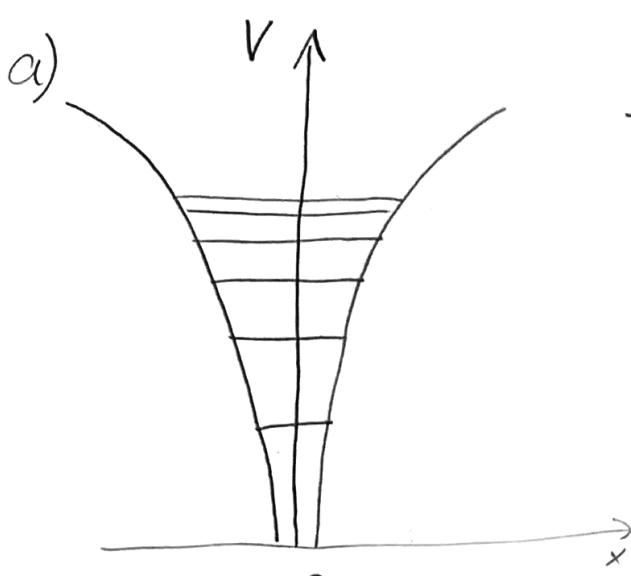


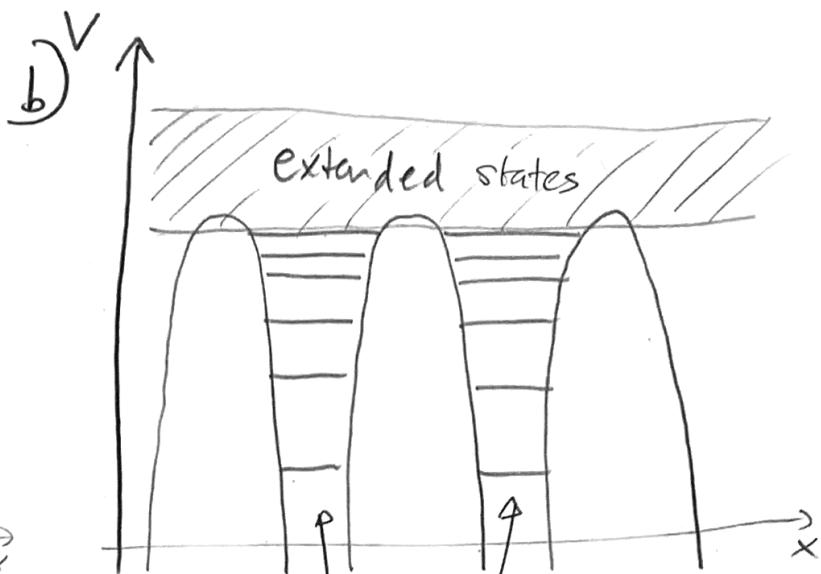
3. Tight-binding - Methode

Bisher haben wir schwache periodische Potentiale betrachtet, die sich mit "wenigen" ebenen Wellen darstellen lassen. Im realen Festkörpern wissen wir aber, dass das Potential aus den Atomkern kommt und im Grenzfall großer Abstände die Summe aus "atomaren" $\frac{1}{r}$ -Potentiale ist. Daher erwarten wir, dass es Situationen geben wird, in denen quasi-atomare "lokalisierte" Wellenfunktionen eine geschicktere Basiswahl darstellen als delokalisierte ebene Wellen.

Eine solche Basiswahl führt zur tight-binding-Methode. Dabei werden wir Wannier-Orbitale kennen lernen, die in der Festkörperphysik eine zentrale Rolle spielen.



einzelles Coulomb-Potential



lokalisierte elektronische Zustände
(quasi-atomar)

Startpunkt: atomare Schrödingergleichung

$$H_a(\vec{R}) \phi_n(\vec{r} - \vec{R}) = E_n \phi_n(\vec{r} - \vec{R})$$

$$H_a(\vec{R}) = \frac{\hat{P}^2}{2m} + V_a(\vec{r} - \vec{R})$$

n = Drehimpuls, Spin
(l, m)

Voller Entfernten-Hamiltonian:

$$H = \frac{\hat{P}^2}{2m} + \sum_{\vec{R}_j} V_a(\vec{r} - \vec{R}_j) = H_a(\vec{R}_j) + \Delta V_{\vec{R}_j}(\vec{r})$$

Hier haben wir ein beliebiges Atom bei \vec{R}_j ausgesandt.

$$\Delta V_{\vec{R}_j}(\vec{r}) := \sum_{\vec{R}_{j1} \neq \vec{R}_j} V_a(\vec{r} - \vec{R}_{j1}) = \text{Korrektur zu
einzelnem atomarem
Potential.}$$

3.1 Linearkombination atomarer Orbitale ("LCAO")

Ansatz für Blochzustände:

$$\Psi_{\tilde{n}\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}_j} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_j} \phi_{\tilde{n}}(\vec{r} - \vec{R}_j)$$

N = Anzahl der Gitterplätze

Check: hat dieser Ansatz die korrekte Translations-eigenwert für einen Blochzustand?

Beweis: Anwendung eines Translationsoperators $\hat{T}_{\vec{a}}$ um Gittervektor \vec{a} liefert

$$\begin{aligned} \hat{T}_{\vec{a}} \Psi_{\tilde{n}\vec{k}}(\vec{r}) &= \Psi_{\tilde{n}\vec{k}}(\vec{r} - \vec{a}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}_j} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_j} \underbrace{\phi_{\tilde{n}}(\vec{r} - \vec{a} - \vec{R}_j)}_{=: \vec{r} - \vec{R}'_j} = \\ &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}'_j} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}'_j - \vec{a})} \phi_{\tilde{n}}(\vec{r} - \vec{R}'_j) \\ &= e^{-i\vec{k} \cdot \vec{a}} \Psi_{\tilde{n}\vec{k}}(\vec{r}) \quad \checkmark \end{aligned}$$

Berechne Überlapp:

$$\int d^3r \Psi_{\tilde{n}\vec{k}}(\vec{r})^* \Psi_{\tilde{n}'\vec{k}'}(\vec{r}) = \frac{1}{N} \sum_{\vec{R}_j, \vec{R}'_j} \int d^3r e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_j - \vec{R}'_j)} \phi_{\tilde{n}}^*(\vec{r} - \vec{R}_j) \phi_{\tilde{n}'}(\vec{r} - \vec{R}'_j)$$

$$= \sum_{\vec{R}_j} \int d^3r e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}_j} \phi_{\tilde{n}}^*(\vec{r} - \vec{R}_j) \phi_{\tilde{n}'}(\vec{r}) = \dots$$

