10 Unabhängige Elektronen

10.a Freies Elektronen-Gas

Als einfachste beschreibung von Elektronen im Festkörper nimmt man an, dass die Elektronen frei sind, das heißt die Wechselwirkung mit den Ionen und anderen Elektronen nur einen konstanten ortsunabhängigen Beitrag liefern.

Dann gilt für die Wellenfunktionen der Einteilchenzustände

$$H\psi(\mathbf{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m}\triangle\psi(\mathbf{r}) = \epsilon\psi(\mathbf{r}). \tag{10.1}$$

Nehmen wir an, das System befinde sich in einem Quader mit den Seitenlängen L_1, L_2 und L_3 und periodischen Randbedingungen $\psi(\mathbf{r} + \mathbf{e}_i L_i) = \psi(\mathbf{r})$, so kann man die Einteilchenzustände als ebene Wellen

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V_\mathrm{P}}}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \tag{10.2}$$

mit dem Peridizitäts-Volumen $V_\mathrm{P} = L_1 L_2 L_3$ schreiben. Dabei ist $k_i = \frac{2\pi m_i}{L_i}$ mit ganzen m_i. Die Einteilchen-Energie beträgt

$$\epsilon(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2}{2m}k^2. \tag{10.3}$$

Die Dichte der $\mathbf{k}$-Vektoren ist wie in (4.26) gegeben durch

$$\frac{1}{\Delta k_1 \Delta k_2 \Delta k_3} = \frac{L_1 L_2 L_3}{(2\pi)^3} = \frac{V_\mathrm{P}}{(2\pi)^3}. \tag{10.4}$$

Im Grundzustand sind alle Zustände bis zur Energie ϵ_F, der Fermi-Energie besetzt. Diese Zustände erfüllen

$$\frac{\hbar^2}{2m}k^2 < \epsilon_\mathrm{F} = \frac{\hbar^2}{2m}k_\mathrm{F} \tag{10.5}$$

Sie liegen im $\mathbf{k}$-Raum in einer Kugel vom Radius k_F, der Fermikugel. Man bezeichnet $\hbar k_\mathrm{F}$ als den Fermi-Impuls und die Geschwindigkeit der Elektronen auf der Fermi-Kugel als die Fermi-Geschwindigkeit. Man findet den Zusammenhang zwischen Elektronendichte und Fermi-Energie

$$n = \frac{N}{V_\mathrm{P}} = \frac{1}{V_\mathrm{P}}\sum_{k<k_\mathrm{F}} 2 = \frac{1}{8\pi^3}\int_{k<k_\mathrm{F}} \mathrm{d}^3k \cdot 2 = \frac{1}{8\pi^3}\frac{4\pi}{3}k_\mathrm{F}^3 \cdot 2 = \frac{k_\mathrm{F}^3}{3\pi^2}. \tag{10.6}$$

Der Faktor 2 wurde wegen der beiden Spin-Einstellungen eingeführt. Die Fermi-Energie lässt sich damit

$$\epsilon_\mathrm{F} = \frac{\hbar^2}{2m}(3\pi^2 n)^{2/3} \tag{10.7}$$

schreiben.

10.b Fermi-Statistik

Im Rahmen eines kanonischen Ensembles der Temperatur T ist die Wahrscheinlichkeit, einen N-Teilchenzustand j der Energie E_j anzutreffen,

$$\rho_j = \mathrm{e}^{-E_j/(k_\mathrm{B}T)}/Z, \tag{10.8}$$

wobei

$$Z = \sum_i \mathrm{e}^{-E_i/(k_\mathrm{B}T)} = \mathrm{e}^{-F/(k_\mathrm{B}T)} \tag{10.9}$$

die Zustandssumme, F die freie Energie und k_B die Boltzmann-Konstante ist.

Die Bedingung einer festen Teilchenzahl N ist für praktische Rechnungen häufig unzweckmäßig. Stattdessen betrachtet man ein großkanonisches Ensemble mit variabler Teilchenzahl, wobei man ein chemisches Potential μ einführen muss, das die mittlere Anzahl der Teilchen festlegt. Dann ist die Wahrscheinlichkeit den Zustand j mit N_j Teilchen und Energie E_j anzutreffen,

$$\rho_j = \mathrm{e}^{-(E_j-\mu N_j)/(k_\mathrm{B}T)}/Y \tag{10.10}$$

mit der großkanonischen Zustandssumme

$$Y = \sum_i \mathrm{e}^{-(E_i-\mu N_j)/(k_\mathrm{B}T)} = \mathrm{e}^{-\Omega/(k_\mathrm{B}T)} \tag{10.11}$$

mit dem großkanonischen Potential Ω. Nun können alle Einteilchen-Zustände unabhängig voneinander besetzt werden. Die Wahrscheinlichkeit f_i, dass der Einteilchenzustand i besetzt ist im Verhältnis dazu, dass er nicht besetzt ist, ist durch den Boltzmann-Faktor gegeben,

$$\frac{f_i}{1-f_i} = \mathrm{e}^{-(\epsilon_i-\mu)/(k_\mathrm{B}T)}, \tag{10.12}$$

woraus die Fermi-Funktion

$$f_i = f_T(\epsilon_i-\mu) = \frac{1}{\mathrm{e}^{(\epsilon_i-\mu)/(k_\mathrm{B}T)}+1} \tag{10.13}$$

folgt. Damit lässt sich die mittlere Teilchenzahl N, die mittlere Energie E und die Entropie S ausdrücken

$$N = \sum_i f_i, \tag{10.14}$$

$$E = \sum_i \epsilon_i f_i, \tag{10.15}$$

$$S = -k_\mathrm{B}\sum_i (f_i \ln f_i + (1-f_i)\ln(1-f_i)). \tag{10.16}$$

10.c Zustandsdichte, spez. Wärme und chemisches Potential

Im Rahmen des Einteilchen-Bildes führt man die Zustandsdichte $D(\epsilon)$ für die Elektronen ein. Sie gibt die Anzahl von Ein-Elektron-Zuständen pro Volumen und Energie-Interval an. Mit dieser Zustandsdichte erhält man für den Grundzustand

$$n = \int^{\epsilon_\mathrm{F}} D(\epsilon)d\epsilon. \tag{10.17}$$

Für freie Elektronen hatten wir

$$n = \frac{k_\mathrm{F}^3}{3\pi^2} = \frac{1}{3\pi^2}\left(\frac{2m\epsilon_\mathrm{F}}{\hbar^2}\right)^{3/2}. \tag{10.18}$$

Daraus folgt dann

$$D(\epsilon) = \frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}\epsilon} = \frac{(2m)^{3/2}\epsilon^{1/2}}{2\pi^2\hbar^3}\theta(\epsilon), \tag{10.19}$$

wobei wir die Stufenfunktion θ hinzugefügt haben, da es nur für positive ϵ Zustände gibt.

