Linie: Störungstheorie erster und zweiter Ordnung für einfache Zustände (5.8); \bullet : Störungstheorie erster Ordnung für entartete Zustände an den BZ-Grenzen (5.9); \diamond : aufwendigere Bandstrukturrechnung (*plane wave* Rechnung).