$\vec{R}'_j = 0$ wegen

Translationsinvarianz;

$$\frac{1}{L} \sum_{\vec{R}_j} 1 = 1$$

$$\dots = \delta_{\tilde{n}\tilde{n}'} + \sum_{\vec{R}_j \neq 0} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}_j} \alpha_{\tilde{n}\tilde{n}'}(\vec{R}_j) =: \langle 1 \rangle_{\tilde{n}\tilde{n}'}(\vec{k})$$

mit

$$\alpha_{\tilde{n}\tilde{n}'}(\vec{R}_j) := \int d^3r \phi_{\tilde{n}}^*(\vec{r} - \vec{R}_j) \phi_{\tilde{n}'}(\vec{r}).$$

Der Hamiltonian-Erwartungswert zwischen zwei Zuständen ist

$$\boxed{\langle H \rangle_{\tilde{n}\tilde{n}'}(\vec{k}) = \frac{1}{N} \sum_{\vec{R}_j, \vec{R}'_j} \int d^3r e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}'_j - \vec{R}_j)} \phi_{\tilde{n}}^*(\vec{r} - \vec{R}_j) \times}$$

$$\times \left\{ H_a(\vec{R}'_j) + \Delta V_{\vec{R}'_j}(\vec{r}) \right\} \phi_{\tilde{n}'}(\vec{r} - \vec{R}'_j)$$

$$= E_{\tilde{n}'} \langle 1 \rangle_{\tilde{n}\tilde{n}'}(\vec{k}) + \frac{1}{N} \sum_{\vec{R}_j, \vec{R}'_j} \int d^3r e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}'_j - \vec{R}_j)} \phi_{\tilde{n}}^*(\vec{r} - \vec{R}_j) \Delta V_{\vec{R}'_j}(\vec{r}) \phi_{\tilde{n}'}(\vec{r} - \vec{R}'_j)$$

$$= E_{\tilde{n}'} \langle 1 \rangle_{\tilde{n}\tilde{n}'}(\vec{k}) + \Delta E_{\tilde{n}\tilde{n}'} + \sum_{\vec{R}_j \neq 0} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}_j} \gamma_{\tilde{n}\tilde{n}'}(\vec{R}_j)$$

mit

$$\boxed{\Delta E_{\tilde{n}\tilde{n}'} := \int d^3r \phi_{\tilde{n}}^*(\vec{r}) \Delta V_{\vec{R}'_j=0}(\vec{r}) \phi_{\tilde{n}'}(\vec{r})}$$

und

$$\boxed{\gamma_{\tilde{n}\tilde{n}'}(\vec{R}_j) := \int d^3r \phi_{\tilde{n}}^*(\vec{r} - \vec{R}_j) \Delta V_{\vec{R}'_j=0} \phi_{\tilde{n}'}(\vec{r})}.$$

Damit können wir die Bandenergien E_k aus der folgenden sähnlichen Gleichung berechnen:

$$\det \left[\langle H \rangle_{\hat{n}\hat{n}^1}(\vec{k}) - E_k \langle D \rangle_{\hat{n}\hat{n}^1}(\vec{k}) \right] = 0.$$

Vorteil: die eng gebundenen ("tightly bound") atomaren Orbitale haben nur schwachen Überlapp und damit fallen $\alpha_{\hat{n}\hat{n}^1}(\vec{R}_i)$ und $\beta_{\hat{n}\hat{n}^1}(\vec{R}_j)$ sehr schnell als Funktion von \vec{R}_j ab.

In den meisten Fällen genügt es, nur nächste und manchmal übernächste Nachbarn auf dem Gitter mitzunehmen.

Tight-binding funktioniert gut für:

- Bänder, die von 3d-Orbitalen stammen
 \Rightarrow Übergangsmetalle wie Mn, Fe, Ni, Co, Cu und deren Oxide

Nicht gut für:

- Alkalimetalle (Li, Na, K), da deren äußeren s-Orbitale sehr großen Überlapp haben.

3.2 Bandstruktur für s-Orbitale

Einfachster Fall: nicht entartete s-Orbitale mit verschwindendem Drehimpuls ($l=0$).

\Rightarrow rotationsymmetrische Wellenfunktionen

$$\phi_s(\vec{r}) = \phi_s(|\vec{r}|). \quad |\vec{R}_j|$$

\Rightarrow Matrixelemente hängen nur vom Abstand $|r|$ ab.

Betrachte einfaches kubisches Gitter mit Matrixelementen zwischen

- nächsten Nachbarn $\vec{R}_j = \pm(1,0,0), \pm(0,1,0), \pm(0,0,1)$
- übernächsten Nachbarn $\vec{R}_j = (\pm 1, \pm 1, 0), (\pm 1, 0, \pm 1), (0, \pm 1, \pm 1)$

Vereinfachung: vernachlässige Überlapp-Integrale $\gamma_{ss}(\vec{R}_j)$, da sie für die wesentlichen Merkmale der Bandstruktur keine Rolle spielen.

Definiere t, t' :

$$\gamma_{ss}(\vec{R}_j) = \begin{cases} -t & , \text{ falls } \vec{R}_j \text{ nächste Nachbarn verknüpft} \\ -t' & , \text{ --- } \overset{(n,n,n)}{\text{---}} \text{übernächste} \text{ --- } \overset{n}{\text{---}} \end{cases}$$

$$\Rightarrow E_k = E_s + \Delta E_s - t \sum_{\vec{R}_j}^{n,n} e^{-ik\vec{R}_j} - t' \sum_{\vec{R}_j}^{n,n,n} e^{-ik'\vec{R}_j}$$

$$= E_s + \Delta E_s - 2t [\cos(k_x a) + \cos(k_y a) + \cos(k_z a)]$$

$$- 4t' [\cos(k_x a)\cos(k_y a) + \cos(k_y a)\cos(k_z a) + \cos(k_z a)\cos(k_x a)]$$

In den meisten Fällen ist $\Delta V_{R_j}(r) \leq 0$ wegen der Attraktivität der ionischen Potentiale $\Rightarrow t, t' > 0$ (daher haben wir $\gamma = -t$ bzw. $-t'$ definiert.)