Wir wollen nun unter der Annahme, dass das Einteilchenbild eine gute Näherung darstellt, die Zustandsdichte aber eine allgemeine Form haben kann, das chemische Potential und die spezifische Wärme des Systems betrachten. Dabei sind Summen über Funktionen, die von ϵ abhängen, auszuwerten,

$$\frac{1}{V_\mathrm{P}}\sum_i g(\epsilon_i) = \int D(\epsilon)g(\epsilon)\mathrm{d}\epsilon \tag{10.20}$$

und zwar

$$n = \frac{N}{V_\mathrm{P}} = \int D(\epsilon)f(\epsilon-\mu)\mathrm{d}\epsilon, \tag{10.21}$$

$$\frac{E}{V_\mathrm{P}} = \int D(\epsilon)\epsilon f(\epsilon-\mu)\mathrm{d}\epsilon \tag{10.22}$$

Die Auswertung dieser Integrale erfolgt nach dem Verfahren von Sommerfeld, wobei angenommen wird, dass sich die Zustandsdichte in der Umgebung der Fermikante in einem Bereich der Größe $k_\mathrm{B}T$ nur langsam verändert. Es sei

$$G(\mu) = \int g(\epsilon) f(\epsilon-\mu)\mathrm{d}\epsilon = \int^{\mu} g(\epsilon)\mathrm{d}\epsilon + \int g(\epsilon)(f_T(\epsilon-\mu) - f_0(\epsilon-\mu))\mathrm{d}\epsilon. \tag{10.23}$$

Das zweite Integral gibt nur für $\epsilon \approx \mu$ einen wesentlichen Beitrag, da $f_T(\epsilon-\mu) - f_0(\epsilon-\mu)$ für $|\epsilon-\mu| \gg k_\mathrm{B}T$ sehr klein wird. Man entwickelt daher

$$g(\epsilon) = g(\mu) + (\epsilon-\mu)g'(\mu) + ... \tag{10.24}$$

Berücksichtigt man noch, dass

$$f_T(x) + f_T(-x) = \frac{1}{\mathrm{e}^{x/(k_\mathrm{B}T)}+1} + \frac{1}{\mathrm{e}^{-x/(k_\mathrm{B}T)}+1} = 1, \tag{10.25}$$

woraus folgt, dass $f_T(x) - f_0(x)$ eine ungerade Funktion von x ist, dann reduziert sich $G(\mu)$ auf

$$G(\mu) = \int^{\mu} g(\epsilon)\mathrm{d}\epsilon + 2g'(\mu)\int_0^{\infty} x f_T(x)\mathrm{d}x. \tag{10.26}$$

Substituiert man unter dem Integral $x = k_\mathrm{B}Ty$, so folgt

$$\int_0^{\infty} x f_T(x)\mathrm{d}x = \int_0^{\infty} \frac{x\mathrm{d}x}{\mathrm{e}^{x/(k_\mathrm{B}T)}+1} = (k_\mathrm{B}T)^2 \int_0^{\infty} \frac{y\mathrm{d}y}{\mathrm{e}^{y}+1} = (k_\mathrm{B}T)^2\frac{\pi^2}{12} \tag{10.27}$$

und damit

$$G(\mu) = \int^{\mu} g(\epsilon)\mathrm{d}\epsilon + \frac{\pi^2}{6}(k_\mathrm{B}T)^2 g'(\mu) + \frac{7\pi^4}{360}(k_\mathrm{B}T)^4 g'''(\mu) + ..., \tag{10.28}$$

wobei wir den nächsten nicht verschwindenden Term noch mitgenommen haben. Dies ist die Sommerfeld-Entwicklung.

Wir werten damit nun die Teilchendichte aus

$$n = \int^{\mu} D(\epsilon)\mathrm{d}\epsilon + \frac{\pi^2}{6}(k_\mathrm{B}T)^2 D'(\mu) = \int^{\epsilon_\mathrm{F}} D(\epsilon)\mathrm{d}\epsilon + (\mu-\epsilon_\mathrm{F})D(\epsilon) + \frac{\pi^2}{6}(k_\mathrm{B}T)^2 D'(\epsilon_\mathrm{F}). \tag{10.29}$$

Dabei wurde mehrfach μ durch ϵ_F ersetzt, wo der Fehler in höherer Ordnung als $(k_\mathrm{B}T)^2$ ist. Da die Dichte der Elektronen erhalten bleibt (jedenfalls für konstantes Volumen) und der erste Term nach dem letzten Gleichheitszeichen bereits die Teilchendichte ist, gilt

$$(\mu-\epsilon_\mathrm{F})D(\epsilon_\mathrm{F}) + \frac{\pi^2}{6}(k_\mathrm{B}T)^2 D'(\epsilon_\mathrm{F}) = 0. \tag{10.30}$$

Dies führt auf eine Verschiebung des chemischen Potentials

$$\mu = \epsilon_\mathrm{F} - \frac{\pi^2}{6}(k_\mathrm{B}T)^2\frac{D'(\epsilon_\mathrm{F})}{D(\epsilon_\mathrm{F})} + O(T^4). \tag{10.31}$$

Für die Energie erhalten wir schließlich

$$\begin{aligned}\frac{E}{V_\mathrm{P}} &= \int^{\mu} \epsilon D(\epsilon)\mathrm{d}\epsilon + \frac{\pi^2}{6}(k_\mathrm{B}T)^2(\mu D(\mu))' \\ &= \int^{\epsilon_\mathrm{F}} \epsilon D(\epsilon)\mathrm{d}\epsilon + \underbrace{(\mu-\epsilon_\mathrm{F})\epsilon_\mathrm{F}D(\epsilon_\mathrm{F}) + \frac{\pi^2}{6}(k_\mathrm{B}T)^2\epsilon_\mathrm{F}D'(\epsilon_\mathrm{F})} + \frac{\pi^2}{6}(k_\mathrm{B}T)^2 D(\epsilon_\mathrm{F}) \qquad (10.32)\end{aligned}$$