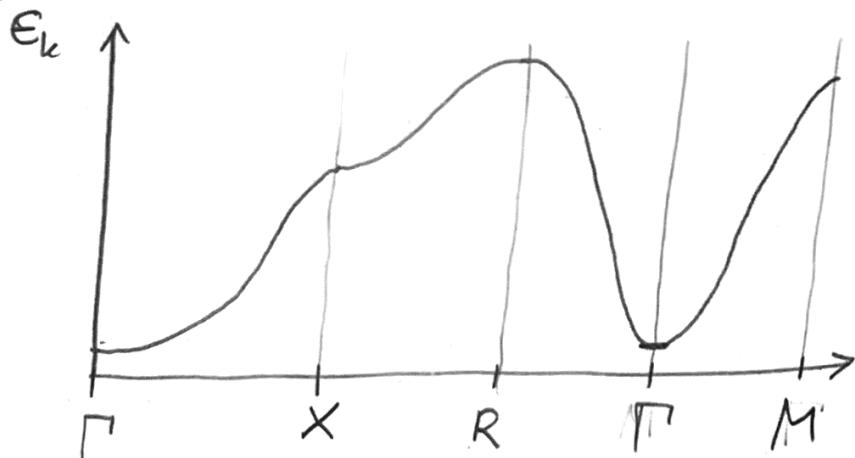
Plot der Bandstruktur entlang eines Hochsymmetriekrafts:
($t' = 0.2 t$)

$$\Gamma = (0, 0, 0)$$

$$X = (0, 0, \frac{\pi}{a})$$

$$R = (\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a})$$

$$M = (\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}, 0)$$



" $\vec{k} \cdot \vec{p}$ -Näherung" in der Nähe des BrZ-Zentrums Γ :

Taylor-Entwicklung um $\vec{k} = 0$:

$$E_{\vec{k}} = E_s + \Delta E_s + 6t + 12t' + \frac{\hbar^2}{2m^*} \vec{k}^2 + O(k^4)$$

mit $\frac{1}{M^*} := \frac{2}{\hbar^2} (t + 4t')$ effektive Bandmasse

Anmerkung: t und t' werden schnell kleiner, sobald die Gitterkonstante a wächst und der Überlapp der atomaren Orbitale schrumpft. Dann werden die Bänder flacher, die effektive Masse wächst ("schwere Elektronen", die weniger mobil sind.)

3.3 Bandstruktur für p-Orbitale

Entartete Orbitale: einfachster Fall sind p-Orbitale mit Drehimpuls $\ell=1 \Rightarrow$ 3-fache Entartung

$$\phi_x(\vec{r}) = x \psi(r)$$

$\psi(r)$ rotationsymmetrisch;

$$\phi_y(\vec{r}) = y \psi(r)$$

$\{x, y, z\}$ können durch

$$\phi_z(\vec{r}) = z \psi(r)$$

sphärische Harmonische $Y_{1,m}$ ausgedrückt werden

Symmetrieanalyse:

$$E_x = E_y = E_z = E_p$$

$$\Delta E_{\tilde{n}\tilde{n}'} = \Delta E_p \delta_{\tilde{n}\tilde{n}'}$$

(z.B. Verschwinden aus Symmetriegründen Integrale wie

$$\int d^3r \ x \cdot y \cdot [\text{gerade Funktion unter Rauminversion}].$$

Hüpfmatrixelemente für nn.

$$\gamma_{xx}(\vec{R}_j) = \begin{cases} t & \vec{R}_j = (\pm a, 0, 0) \parallel \hat{x} \\ -t' & \vec{R}_j = (0, \pm a, 0), (0, 0, \pm a) \perp \hat{x} \end{cases} \quad \sigma\text{-bonding}$$

und analog für γ_{yy} und γ_{zz} , während $\gamma_{\tilde{n}\tilde{n}'} = 0$ falls $\tilde{n} \neq \tilde{n}'$.

für n.n.n.:

$$\gamma_{xx}(\vec{R}_j) = \begin{cases} \tilde{t} & \vec{R}_j = (\pm a, \pm a, 0), (\pm a, 0, \pm a) \\ -\tilde{t}' & \vec{R}_j = (0, \pm a, \pm a) \end{cases}$$

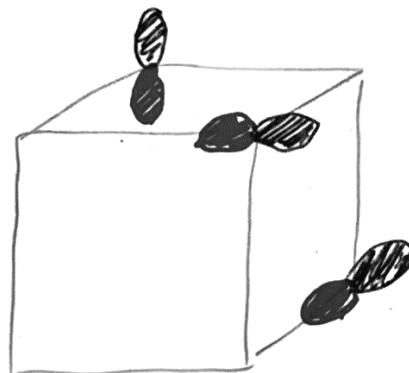
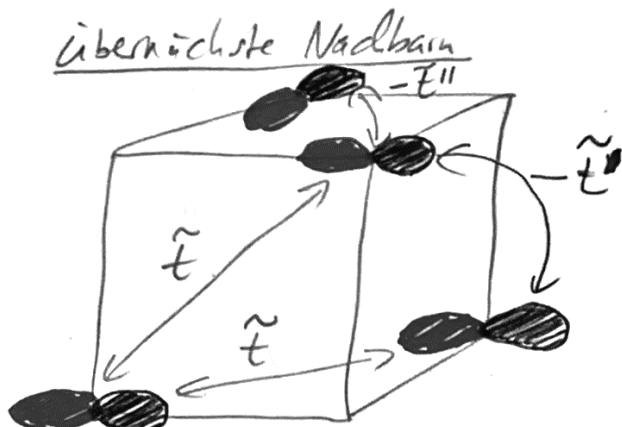
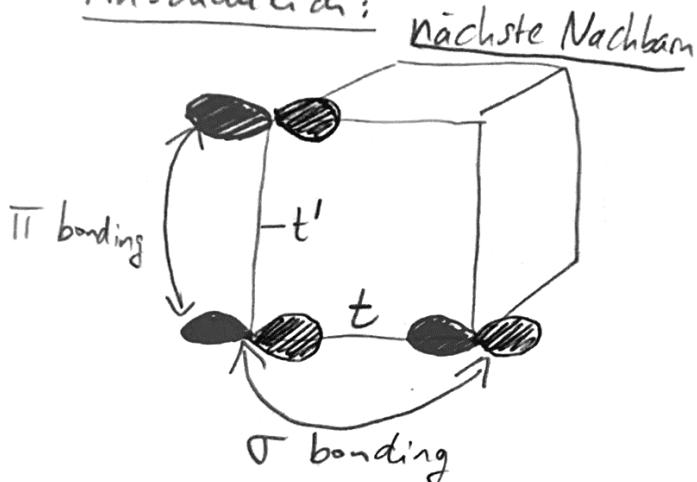
und analog für γ_{yy} und γ_{zz} .

Beim nnn. Häufchen gibt es auch inter-orbitale Matrizelemente, z.B.

$$\gamma_{xy}(\vec{R}_j) = \gamma_{yx}(\vec{R}_j) = \tilde{t}'' \text{sign}(R_{nx} R_{ny})$$

und analog für γ_{xz} und γ_{yz} .

Ausschaulich:



Gesell: Kopplung schwächer für π - als für σ -bonding.