Wegen (10.30) hebt sich der unterklammerte Beitrag weg. Daraus folgt dann

$$\frac{E(T)}{V_\mathrm{P}} = \frac{E(0)}{V_\mathrm{P}} + \frac{\pi^2}{6}(k_\mathrm{B}T)^2 D(\epsilon_\mathrm{F}). \tag{10.33}$$

In die Änderung der Energie geht also die Zustandsdichte der Elektronen an der Fermikante ein. Nur die Elektronen mit Energien von etwa $\epsilon - \epsilon_{\rm F} = O(k_{\rm B}T)$ können thermisch angeregt werden und gewinnen jeweils etwa die Energie $k_{\rm B}T$. Aus diesem Ergebnis erhalten wir die spezifische Wärme der Elektronen pro Volumen

$$c_{\rm V} = \frac{1}{V_{\rm P}}(\frac{{\rm d}E}{{\rm d}T})_V = \frac{\pi^2}{3}k_{\rm B}^2 T D(\epsilon_{\rm F}), \tag{10.34}$$

die linear mit der Temperatur anwächst.

11 Elektronen im periodischen Potential

11.a Bloch-Theorem, Bänder

Um die Elektronen im Festkörper zu beschreiben, geht man aus von einem effektiven Potential, das die Ionen und die anderen Elektronen auf ein Elektron ausüben. In einem periodischen Gitter wird dies ein periodisches Potential sein,

$$V(\mathbf{r}+\mathbf{R}) = V(\mathbf{r}), \tag{11.1}$$

wobei $\mathbf{R}$ ein beliebiger Gittervektor unseres Kristalls ist. Wir führen nun einen Translations-Operator $T_{\mathbf{R}}$ ein,

$$T_{\mathbf{R}}\psi(\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r}+\mathbf{R}). \tag{11.2}$$

Es gilt dann

$$T_{\mathbf{R}}V(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r}+\mathbf{R})\psi(\mathbf{r}+\mathbf{R}) = V(\mathbf{r}+\mathbf{R})T_{\mathbf{R}}\psi(\mathbf{r}). \tag{11.3}$$

Da dies für eine beliebige Wellenfunktion ψ gilt, folgt als Wirkung des Translations-Operators

$$T_{\mathbf{R}}V(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r}+\mathbf{R})T_{\mathbf{R}}. \tag{11.4}$$

Die explizite Darstellung für den Translations-Operator lautet

$$\begin{aligned}
T_{\mathbf{R}} &= \mathrm{e}^{\mathbf{R}\cdot\nabla} = 1 + \mathbf{R}\cdot\nabla + \frac{1}{2}(\mathbf{R}\cdot\nabla)^2 + ... && (11.5)\\
\mathrm{e}^{\mathbf{R}\cdot\nabla} &= \mathrm{e}^{R_x\partial_x}\mathrm{e}^{R_y\partial_y}\mathrm{e}^{R_z\partial_z} && (11.6)\\
\mathrm{e}^{\mathbf{R}\cdot\nabla}\psi(\mathbf{r}) &= \psi(\mathbf{r}) + R_\alpha\partial_\alpha\psi(\mathbf{r}) + \frac{1}{2}R_\alpha R_\beta\partial_\alpha\partial_\beta\psi(\mathbf{r}) + ..., && (11.7)
\end{aligned}$$

wobei dieser Ausdruck gerade die Taylor-Entwicklung darstellt. Wir beobachten aus dieser Darstellung weiterhin, dass

$$T_{\mathbf{R}}\nabla = \nabla T_{\mathbf{R}}, \text{ also } [T_{\mathbf{R}}, \mathbf{p}] = 0. \tag{11.8}$$

Für einen gitterperiodischen Hamilton-Operator

$$H = \frac{p^2}{2m} + V(\mathbf{r}), \quad V(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r}+\mathbf{R}_n) \tag{11.9}$$

gilt also

$$[T_{\mathbf{R}_n}, H] = 0. \tag{11.10}$$

Nun ist $T_{\mathbf{R}_n}T_{\mathbf{R}_m} = T_{\mathbf{R}_n+\mathbf{R}_m} = T_{\mathbf{R}_m}T_{\mathbf{R}_n}$, das heißt $T_{\mathbf{R}_n} = (T_{\mathbf{a}_1})^{n_1}(T_{\mathbf{a}_2})^{n_2}(T_{\mathbf{a}_3})^{n_3}$ und $T^\dagger_{\mathbf{R}} = \mathrm{e}^{\mathbf{R}\cdot\nabla^\dagger} = \mathrm{e}^{-\mathbf{R}\cdot\nabla} = T_{-\mathbf{R}}$, also $T^\dagger_{\mathbf{R}}T_{\mathbf{R}} = T_0 = 1$. Der Translationsoperator ist also ein unitärer Operator. Zu unitären Operatoren gibt es genauso wie zu hermiteschen Operatoren einen Satz orthogonaler Eigenfunktionen. (Man sieht das folgendermaßen: Da $T^\dagger T = TT^\dagger = 1$, kommutiert T mit $T^\dagger$ und damit auch $T+T^\dagger$ mit $i(T-T^\dagger)$. Da letztere hermitesch sind, haben sie gemeinsame orthogonale Eigenfunktionen. Allerdings sind die Eigenwerte von T in der Regel nicht reell. Sie sind aber betragsmäßig gleich 1. Ist nämlich der Eigenwert zu $T+T^\dagger$ gleich $2a$ und zu $i(T-T^\dagger)$ gleich $2b$, wobei a und b reell sind, so ist der zu T $(a-\mathrm{i}b)$ und der zu $T^\dagger$ $(a+\mathrm{i}b)$. Da aber $TT^\dagger = 1$, folgt $(a-\mathrm{i}b)(a+\mathrm{i}b) = a^2+b^2 = 1$).

Daher haben H, T_{a_1}, T_{a_2} und T_{a_3} gemeinsame orthogonale Eigenfunktionen mit Eigenwerten ψ,

$$H\psi = \epsilon\psi, \quad T_{\mathbf{a}_i}\psi = c_i\psi, \quad T_{\mathbf{R}_n}\psi = c_1^{n_1}c_2^{n_2}c_3^{n_3}\psi \tag{11.11}$$

Wir wollen nun die Eigenwerte c_j in der Form $c_i = \mathrm{e}^{\mathrm{i}\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_i}$ ausdrücken, dann gilt nämlich

$$T_{\mathbf{R}_n}\psi(\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r}+\mathbf{R}_n) = \mathrm{e}^{\mathrm{i}\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_n}\psi(\mathbf{r}), \tag{11.12}$$

das heißt die Eigenfunktionen von H lassen sich in der Form

$$\psi(\mathbf{r}) = \mathrm{e}^{\mathrm{i}\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \tag{11.13}$$

schreiben, wobei $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}+\mathbf{R}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ gitterperiodisch ist (Blochsches Theorem).