Kopplungs- (Häuf-) Matrix:

$$\langle H \rangle_{nnn} = \begin{bmatrix} E_x(\vec{k}) & -4\tilde{t}'' \sin(k_x a) \sin(k_y a) & -4\tilde{t}'' \sin(k_x a) \sin(k_z a) \\ -4\tilde{t}'' \sin(k_x a) \sin(k_y a) & E_y(\vec{k}) & -4\tilde{t}'' \sin(k_y a) \sin(k_z a) \\ -4\tilde{t}'' \sin(k_x a) \sin(k_z a) & -4\tilde{t}'' \sin(k_y a) \sin(k_z a) & E_z(\vec{k}) \end{bmatrix}$$

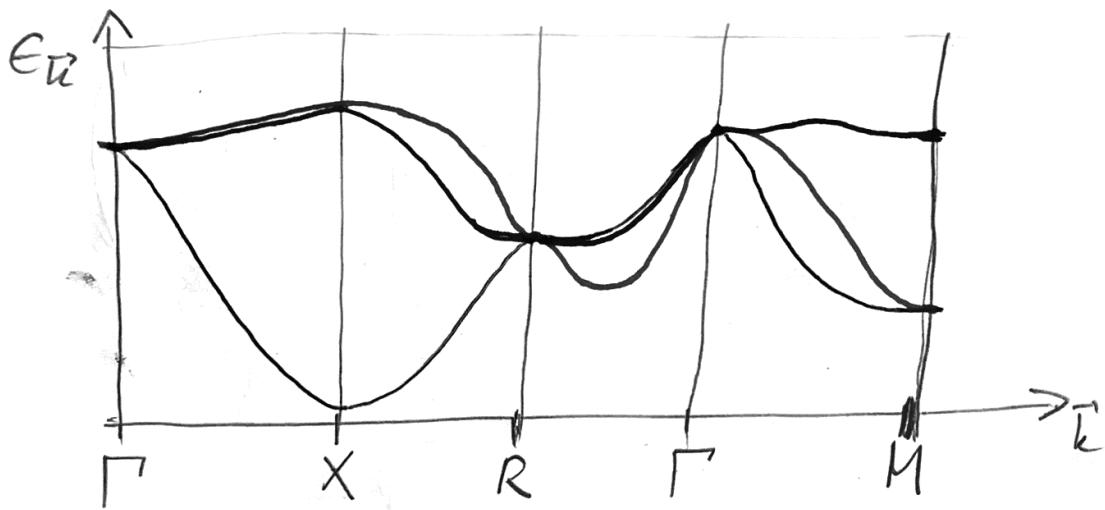
mit

$$E_x(\vec{k}) := E_p + \Delta E_p + 2t \cos(k_x a) - 2t' [\cos(k_y a) + \cos(k_z a)]$$

$$+ 4\tilde{t} \cos(k_x a) [\cos(k_y a) + \cos(k_z a)] - 4\tilde{t}' \cos(k_y a) \cos(k_z a)$$

und analog für E_y, E_z (zyklisch vertauschen).

Plot dieser Bandstruktur:



$$t' = 0.2t$$

$$\tilde{t} = 0.1t$$

$$\tilde{t}' = 0.05t$$

$$\tilde{t}'' = 0.15t$$

$$\text{check: } \frac{\Gamma - R}{2} \quad k_x a = k_y a = k_z a = \frac{\pi}{2}$$

$$\Rightarrow \cos = 0$$

$$\sin = 1$$

$$H = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & 1 \\ 1 & 1 & 0 \end{bmatrix}, (-4\tilde{t}'')$$

$$\text{Eigenwerte: } 2, -1, -1$$

→ ein negativer,
drei positive

$\vec{k} \cdot \vec{p}$ - Entwicklung um Γ ($k=0$):

$$\langle \hat{H}_{\text{kin}} \rangle = E_{\Gamma} + \begin{bmatrix} Ak_x^2 + B(k_y^2 + k_z^2) & Ck_xk_y & Ck_xk_z \\ Ck_xk_y & Ak_y^2 + B(k_x^2 + k_z^2) & Ck_yk_z \\ Ck_xk_z & Ck_yk_z & Ak_z^2 + B(k_x^2 + k_y^2) \end{bmatrix}$$

mit $E_{\Gamma} = E_p + \Delta E_p + 2t - 4t' + 4\tilde{t} - 4\tilde{t}'$

$$A = -a^2(t + 4\tilde{t})$$

$$B = a^2(t' - 2\tilde{t} + 2\tilde{t}')$$

$$C = -4\tilde{t}''.$$

\Rightarrow 3 Bänder mit anisotropen effektiven Massen.

3.4

Wannier-Funktionen

Alternativer Zugang zur Tight-binding-Methode: Wannier-Funktionen. Ein Problem der atomaren Orbitale war, dass diese nicht orthogonal zueinander sind.

$$(\langle 1 \rangle_{\vec{n}\vec{n}}, (2)) \neq 0$$

Daher definiert man Wannier-Funktionen als Fourier-Transformierte der Bloch-Funktionen:

$$\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} W(\vec{r} - \vec{R}), \quad W(\vec{r} - \vec{R}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{k}} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}} \Psi_{\vec{k}}(\vec{r})$$

wobei $W(\vec{r} - \vec{R})$ um \vec{R} zentriert (lokalisiert) ist.

Anmerkung: Wannier-Funktionen sind nicht eindeutig definiert da die Bloch-Funktionen eben Eichfreiheit eingebracht ("gauge freedom") haben:

$$\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) \rightarrow e^{iX(\vec{k})} \Psi_{\vec{k}}(\vec{r})$$

mit $X(\vec{k})$ beliebiger reeller Funktion. Insbesondere beeinflusst $X(\vec{k})$, wie sehr $W(\vec{r} - \vec{R})$ um \vec{R} lokalisiert ist.

Beispiel: Nichtentartetes Band ("s-Orbital").

Wannier-Funktionen erfüllen die Orthogonalitätsrelation

$$\int d^3r W^*(\vec{r} - \vec{R}') W(\vec{r} - \vec{R}) = \frac{1}{N} \sum_{\vec{k}, \vec{k}'} e^{i(\vec{k} \cdot \vec{R} - \vec{k}' \cdot \vec{R}')} \underbrace{\int d^3r \Psi_{\vec{k}'}^*(\vec{r}) \Psi_{\vec{k}}(\vec{r})}_{\delta_{\vec{k} \vec{k}'}} = \delta_{\vec{R} \vec{R}'}$$

Sei der Elektronen-Hamiltonian von der Form

$$H = -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V(\vec{r})$$

mit $V(\vec{r})$ periodisch. Dann kann man $E_{\vec{k}}$ schreiben als

$$\begin{aligned} E_{\vec{k}} &= \int d^3r \Psi_{\vec{k}}^*(\vec{r}) H \Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{N} \sum_{\vec{R}, \vec{R}'} e^{-i\vec{k} \cdot (\vec{R} - \vec{R}')} \int d^3r W^*(\vec{r} - \vec{R}') H W(\vec{r} - \vec{R}) \\ &= \sum_{\vec{R}} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}} \int d^3r W^*(\vec{r} - \vec{R}) H W(\vec{r}) \quad (\vec{R}' = 0 \text{ wegen Translationsinvarianz}) \end{aligned}$$

Def.: $\epsilon_0 := \int d^3r \, w^*(\vec{r}) H w(\vec{r})$

 $t(\vec{R}) := \int d^3r \, w^*(\vec{r} - \vec{R}) H w(\vec{r}) \quad \text{für } \vec{R} \neq 0$

$$\Rightarrow \boxed{\epsilon_{\vec{k}} = \epsilon_0 + \sum_{\vec{R}} t(\vec{R}) e^{-i\vec{k}\vec{R}}}$$

→ dieselbe Form wie in 3.2

Verallgemeinerung der Wannier-Funktionen auf mehrere Bänder:

$$\Psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R} \in \tilde{n}} e^{i\vec{k}\vec{R}} C_{n\tilde{n}}(\vec{k}) w_{\tilde{n}}(\vec{r} - \vec{R})$$

mit $\sum_{\vec{k}} C_{n\tilde{n}}(\vec{k}) C_{n'\tilde{n}'}(\vec{k}) = \delta_{nn'} \quad \forall \vec{k}$

Die Matrix $C(\vec{k})$ rotiert die Wannier-Funktion von der Bandbasis in die atomare Orbitalbasis.

$$\begin{aligned} \epsilon_{n\vec{k}} &= \int d^3r \, \Psi_{n\vec{k}}^*(\vec{r}) H \Psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) \\ &= \sum_{\vec{R}} \sum_{\tilde{n}\tilde{n}'} C_{n'\tilde{n}'}^*(\vec{k}) C_{n\tilde{n}}(\vec{k}) e^{-i\vec{k}\vec{R}} \int d^3r \times \\ &\quad \times w_{\tilde{n}'}^*(\vec{r} - \vec{R}) H w_{\tilde{n}}(\vec{r}) \\ &= \sum_{\vec{R}} \sum_{\tilde{n}\tilde{n}'} \underbrace{C_{n'\tilde{n}'}^*(\vec{k}) C_{n\tilde{n}}(\vec{k}) e^{-i\vec{k}\vec{R}}}_{\substack{\text{Orbitallbasis} \\ \rightarrow \text{Bandbasis}}} \underbrace{t_{\tilde{n}'\tilde{n}}(\vec{R})}_{\substack{\rightarrow \text{Fouriertransformierte} \\ \text{der Hiffmatrix}}}. \end{aligned}$$

3.5

Tight-binding-Modelle in zweiter Quantisierung

Erinnerung: Auf-/Absteigeroperatoren des harmonischen Oszillators

$$\hat{a}^+, \hat{a}$$

$$\hat{a} = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} \hat{x} + i \sqrt{\frac{1}{2m\omega\hbar}} \hat{p}$$

$$\hat{a}^+ = " - i "$$

Aus $[\hat{p}, \hat{x}] = -i\hbar$ folgt $[\hat{a}, \hat{a}^+] = 1$ und umgekehrt.

$$\hat{H} = \frac{1}{2m} \hat{p}^2 + \frac{1}{2} m\omega^2 \hat{x}^2 = \hbar\omega (\hat{a}^+ \hat{a} + \frac{1}{2})$$

Besetzungszahloperator $\hat{n} = \hat{a}^+ \hat{a} \Rightarrow \hat{H} = \hbar\omega (\hat{n} + \frac{1}{2})$

Grundzustand $|0\rangle$: $\hat{a}|0\rangle = 0 \leftarrow \text{zahl, nicht Zustand!}$
 ("Vakuum") $\hat{H}|0\rangle = \frac{\hbar\omega}{2}|0\rangle$

Anregungen $|n\rangle$: $\hat{a}^+|n\rangle = \sqrt{n+1}|n+1\rangle$
 $\hat{H}|n\rangle = \hbar\omega(n+\frac{1}{2})|n\rangle$

Erwartungswerte im kanonischen Ensemble: $\langle \hat{A} \rangle = \bar{Z}^{-1} \text{Tr} [\hat{A} e^{-\beta \hat{H}}]$

In besondere $\langle \hat{n} \rangle = \frac{1}{e^{\beta \hbar\omega} - 1}$ Bose-Einstein-Verteilung

$\Rightarrow \hat{a}^+, \hat{a}$ erzeugen/vernichten Bosonen

Wir werden jetzt fermionische Erzeuger / Vernichter einführen, die sich von den bosonischen folgendermaßen unterscheiden:

- 1) Konzeptioneller Unterschied: fermionische Operatoren basieren nicht auf \hat{x}, \hat{p} ! Sie "stehen für sich selbst".
- 2) Es ergibt sich, fermionische Erzeuger und Vernichter erzeugen, obwohl Elektronen ("Quasi-Elektronen") im Festkörper nicht erzeugt oder vernichtet werden. Den praktischen Nutzen werden wir noch sehen.
- 3) technische Unterschiede: Fermionen haben Flavors (Spins, Orbitale / Ränder) und erfüllen Antikommutator-relation.

Definition:

\hat{C}_{js}^+ erzeugt Elektron mit Spin s am Gitterplatz \vec{R}_j
 \hat{C}_{js} vernichtet —

in den zugehörigen Wannier-Zuständen.

Antikommutatoren: $\{\hat{C}_{js}, \hat{C}_{j's'}^+\} = \delta_{jj'}, \delta_{ss'}$

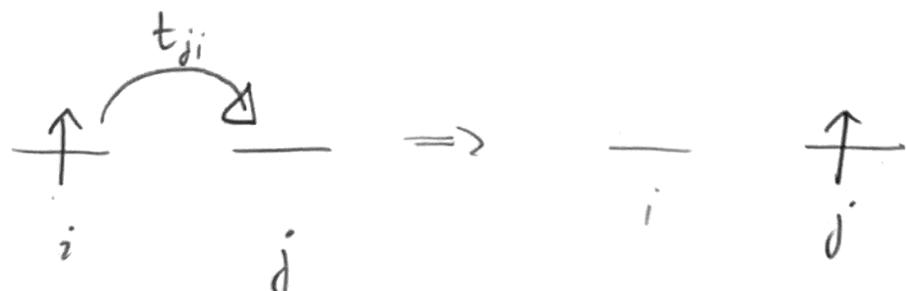
$$\{\hat{C}_{js}, \hat{C}_{j's'}\} = 0 = \{\hat{C}_{j's'}, \hat{C}_{j's'}^+\}$$