Wir betrachten noch die Bestimmung des Wellenvektors $\mathbf{k}$ aus $c_i = \mathrm{e}^{\mathrm{i}\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_i}$. Es folgt

$$\frac{\ln c_i}{\mathrm{i}} + 2\pi m_i = \mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_i. \tag{11.14}$$

Dieses Gleichungssystem haben wir schon in 3.18 kennengelernt. Die Lösung ist

$$\mathbf{k} = \sum_j (m_j + \frac{\ln c_j}{2\pi\mathrm{i}})\mathbf{b}_j. \tag{11.15}$$

Der Wellenvektor ist also bis auf reziproke Gittervektoren festgelegt. Man kann ihn daher immer innerhalb der (ersten) Brillouinzone wählen. Man charakerisiert daher die Wellenfunktionen mit dem Wellenvektor $\mathbf{k}$ und einem zusätzlichen Index n, dem Band-Index, $\psi(\mathbf{r}) = \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$. Der Eigenwert $\epsilon_n(\mathbf{k})$ wird als die Band-Energie des Elektrons bezeichnet.

11.b Fast freie Elektronen

Wird nachgetragen.

11.c Tight-binding Näherung

Im Rahmen dieser Näherung gehen wir von einer starken Bindung zwischen Elektronen und Ionen aus und nehmen gleichzeitig eine schwache Wechselwirkung zwischen den Elektronen an benachbarten Atomen. Es sei $\Phi_\mathrm{a}(\mathbf{r})$ eine Elektron-Wellenfunktion im Atom, d.h.

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\triangle + V_\mathrm{a}(\mathbf{r})\right)\Phi_\mathrm{a}(\mathbf{r}) = \epsilon_\mathrm{a}\Phi_\mathrm{a}(\mathbf{r}). \tag{11.16}$$

Als Näherungslösung für das periodische Potential

$$V(\mathbf{r}) = \sum_m V_\mathrm{a}(\mathbf{r}-\mathbf{R}_m) \tag{11.17}$$

setzen wir die Überlagerung

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}}\sum_n \mathrm{e}^{\mathrm{i}\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_n}\Phi_\mathrm{a}(\mathbf{r}-\mathbf{R}_n) \tag{11.18}$$

an. Diese hat die Eigenschaft, dass sie bereits dem Bloch-Theorem genügt, das heißt bei Verschiebung um den Gittervektor $\mathbf{R}_m$ multipliziert sie sich mit $\mathrm{e}^{\mathrm{i}\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_m}$. Die Einteilchenenergie ergibt sich dann als Erwartungswert zu

$$\epsilon(\mathbf{k}) = \frac{\langle\psi_{\mathbf{k}}|H|\psi_{\mathbf{k}}\rangle}{\langle\psi_{\mathbf{k}}|\psi_{\mathbf{k}}\rangle}. \tag{11.19}$$

Für die Normierung erhält man

$$\langle\psi_{\mathbf{k}}|\psi_{\mathbf{k}}\rangle = \frac{1}{N}\sum_{\mathbf{R}_n\mathbf{R}_{n'}} \mathrm{e}^{\mathrm{i}\mathbf{k}\cdot(\mathbf{R}_{n'}-\mathbf{R}_n)}\int \mathrm{d}^3r\Phi_\mathrm{a}^*(\mathbf{r}-\mathbf{R}_n)\Phi_\mathrm{a}(\mathbf{r}-\mathbf{R}_{n'}) = \frac{1}{N}\sum_{nn'} c_{n-n'}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_{n-n'}} = \sum_n c_n\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_n} \tag{11.20}$$

mit

$$c_n = \int \mathrm{d}^3r\Phi_\mathrm{a}^*(\mathbf{r}-\mathbf{R}_n)\Phi_\mathrm{a}(\mathbf{r}). \tag{11.21}$$

Bei der Berechnung des Matrixelements $\langle H\rangle$ erhält man

$$\langle\psi_{\mathbf{k}}|H|\psi_{\mathbf{k}}\rangle = \sum \epsilon_n\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_n} \tag{11.22}$$

mit

$$
\begin{aligned}
\epsilon_n &= \int \mathrm{d}^3 r \Phi_\mathrm{a}^*(\mathbf{r}-\mathbf{R}_n)\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\triangle + V(\mathbf{r})\right)\Phi_\mathrm{a}(\mathbf{r}) \\
&= \underbrace{\int \mathrm{d}^3 r \Phi_\mathrm{a}^*(\mathbf{r}-\mathbf{R}_n)\underbrace{\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\triangle + V_\mathrm{a}(\mathbf{r})\right)\Phi_\mathrm{a}(\mathbf{r})}_{\epsilon_\mathrm{a}\Phi_\mathrm{a}(\mathbf{r})}}_{\epsilon_\mathrm{a} c_n} \\
&+ \underbrace{\int \mathrm{d}^3 r \Phi_\mathrm{a}^*(\mathbf{r}-\mathbf{R}_n)\left(V(\mathbf{r}) - V_\mathrm{a}(\mathbf{r})\right))\Phi_\mathrm{a}(\mathbf{r})}_{\hat{\epsilon}_n} \qquad (11.23)
\end{aligned}
$$

Sind die Ionen weit voneinander entfernt, dann sind die Matrixelemente $\hat{\epsilon}_n$ klein, da das Potential des Ions am Ort des Elektrons nicht mit der atomaren Wellenfunktion multipliziert wird. Ebenso sind die Überlapp-Matrixelemente c_n außer für $c_0 = 1$ klein. Damit erhält man

$$
\epsilon_\mathbf{k} = \epsilon_\mathrm{a} + \frac{\sum_n \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_n}\hat{\epsilon}_n}{\sum_n \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_n} c_n} \qquad (11.24)
$$

Näherungsweise kann man den Nenner gleich 1 setzen und sich bei der Summe im Zähler auf den Term am gleichen Ort und den nächsten Nachbarn beschränken. Für ein fcc-Gitter erhält man dann zum Beispiel

$$
\epsilon(\mathbf{k}) = \epsilon_\mathrm{a} + \hat{\epsilon}_0 + 4\hat{\epsilon}_1\left(\cos(\frac{k_1 a}{2})\cos(\frac{k_2 a}{2}) + \cos(\frac{k_1 a}{2})\cos(\frac{k_3 a}{2}) + \cos(\frac{k_2 a}{2})\cos(\frac{k_3 a}{2})\right) \qquad (11.25)
$$

Dabei hängen die Matrixelemente ϵ_0 und ϵ_1 vom Gitterabstand a ab. Für große Abstände gehen sie wegen des fehlenden Überlapps rasch gegen Null.

11.c.α Das Bandspektrum von Diamant und ein nützlicher Satz über die Eigenwerte von Matrizen

Wir beginnen mit dem Satz: Hat eine hermitesche Matrix A die Eigenwerte a_1, a_2, ... a_n und eine andere Matrix B Eigenwerte zwischen b_min und b_max, so liegen die Eigenwerte von $A+B$ in der Vereinigungsmenge $\cup_i[a_i + b_\mathrm{min}...a_i + b_\mathrm{max}]$. Man kann sich von der Richtigkeit überzeugen, indem man die Eigenwerte von $A+\lambda B$ in Abhängigkeit von λ betrachtet. Ist $|n(\lambda)\rangle$ Eigenfunktion von $A+\lambda B$ mit Eigenwert ϵ, dann gilt $\frac{d\epsilon}{d\lambda} = \langle n(\lambda)|B|n(\lambda)\rangle$. Dieser Erwartungswert liegt aber zwischen b_min und b_max. Daher gilt $b_\mathrm{min} \le \frac{d\epsilon}{d\lambda} \le b_\mathrm{max}$. Geht man vom Eigenzustand mit Eigenwert a_i zu A aus, so kann er sich nur zwischen b_min und b_max von a_i entfernen, womit der Satz gezeigt ist.

Diesen Satz wollen wir nun auf die Bandstruktur von Diamant anwenden. Im Rahmen des Tight-binding-Modells können wir H darstellen als Summe zweier Beiträge. Der erste berücksichtigt die s- und p-Wellenfunktionen an den Gitterplätzen

$$
\begin{aligned}
A &= \epsilon_\mathrm{s}\sum_{\mathbf{R},i}|\mathbf{R}+\mathbf{r}_i,s\rangle\langle\mathbf{R}+\mathbf{r}_i,s| \\
&+ \epsilon_\mathrm{p}\sum_{\mathbf{R},i}\left(|\mathbf{R}+\mathbf{r}_i,p_x\rangle\langle\mathbf{R}+\mathbf{r}_i,p_x| + |\mathbf{R}+\mathbf{r}_i,p_y\rangle\langle\mathbf{R}+\mathbf{r}_i,p_y| + |\mathbf{R}+\mathbf{r}_i,p_z\rangle\langle\mathbf{R}+\mathbf{r}_i,p_z|\right) \qquad (11.26)
\end{aligned}
$$

wobei wir die Notation mit bras $\langle|$ und kets $|\rangle$ benützt haben. Der zweite berücksichtigt die kovalente Bindung in Form eines tight-binding Matrixelements zwischen den überlappenden Orbitalen.

$$
B = -t\sum_{\mathbf{R},\delta}\left(|\mathbf{R},\delta\rangle\langle\mathbf{R}+\delta,-\delta| + |\mathbf{R}+\delta,-\delta\rangle\langle\mathbf{R},\delta|\right). \qquad (11.27)
$$

Die Summe läuft über das eine Untergitter, $\mathbf{R}$. Die benachbarten Atome liegen auf dem anderen Untergitter. Vom ursprünglichen Gitter erreicht man es durch Verschiebung um $\delta = \frac{a}{4}(v_x, v_y, v_z)$, wobei die v_i gleich ± 1 sind und $v_x v_y v_z = +1$. Das ket $|\mathbf{R}, \delta\rangle$ steht für das hybridisierte Orbital

$$|\mathbf{R}, \delta\rangle = \frac{1}{2}\left(|\mathbf{R}, s\rangle + v_x|\mathbf{R}, p_x\rangle + v_y|\mathbf{R}, p_y\rangle + v_z|\mathbf{R}, p_z\rangle\right). \tag{11.28}$$

Der Anteil A des Hamilton-Operators hat die Eigenwerte ϵ_s und ϵ_p, der Anteil B die Eigenwerte $-t$ und $+t$ für den bindenden und antibindenden Zustand. Alle Eigenwerte sind hoch entartet. Addiert man nun die Beiträge, so findet man, solange $2t < \epsilon_p - \epsilon_s$ zwei erlaubte Energiebereiche in den Intervallen $[\epsilon_\mathrm{s} - t ... \epsilon_\mathrm{s} + t]$ und $[\epsilon_\mathrm{p} - t ... \epsilon_\mathrm{p} + t]$. Sobald aber $2t > \epsilon_p - \epsilon_s$, geht erneut eine Bandlücke auf, denn jetzt kann man im Satz A mit B vertauschen und findet, dass man nur Bandenergien in den Intervallen $[\epsilon_\mathrm{s} - t ... \epsilon_\mathrm{p} - t]$ und $[\epsilon_\mathrm{s} + t ... \epsilon_\mathrm{p} + t]$ hat. Siehe Figur 7.26 im Skriptum Hunklinger/Enss.

11.d Wannier-Funktionen

Wir hatten bereits die Bloch-Funktionen eingeführt, die die Eigenzustände zum Einteilchen-Hamilton-Operator sind,

$$H\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \epsilon_n(\mathbf{k})\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \tag{11.29}$$

mit

$$\int \mathrm{d}^3 r \psi^*_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})\psi_{n'\mathbf{k}'}(\mathbf{r}) = \delta_{nn'}\delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}. \tag{11.30}$$

Wir bilden nun die Überlagerung aller Wellenfunktionen eines Bandes

$$\Phi_n(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}}\sum_{\mathbf{k}} \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \tag{11.31}$$

Es folgt nun

$$\frac{1}{\sqrt{N}}\sum_{\mathbf{k}} \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_m}\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}}\sum_{\mathbf{k}} \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_m - \mathrm{i}\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \tag{11.32}$$

Berücksichtigt man, dass u gitterperiodisch ist, $u(\mathbf{r}) = u(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m)$, so ergibt die obige Summe

$$\frac{1}{\sqrt{N}}\sum_{\mathbf{k}} \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_m}\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}}\sum_{\mathbf{k}} \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m) = \Phi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m). \tag{11.33}$$