Nur führen den Hamiltonian \hat{H} ein:

$$\hat{H} = \sum_{js} \epsilon_0 \hat{c}_{js}^\dagger \hat{c}_{js} + \sum_{ij} t_{ij} \hat{c}_{is}^\dagger \hat{c}_{js}$$

mit reellen $t_{ij} = t_{ji}$.

t_{ij} = Hoppingmatrixelemente



Definiere Erzeuger / Vernichter für Block-Elektronen $\hat{a}_{ks}^\dagger, \hat{a}_{ks}$:

$$\hat{c}_{js}^\dagger = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k e^{-i \vec{k} \cdot \vec{R}_j} \hat{a}_{ks}^\dagger \quad \text{anderes Vorzeichen,}$$

$$\hat{c}_{js} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k e^{+i \vec{k} \cdot \vec{R}_j} \hat{a}_{ks} \quad \text{damit } \hat{a}^\dagger \text{ und } \hat{a} \text{ hermitesch konjugiert sind.}$$

$$\Rightarrow \hat{H} = \sum_{\vec{k} \vec{k}' s} \left\{ \frac{1}{N} \sum_j \epsilon_0 e^{i(\vec{k} - \vec{k}') \vec{R}_j} + \frac{1}{N} \sum_{ij} t_{ij} e^{i(\vec{k} \vec{R}_j - \vec{k}' \vec{R}_i)} \right\} \hat{a}_{\vec{k}' s}^\dagger \hat{a}_{\vec{k}' s}$$

$$= \sum_{\vec{k} s} \epsilon_{\vec{k}} \underbrace{\hat{a}_{\vec{k} s}^\dagger \hat{a}_{\vec{k} s}}_{=: \hat{n}_{\vec{k} s} = \text{Besetzungszahloperator für Elektronen.}}$$

dieselbe wie

in right-binding

3.6 Bandfüllung und Materialeigenschaften

Für nicht wechselwirkende Band-Elektronen können wir jetzt jeden thermischen Zustand mit Hilfe der Fermi-Dirac-Statistik bestimmen.

(Erinnerung: Elektronengas in der statistischen Physik.)

Das dafür entscheidende Pauli-Prinzip ist in der zweiten Quantisierung automatisch enthalten:

Teilchenzahldarstellung: Wir berechnen für Bandzustände $|n, \vec{k}, s\rangle$ = Elektron im Band n bei Quasi-Impuls \vec{k} mit Spin s

das Vakuum als $|0\rangle_{n\vec{k}s}$ und den Zustand mit einem Elektron als $|1\rangle_{n\vec{k}s}$. Insbesondere gilt:

$$\hat{c}_{n\vec{k}s}^+ |0\rangle_{n\vec{k}s} = |1\rangle_{n\vec{k}s}$$

$$\hat{c}_{n\vec{k}s}^- |1\rangle_{n\vec{k}s} = |0\rangle_{n\vec{k}s}$$

Ab hier erstmal ohne Indizes:

$$\hat{c}^+ \hat{c}^- |1\rangle = \hat{n} |1\rangle = 1 |1\rangle$$

$$\hat{c}^+ \hat{c}^- |0\rangle = \hat{n} |0\rangle = 0 |0\rangle = 0$$

$$\hat{c}^+ \hat{c}^+ |0\rangle = \hat{c}^+ |1\rangle = |2\rangle ?!$$

Achtung: $\hat{c}^+ \hat{c}^+ \equiv 0$ wegen Antikommutator $\{\hat{c}^+, \hat{c}^+\} = 0$
 \Rightarrow Pauli-Prinzip!

$$= 2 \hat{c}^+ \hat{c}^+$$

Elektronenzahl und Bandfüllung

1D tight-binding Kette (Ring):



N Plätze, $N = \text{gerade}$, periodische Randbedingungen

$$\hat{H} = -t \sum_{j=1}^N \sum_{s=\uparrow,\downarrow} \left[c_{j+1,s}^\dagger c_{js} + c_{js}^\dagger c_{j+1,s} \right]$$

$c = \hat{c}$ etc.

$$\text{mit } j+N = j.$$

\Rightarrow Diagonalisierung durch Fouriertransformation

$$\hat{c}_{js} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k \hat{a}_{ks} e^{ikR_j}$$

$$\Rightarrow \boxed{\hat{H} = \sum_{ks} \epsilon_k \hat{a}_{ks}^\dagger \hat{a}_{ks}, \quad \epsilon_k = -2t \cos(ka)}$$

Aus $e^{ikR_j} \stackrel{!}{=} e^{ik(R_j+L)}$ mit $L = Na = \text{Länge des Rings}$

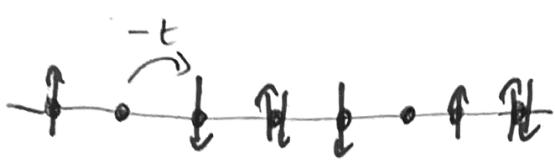
$$\text{folgt } Lk = LNak \stackrel{!}{=} 2\pi n \Rightarrow k = \frac{2\pi}{L} n = \frac{2\pi}{a} \frac{n}{N},$$

mit Quasi-Impuls $k \in [-\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a})$ und $n \in \mathbb{Z}$.

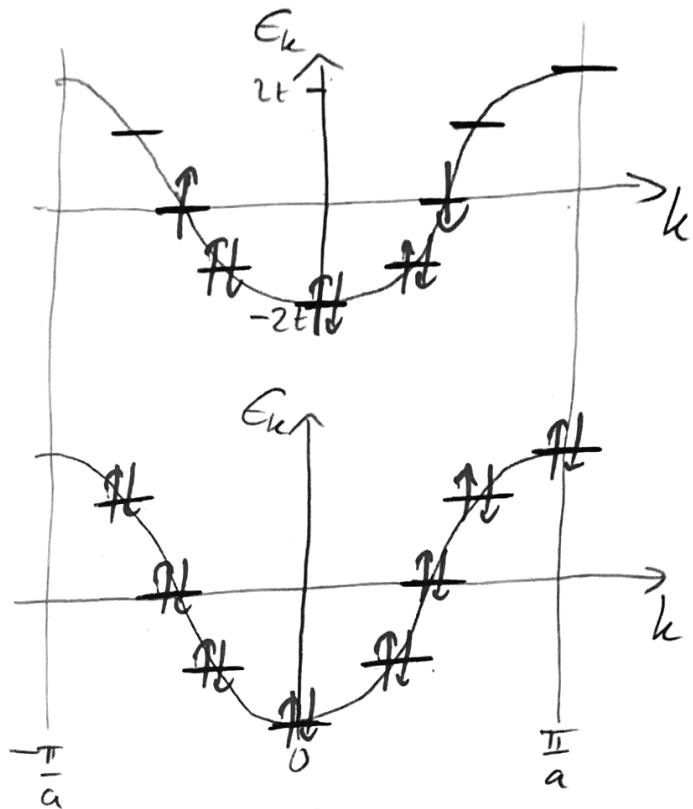
Ein Elektron kann $2N$ Zustände einnehmen (2 Spins \times N Plätze).

$$\Rightarrow n + \frac{N}{2} = 1, 2, \dots, N-1, N.$$

halbgefülltes Band



komplett gefülltes Band



Generell können wir bei $T=0\text{ K}$ den Grundzustand nichtwechselwirkender Elektronensysteme schreiben als

$$|\Psi_{gs}\rangle = \prod_{k, E_k \leq E_F} \prod_{s=\uparrow, \downarrow} c_{ks}^+ |\phi\rangle$$

wobei E_F = Fermi-Energie

$|\phi\rangle$ = leeres Band.