Die Funktionen $\Phi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m)$ heißen Wannier-Funktionen. Sie sind orthogonal zu einander und liefern durch Umkehr der Fourier-Transformation wieder die Blochfunktionen

$$\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}}\sum_m \mathrm{e}^{\mathrm{i}\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_m}\Phi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m) \tag{11.34}$$

und

$$\begin{aligned}\int \mathrm{d}^3 r \Phi^*_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m)\Phi_{n'}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{m'}) &= \frac{1}{N}\sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \mathrm{e}^{\mathrm{i}\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_m - \mathrm{i}\mathbf{k}'\cdot\mathbf{R}_{m'}} \underbrace{\int \mathrm{d}^3 r \psi^*_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})\psi_{n'\mathbf{k}'}(\mathbf{r})}_{\delta_{nn'}\delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}} \\ &= \frac{1}{N}\sum_{\mathbf{k}} \mathrm{e}^{\mathrm{i}\mathbf{k}\cdot(\mathbf{R}_m - \mathbf{R}_{m'})}\delta_{nn'} = \delta_{nn'}\delta_{mm'}.\end{aligned} \tag{11.35}$$

Die Wannier-Funktionen sind (in der Regel) um $\mathbf{R}_m$ lokalisierte Wellenfunktionen, die gemäß (11.33) die Bloch-Funktionen ergeben, und zugleich die angenehme Eigenschaft haben, an verschiedenen Gitterorten orthogonal zu sein, was für die Atomwellenfunktionen nicht galt. Auf Grund dieser Eigenschaften verwendet man die Wannier-Funktionen gerne als lokale Basis von Wellenfunktionen. Die Wannierfunktionen sind nicht eindeutig festgelegt, da die Phasen der Blochfunktionen willkürlich sind. Man wird jedoch die Wahl in der Regel so treffen, dass die Wellenfunktionen möglichst gut lokalisiert sind. Man ist vielleicht erstaunt, dass man alle Wellenfunktionen eines Bandes in eine einzige Wannierfunktion packen kann. Man muss aber bedenken, dass die Blochfunktionen gitterperiodisch sind, das heißt jede Blochfunktion ist bereits bestimmt, wenn man sie für eine Gitterzelle kennt. Die Menge aller N Blochfunktionen kann man dann im Volumen $NV_{\mathrm{z}} = V_{\mathrm{P}}$ also dem Volumen des Probekörpers unterbringen. Genau über dieses Volumen aber ist die Wannierfunktion festzulegen.

12 Einige Eigenschaften von Bändern

12.a Impuls und effektive Massen

In diesem Abschnitt wollen wir den Zusammenhang zwischen Impuls, Gruppengeschwindigkeit und Energie herleiten und eine effektive Masse einführen. Dazu entwickeln wir die Wellenfunktion $\psi_{n,\mathbf{k}+\delta\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ nach den $\psi_{m,\mathbf{k}}(\mathbf{r})\mathrm{e}^{\mathrm{i}\delta\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ mit infinitesimalem $\delta\mathbf{k}$,

$$\psi_{n,\mathbf{k}+\delta\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \mathrm{e}^{\mathrm{i}\delta\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \sum_m \alpha_m \psi_{m,\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \tag{12.1}$$

Einsetzen in die Schrödinger-Gleichung gibt

$$\begin{aligned} H\psi_{n,\mathbf{k}+\delta\mathbf{k}} &= \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\triangle + V\right) \mathrm{e}^{\mathrm{i}\delta\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \sum_m \alpha_m \psi_{m,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \\ &= \epsilon_n(\mathbf{k}+\delta\mathbf{k})\mathrm{e}^{\mathrm{i}\delta\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \sum_m \alpha_m \psi_{m,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \\ &= \mathrm{e}^{\mathrm{i}\delta\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \sum_m \alpha_m \left(\frac{\hbar^2(\delta k)^2}{2m} + \frac{\hbar^2}{\mathrm{i}m}\delta\mathbf{k}\cdot\nabla - \frac{\hbar^2}{2m}\triangle + V\right)\psi_{m\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \end{aligned} \tag{12.2}$$

Hieraus folgt

$$\sum_m \alpha_m \left(\frac{\hbar^2(\delta\mathbf{k})^2}{2m} + \frac{\hbar}{m}\delta\mathbf{k}\cdot\mathbf{p} + \epsilon_m(\mathbf{k}) - \epsilon_n(\mathbf{k}+\delta\mathbf{k})\right)\psi_{m,\mathbf{k}} = 0. \tag{12.3}$$

Für kleines $\delta\mathbf{k}$ können wir $\alpha_n = 1$ und $\alpha_m = O(\delta k)$ setzen. Bilden wir nun das Skalarprodukt von (12.3) mit $\psi_{m,\mathbf{k}}$, $m \ne n$, so folgt

$$\alpha_m(\epsilon_m(\mathbf{k}) - \epsilon_n(\mathbf{k}) + O(\delta k)) + \frac{\hbar}{m}\delta\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}_{mn} = O((\delta k)^2), \tag{12.4}$$

was uns erlaubt, α_m in Ordnung $\delta\mathbf{k}$ auszudrücken. Bei Multiplikation von (12.3) mit ψ_n folgt

$$\frac{\hbar^2(\delta\mathbf{k})^2}{2m} + \frac{\hbar}{m}\delta\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}_{nn} + \epsilon_n(\mathbf{k}) - \epsilon_n(\mathbf{k}+\delta\mathbf{k}) + \sum_{m\ne n}\alpha_m\frac{\hbar}{m}\delta\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}_{nm} = 0, \tag{12.5}$$

woraus man bis einschließlich Ordnung $(\delta k)^2$

$$\epsilon_n(\mathbf{k}+\delta\mathbf{k}) = \epsilon_n(\mathbf{k}) + \frac{\hbar^2(\delta\mathbf{k})^2}{2m} + \frac{\hbar}{m}\delta\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}_{nn} + \frac{\hbar^2}{m^2}\sum_{m\ne n}\frac{|\delta\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}_{mn}|^2}{\epsilon_n(\mathbf{k}) - \epsilon_m(\mathbf{k})} \tag{12.6}$$

bekommt. Falls $\epsilon_n(\mathbf{k})$ nicht entartet ist, ist diese Einteilchenenergie stetig und differenzierbar,

$$\mathbf{p}_{nn} = \langle\mathbf{p}\rangle = \frac{m}{\hbar}\,\mathrm{grad}_{\mathbf{k}}\epsilon_n(\mathbf{k}), \tag{12.7}$$

das heißt gleich der Masse m multipliziert mit der Gruppengeschwindigkeit. Die zweite Ableitung der Einteilchenergie

$$\frac{1}{\hbar^2}\frac{\partial^2\epsilon}{\partial k_\alpha \partial k_\beta} = \frac{1}{m}\delta_{\alpha,\beta} + \frac{1}{m^2}\sum_{m\ne n}\frac{p^\alpha_{mn}p^\beta_{nm} + p^\beta_{mn}p^\alpha_{nm}}{\epsilon_n(\mathbf{k}) - \epsilon_m(\mathbf{k})} =: \left(\frac{1}{m^*}\right)_{\alpha\beta} \tag{12.8}$$

stellt das Inverse der effektiven Masse des Kristallelektrons dar. Sie ist ein symmetrischer Tensor mit positiven oder negativen Eigenwerten. Das heißt, die Masse kann positiv oder negativ sein. An der Bandkante gilt in der Regel

$$\epsilon(\mathbf{k}) = \epsilon(\mathbf{k}_0) + \frac{\hbar^2}{2}\sum_\alpha \frac{(k_\alpha - k_{0\alpha})^2}{m^*_\alpha}, \tag{12.9}$$

wobei die Eigenwerte m^*_α an der unteren Bandkante positiv, an der oberen negativ sind.

12.b Symmetrien

12.b.α Folgerungen aus der Punktgruppe

Aus der Translationsgruppe (Gitterperiodizität) erhielten wir das Blochsche Theorem, das

$$\epsilon_n(\mathbf{k}) = \epsilon_n(\mathbf{k}+\mathbf{G}) \tag{12.10}$$

für alle reziproken Gittervektoren $\mathbf{G}$ impliziert. Allgemein ist jedoch unser Hamilton-Operator unter der Raumgruppe

$$\mathbf{r}' = \alpha\mathbf{r} + \mathbf{a} \tag{12.11}$$

invariant. Ist daher $\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \mathrm{e}^{\mathrm{i}\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ mit gitterperiodischem u_n Eigenfunktion von H mit Eigenwert $\epsilon_n(\mathbf{k})$, so ist auch

$$\psi_{n\mathbf{k}}(\alpha\mathbf{r}+\mathbf{a}) = \mathrm{e}^{\mathrm{i}\mathbf{k}\cdot\alpha\mathbf{r}} \mathrm{e}^{\mathrm{i}\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}} u_{n\mathbf{k}}(\alpha\mathbf{r}+\mathbf{a}) \tag{12.12}$$

Eigenfunktion zum gleichen Eigenwert. $u_{n\mathbf{k}}(\alpha\mathbf{r}+\mathbf{a})$ ist gitterperiodisch, da $\alpha\mathbf{R}_m$ Gittervektor ist, denn

$$\{\alpha|\mathbf{a}\}\{1|\mathbf{R}_m\}\{\alpha|\mathbf{a}\}^{-1} = \{1|\alpha\mathbf{R}_n\} \tag{12.13}$$

ist Element der Translationsgruppe. Dann ist $\psi_{n\mathbf{k}}(\alpha\mathbf{r}+\mathbf{a})$ Eigenfunktion mit dem Wellenvektor $\alpha^{\mathrm{t}}\mathbf{k} = \alpha^{-1}\mathbf{k}$ mit der gleichen Energie, da $\mathbf{k}\cdot\alpha\mathbf{r} = (\alpha^{\mathrm{t}}\mathbf{k})\cdot\mathbf{r}$, wobei der Index $^{\mathrm{t}}$ das Transponierte anzeigt. Daraus folgt

$$\epsilon_n(\mathbf{k}) = \epsilon_n(\alpha^{-1}\mathbf{k}) \text{ oder } \epsilon_n(\alpha\mathbf{k}) = \epsilon_n(\mathbf{k}). \tag{12.14}$$

Die Energien haben also die volle Symmetrie der Punktgruppe. Alle Vektoren $\alpha\mathbf{k}$ haben für festes $\mathbf{k}$ dieselben Energien. Speziell für Inversions-Symmetrie folgt (Annahme Inversionszentrum im Ursprung)

$$\psi_{n-\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \psi_{n\mathbf{k}}(-\mathbf{r}), \quad \epsilon_n(-\mathbf{k}) = \epsilon_n(\mathbf{k}). \tag{12.15}$$

12.b.β Spezielle Symmetrie-Richtungen

Für Wellenvektoren $\mathbf{k}$, die in bestimmten Symmetrierichtungen liegen, gibt es αs, für die $\alpha\mathbf{k} = \mathbf{k}+\mathbf{G}_m$ mit reziprokem Gittervektor $\mathbf{G}$ gilt. Diese αs bilden eine Untergruppe der Punktgruppe. Für diese $\mathbf{k}$-Vektoren kann man die Eigenzustände gemß̈ ihres Transformationsverhaltens unter den Operationen α klassifizieren.

Beispiel: In einem kubischen Gitter sei die Spiegelung $x' = x$, $y' = y$, $z' = -z$ eine Symmetrie-Operation α. Dann geht $\mathbf{k} = (k_x, k_y, 0)$ in sich über. Zustände können bei dieser Spiegelung ihr Vorzeichen ändern oder erhalten, da $\alpha^2 = 1$, $\psi(x,y,z) = \pm\psi(x,y,-z)$. Für $\mathbf{k} = k\cdot(1,0,0)$, $\frac{k}{\sqrt{2}}(1,1,0)$, $\frac{k}{\sqrt{3}}(1,1,1)$ gibt es mehr Symmetrie-Operationen. Diese Zustände werden nach den irreduziblen Darstellungen der entsprechenden Untergruppen klassifiziert.