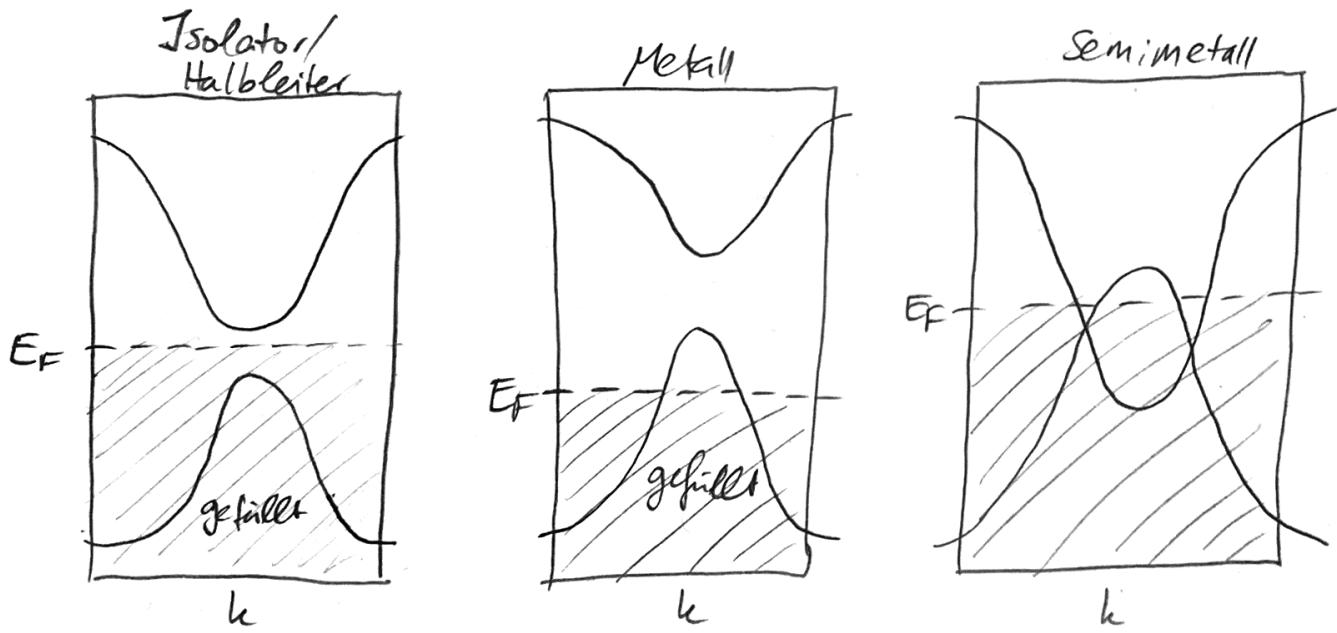
In der Praxis ergibt sich E_F aus der Elektronendichte

$$n_e = \frac{N_e}{N} = \frac{\# \text{ Elektronen}}{\# \text{ Gitterplätze}}, \text{ das heißt aus der}$$

höchsten besetzten Energie, wenn man die Zustände sortiert von niedrigster bis höchster Energie nacheinander aufzählt.

Metalle, Halbleiter, Isolatoren

Wenn man die Bandstruktur kennt und die Anzahl der Elektronen, kann man daraus die wesentlichen elektronischen Eigenschaften direkt ablesen.



↓

Band-Isolator

= komplett gefüllte leere Bänder

Wichtige Unterscheidung:

Mott-Isolator, der sogar

bei teilweise gefülltem

Band isolierend ist;

Grund: starke Coulomb

Abstößung zwischen Elektronen

→ Hubbard-Modell

↑

Metall

= teilweise gefülltes Band

Semimettall

= teilweise gefüllte Bänder, die bei

E_F überlappen

Die elektronische Struktur ist auch wichtig für die kohäsiven Kräfte, die einen Kristall stabilisieren.

Es gibt dabei vier Hauptklassen von Kristallen:

(1) Molekülkristalle: - aus Atomen/Molekülen mit vollen Elektronenschalen, z.B. He, Ne, die unter Druck fest werden
→ van-der-Waals-Kräfte generieren die Bindungen

(2) Ionenkristalle: - aus A und B Atomen:
A hat kleine Ionisierungsenergie
B hat große Elektronenaffinität
→ e^- -Transfer von A nach B



→ Energiegewinn aus Coulomb-WW,
der Energiedosten aus Ladungs-
transfer aufwiegeln kann

→ z.B. NaCl (Kochsalz)

(3) kovalent gebundene Kristalle: - chemische Bindungen wie bei H_2 durch großen Überlapp der orbitalen Wellenfunktionen
→ z.B. Isolatoren wie Diamant-C,
Halbleiter wie GaAs, Si
→ hier sind Elektronen in den kovalenten Bindungen lokalisiert

- (4) metallische Bindungen: - delokalisierte Elektronen
 → z.B. Li, Na, K (Alkalimetalle)
 → es gibt auch Mischformen aus (1Ku)(3)
 und (4), z.B. Edelmetalle (Au, Pt)

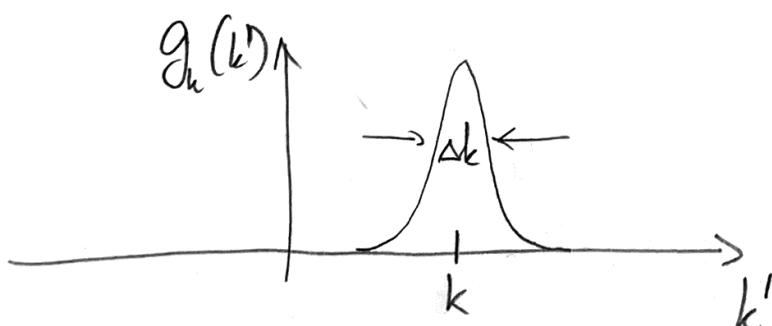
4. Semiklassische Dynamik von Elektronen

In der Quantenmechanik zeigt das Ehrenfest-Theorem, dass der Erwartungswert von Orts- / Impulsoperatoren ähnliche Gleichungen erfüllen wie die Bewegungsgleichungen in der Newtonschen Mechanik. Eine analoge Formulierung existiert für Elektronen im periodischen Potential.