Beispiel: Vierzählige Achse (α) und Spiegelung (S) an der x-Achse (zweidimensionale Betrachtung). Verhalten für $\mathbf{k} = \mathbf{0}$. Nach diesem Schema wird zum Beispiel die supraleitende Wellenfunktion in den CuO_2-Schichten der Hochtemperatur-Supraleiter klassifiziert.

$$\alpha = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}, \quad S = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \tag{12.16}$$

Wegen $\alpha^4 = 1$ folgt für $\alpha\psi = \lambda\psi$ die Gleichung $\lambda^4 = 1$, also $\lambda = \pm 1, \pm\mathrm{i}$. Es sei nun $\psi' = S\psi$. Mit $\alpha S = S\alpha^{-1}$ folgt

$$\alpha\psi' = \alpha S\psi = S\alpha^{-1}\psi = \lambda^{-1}S\psi = \lambda^{-1}\psi'. \tag{12.17}$$

Für $\lambda = \pm 1$ gilt mit $\alpha\psi = \pm\psi$ auch $\alpha\psi' = \pm\psi'$. Man kann daher Linearkombinationen $S(\psi\pm\psi') = \pm(\psi\pm\psi')$ bilden, die simultan Eigenfunktionen von α und S sind (eindimensionale Darstellungen) und zwar kann man sie kennzeichnen durch

$$\begin{array}{rcrr} & & \lambda & M \\ s_1 & & +1 & +1 \\ s_{xy(x^2-y^2)} = g & & +1 & -1 \\ d_{x^2-y^2} & & -1 & +1 \\ d_{xy} & & -1 & -1 \end{array}, \tag{12.18}$$

wobei M der Eigenwert unter Spiegelung ist. Man bezeichnet sie als s- oder d- (auch g-)Wellenfunktionen. Der Index von s und d enthält das einfachste Beispiel einer Funktion dieser Symmetrie. Alle diese Funktionen haben positive Parität, da die Parität durch eine Drehung um 180^0 erzeugt wird, und hierzu α^2 mit dem Eigenwert λ^2 gehört.

Für die Zustände mit $\lambda = \pm\mathrm{i}$ kommutieren α und S nicht. Aus $\alpha S = S\alpha^{-1}$ folgt $\alpha S = S\alpha\lambda^{-2} = -S\alpha$. Man kann sie daher nicht simultan diagonalisieren, es bleiben zweidimensionale Darstellungen. Sie haben ungerade Parität und man bezeichnet sie als p-Zustände. Einfachste Funktionen sind x und y. Offensichtlich ist

$$\alpha x = -y, \quad \alpha y = x, \quad Sx = x, \quad Sy = -y. \tag{12.19}$$

Im Allgemeinen werden die Untersuchungen mit Methoden der Gruppentheorie durchgeführt.

12.c Spin-Bahn-Kopplung und Zeitumkehr-Invarianz

Bisher haben wir spinabhängige Beiträge zum Potential vernachlässigt. Mit der Spin-Bahn-Kopplung (bewirkt die Feinstrukturaufspaltung im Atom) lautet der Hamilton-Operator

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\triangle + V(\mathbf{r}) + \lambda\nabla V(\mathbf{r})\cdot(\frac{1}{\mathrm{i}}\nabla\times\boldsymbol{\sigma}) \tag{12.20}$$

mit der Kopplung λ und den Pauli-Matrizen

$$\lambda = \left(\frac{\hbar}{2mc}\right)^2, \quad \boldsymbol{\sigma} = \left(\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 0 & \mathrm{i} \\ -\mathrm{i} & 0 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}\right). \tag{12.21}$$

Wir zeigen nun, dass es in einem solchen System trotz der Spinabhängigkeit immer eine zweifache Entartung gibt. Es sei $H\psi = \epsilon\psi$. Wir bilden das Konjugiert-Komplexe in der Ortsdarstellung

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\triangle + V(\mathbf{r}) + \lambda\nabla V(\mathbf{r})\cdot(\frac{1}{\mathrm{i}}\nabla\times(-\boldsymbol{\sigma}^*))\right)\psi^* = \epsilon\psi^*. \tag{12.22}$$

Man rechnet leicht nach, dass

$$-\boldsymbol{\sigma}^* = \sigma_y^{-1}\boldsymbol{\sigma}\sigma_y, \quad \sigma_y^{-1}H\sigma_y\psi^* = \epsilon\psi^*, \quad H(\mathrm{i}\sigma_y\psi^*) = \epsilon(\mathrm{i}\sigma_y\psi^*). \tag{12.23}$$

Man bezeichnet

$$\psi_{\mathrm{T}} = i\sigma_y\psi^* = \begin{pmatrix} -\psi_\downarrow^* \\ \psi_\uparrow^+ \end{pmatrix} \text{ als den zu } \psi = \begin{pmatrix} \psi_\uparrow \\ \psi_\downarrow \end{pmatrix} \tag{12.24}$$

zeitumgekehrten Zustand. Aus $\psi = \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ folgt der zeitumgekehrte Zustand $\psi_{\mathrm{T}} = \psi_{-\mathbf{k}}(\mathbf{r})$. Bei Zeitumkehrinvarianz gilt daher $\epsilon_{\mathbf{k}} = \epsilon_{-\mathbf{k}}$. (Die Zeitumkehr-Invarianz wird durch ein äußeres Magnetfeld oder spontane Magnetisierung gebrochen.)

12.d Inversion und Zeitumkehrinvarianz

Die zeitumgekehrte und die raumgespiegelte Eigenfunktion sind orthogonal zu einander,

$$\sum_s \int \mathrm{d}^3 r \psi_{T,s}^*(\mathbf{r})\psi_s(-\mathbf{r}) = \int \mathrm{d}^3 r\,(-\psi_\downarrow(\mathbf{r})\psi_\uparrow(-\mathbf{r}) + \psi_\uparrow(\mathbf{r})\psi_\downarrow(-\mathbf{r})) = 0. \tag{12.25}$$

Falls beide Invarianzen bestehen, sind alle Zustände zu gegebenem $\mathbf{k}$-Vektor (mindestens) zweifach entartet: Kramers-Entartung.

Beispiele: Siehe Ziman, Principles Fig. 66 oder Quanten-Kittel Kap. 14 Bild 6 für p-Bänder:
Ohne Spin-Bahn-Kopplung: für k=0 6-fache Entartung, für endliches k dreimal zweifach entartet (Spin-Entartung).
Mit Spin-Bahn-Kopplung und Inversions-Zentrum: Für k=0 vier- und zweifach entartet ($p_{3/2}$ und $p_{1/2}$), für $k \neq 0$ drei mal zweifach entartet (Ge).
Mit Spin-Bahn-Kopplung ohne Inversions-Zentrum: Für $k = 0$ vier- und zwei-fach entartet, für $k \neq 0$ keine Entartung außer in Symmetrie-Richtungen (InSb).
In allen Fällen Invarianz $\mathbf{k} \to -\mathbf{k}$.