Annahme: Wir schüren ein Wellenpaket

$$\psi_R(\vec{r}, t) = \sum_{\vec{k}'} g_{\vec{k}'}(\vec{k}') e^{i(\vec{k}' \cdot \vec{r} - E_{\vec{k}'} t)}$$

mit $g_{\vec{k}'}(\vec{k}')$ einer Funktion, die um \vec{k}' im Impulsraum zentriert ist und eine Breite Δk hat.



Dabei ist $\vec{R}_n(\vec{k}) := i \langle \vec{\nabla}_{\vec{k}} u_n(\vec{k}) | \times | \vec{\nabla}_{\vec{k}} u_n(\vec{k}) \rangle$ die Berry-Krümmung des n-ten Bands, wobei $u_n(\vec{k})$ der periodische Anteil der Bloch-Wellenfunktion ist. Der Beitrag $-\frac{e}{\hbar} \vec{E}(\vec{r}, t) \times \vec{R}_n(\vec{k})$ wird als anomale Geschwindigkeit bezeichnet; z.B. nach Karplus & Luttinger (1954). Da diese Geschwindigkeit senkrecht zum \vec{E} -Feld ist, ergibt sich daraus ein anomaler Hall-Effekt (Hall-Effekt ohne äußeres Magnetfeld).

→ Hinweis auf wichtiges modernes Forschungsgebiet:
topologische Materialien, in denen die Berry-Krümmung und allgemeiner die Quantengeometrie von Wellenfunktionen eine zentrale Rolle spielen.

Zurück zur semiklassischen Dynamik. Weitere Annahmen:

- Band-Index n ist erhalten
- Beschränkung des Wellenvektors \vec{k} auf erste Brillouin-Zone, d.h. \vec{k} und $\vec{k} + \vec{G}$ sind "dieselbe Quasimomentanimpuls".
- thermodynamisches GfW: $n_F(E_n(\vec{k})) = \frac{1}{e^{(E_n(\vec{k}) - \mu)/k_B T} + 1}$

Dabei sollte $\Delta k \ll \frac{2\pi}{a} = \text{Größe der Brillouinzone sein}$, so dass das Wellenpaket sich über viele Einheitszellen im Realraum erstreckt. Grund: Heisenberg-Umläufersrelation $\Delta k \Delta x > 1 \Rightarrow \Delta x \gg \frac{a}{2\pi}$
 \Rightarrow Quasiimpuls k des Wellenpakets bleibt wohldefiniert. Außerdem sollten die angelegten \vec{E} - und \vec{B} -Felder nicht zu stark sein, um Übergänge zwischen Bändern zu vermeiden.

4.1

Semiklassische Bewegungsgleichungen

$$(1) \quad \dot{\vec{r}} = \vec{V}_n(\vec{k}) = \frac{\partial E_n \vec{e}}{\partial \hbar \vec{k}} - \frac{e}{\hbar} \vec{E} \times \vec{\Omega}_n(\vec{k}) \quad (*)$$

$$(2) \quad \hbar \dot{\vec{k}} = -e \vec{E}(\vec{r}, t) - \frac{e}{c} \vec{V}_n(\vec{k}) \times \vec{H}(\vec{r}, t)$$

Angabe hier ohne Herleitung.

Anmerkung: in vielen Textbüchern (z.B. Ashcroft/Mermin) fehlt der rot markierte Term $(*)$. Diesen findet man z.B. in Xiao et al., "Berry Phase Effects on Electronic Properties", Rev. Mod. Phys. 82, 1959 (2010).

Wichtig zum Verständnis: die rechte Seite von Gl. (2) ist nicht die komplexe Kraft, die auf ein Elektron wirkt. Die Kräfte des periodischen Gitterpotentials sind implizit in der Bandstruktur $E_n(\vec{k})$ enthalten!

4.2) Bloch-Oszillationen

Periodizität des Bands \Rightarrow seltsames Verhalten unter dc elektrischem Feld.

Beispiel: 1D Kette mit $E_k = -2t \cos(ka)$

$$\hbar \dot{k} = -e E$$

$$\Rightarrow k(t) = -\frac{eEt}{\hbar}$$

$$\Rightarrow \dot{x}(t) = -\frac{2a}{\hbar} \sin\left(\frac{eEat}{\hbar}\right)$$

$$\Rightarrow x(t) = \frac{2\pi}{eE} \cos\left(\frac{eEat}{\hbar}\right)$$

$\longrightarrow E$

~~2π~~

\Rightarrow "Bloch-Oszillationen"

$x(t)$ oszilliert

\Rightarrow tatsächlich beobachtet, aber nur unter sehr reinen Bedingungen; der Effekt wird schnell durch Dämpfung/Streuung zerstört.

4.3 Stromdichten

Ein homogener stationärer stromtragender Zustand kann durch die Impulsverteilung $n(\vec{k})$ beschrieben werden.

$$\vec{j} = -2e \int_{BZ} \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \vec{v}(\vec{k}) n(\vec{k}) \xrightarrow{\text{Annahme: Berrykrümmung=0}} -2e \int_{BZ} \frac{d^3k}{(2\pi)^3} n(\vec{k}) \frac{\partial E(\vec{k})}{\partial \vec{k}}$$

Für leeres, gefülltes oder symmetrisch gefülltes Band ist $\vec{j} = 0$, da sich Ströme in verschiedene Richtungen gegenseitig wegheben.

Lochbild:

$$\begin{aligned} \vec{j} &= -2e \int_{BZ} \frac{d^3k}{(2\pi)^3} n(\vec{k}) \vec{v}(\vec{k}) \\ &= -2e \left[\int_{BZ} \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \vec{v}(\vec{k}) - \int_{BZ} \frac{d^3k}{(2\pi)^3} [1-n(\vec{k})] \vec{v}(\vec{k}) \right] \\ &= +2e \int_{BZ} \frac{d^3k}{(2\pi)^3} [1-n(\vec{k})] \vec{v}(\vec{k}) \end{aligned}$$

\Rightarrow äquivalentes Bild eines Löcherstroms. In der Praxis ist es meistens günstiger, das Lochbild zu verwenden, wenn ein Band fast voll ist (viele Elektronen, wenige Löcher).