

X. Optische Eigenschaften von Festkörpern

1. Elektron-Licht-Wechselwirkung

Die Wechselwirkung eines Elektrons mit der Ladung e und der Masse m mit elektromagnetischem Feld wird beschrieben durch den Hamilton-Operator

$$H = \frac{1}{2m} \left(\vec{p} - e \vec{A}(\vec{r}, t) \right)^2 + e \phi(\vec{r}, t) + V(\vec{r})$$

mit dem kanonischen Impuls \vec{p} ,
dem Vektorpotential $\vec{A}(\vec{r}, t)$, dem skalaren Potential $\phi(\vec{r}, t)$
und dem elektrostatischen Potential $V(\vec{r})$

Semiklassischer Ansatz, d.h. Elektronen werden quantenmechanisch und Licht klassisch behandelt.

Potential sind keine Observablen, d.h. sie sind nicht festgelegt.
wie Felder

- Strahlungsreichung: $\nabla \cdot \vec{A} = 0$, $\phi = 0$

- Dipolnäherung $\frac{\vec{k} \cdot \vec{r}}{\lambda} \ll 1 \Leftrightarrow |\vec{r}| \ll \lambda$

Impuls des Lichts ist klein
bzw. die Wellenlänge ist groß
im Vergleich zu Streupartikel

$$\vec{A}(\vec{r}, t) = \vec{A}(\vec{r} + \vec{r}_0, t) = A(t) e^{i\vec{k} \cdot (\vec{r} - \vec{r}_0)} \approx A(t) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_0}$$

d.h. Vektorpotential ist in Dipolnäherung ortsunabhängig

Daraus folgt für den Hamilton-Operator

$$H = H_0 + H_{e-f} = \left[\frac{p^2}{2m} + V(\vec{r}) \right] + \left[-\frac{e}{m} \vec{p} \cdot \vec{A}(\vec{r}_0, t) + \frac{e^2}{m} A^2(\vec{r}_0, t) \right]$$

Impuls & Vektorpotential
vertauschen in Dipolnäherung
& Strahlungseichung

→ 0
in linearer
Optik, da
A klein

$$H_{e-f} = -\frac{e}{m} \vec{p} \cdot \vec{A}(\vec{r}_0, t) \quad p \cdot A \text{-Hamiltonian}$$

$$r \cdot E \text{-Hamiltonian} \quad H_{e-f} = -e \vec{r} \cdot \vec{E}(\vec{r}_0, t) \quad \text{siehe Übungsaufgabe}$$

Im Prinzip sind die beiden Formen identisch. Sie können allerdings aufgrund von Näherungen zu unterschiedlichen Ergebnissen führen.

Man spricht von Länge- bzw. Geschwindigkeits-Eichung. Sie können durch eine Eichtransformation ineinander umgewandelt werden

In 2. Quantisierung:

$$H_{e-f} = \frac{1}{V} \sum_{1,2} \int d^3r \ e^{-i(\vec{k}_1 - \vec{k}_2) \cdot \vec{r}} \left[-e \vec{r} \cdot \vec{E}(\vec{r}_0, t) \right] a_{\lambda_1 k_1}^* a_{\lambda_2 k_2}$$

Zerlegung des Volumens in Einheitszellen

$$\int d^3r \rightarrow \sum_{R_n} \int_{\Omega_0} d^3r_n$$



$$\vec{r} = \vec{R}_n + \vec{r}_n$$

$$\frac{1}{V} \sum_{R_n} \int_{\Omega_0} d^3r_n \ e^{-i(\vec{k}_1 - \vec{k}_2) \cdot (\vec{R}_n + \vec{r}_n)} \left[-e (\vec{R}_n + \vec{r}_n) \right] \times$$

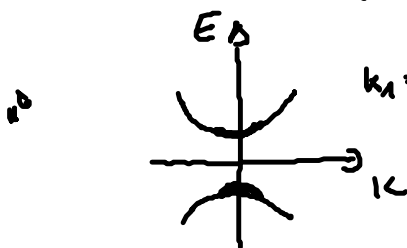
$$\times a_{\lambda_1}^* (\vec{R}_n + \vec{r}_n) a_{\lambda_2} (\vec{R}_n + \vec{r}_n)$$

|| Periodizität

$$a_{\lambda_1}^* (\vec{r}_n)$$

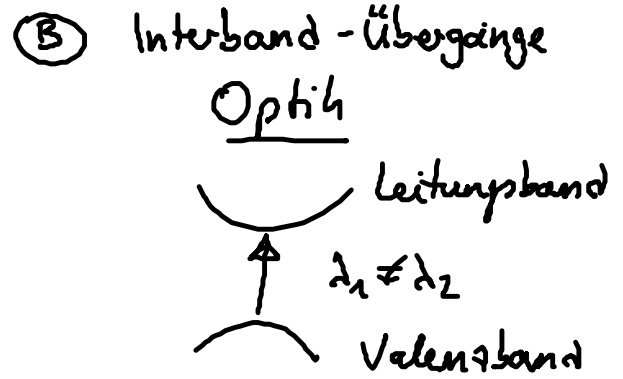
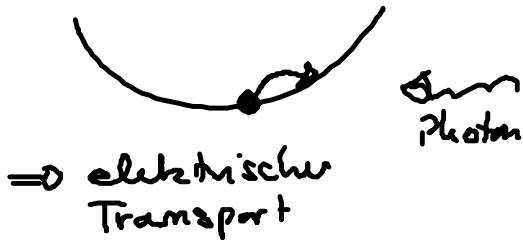
Variation innerhalb der Einheitszelle vernachlässigen

Auswertung am Bandminimum, d.h. $k_1 \approx k_2 \approx 0$



$$= \frac{1}{V} \sum_{\vec{R}_n} e^{-i(\vec{k}_1 - \vec{k}_2) \cdot \vec{R}_n} \left[-e \vec{R}_n \delta_{\lambda_1 \lambda_2} \Omega_0 \quad \textcircled{A} \right. \\ \left. - e \int d^3 r_n \underbrace{u_{\lambda_1}^*(\vec{r}_n)}_{\vec{d}_{\lambda_1 \lambda_2}} \vec{r}_n u_{\lambda_2}(\vec{r}_n) \quad \textcircled{B} \right]$$

Ⓐ Licht-induzierte Intra-band-übergänge



Wechselwirkung mit Licht hat zwei Komponenten

\vec{d} ein Maß für die Stärke des Übergangs

$$H_{e.f} = \frac{1}{V} \sum_{\lambda_1 \lambda_2} \sum_{\vec{R}_n} e^{-i(\vec{k}_1 - \vec{k}_2) \cdot \vec{R}_n} \times \\ \times \left[-e \vec{R}_n \delta_{\lambda_1 \lambda_2} \Omega_0 - \vec{d}_{\lambda_1 \lambda_2} \right] \cdot \vec{E}(\vec{R}_n) \underline{a_{\lambda_1 k_1}^+ a_{\lambda_2 k_2}}$$

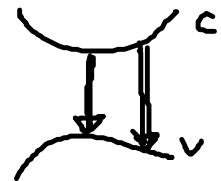
Bewegungsgleichung für $a_{\lambda_1 k_1}^+ a_{\lambda_2 k_2}$

Zweiband-Modell, d.h. $\lambda_1, \lambda_2 = c, v$ ← valence band
↑ conduction band

Wegen Dipolnäherung gilt ja $k_1 \approx k_2$

⇒ zu berechnende Größe ist die mikroskopische

Polarisation $p_k = \langle a_{v k}^+ a_{c k} \rangle$



$$i \hbar \dot{p}_k \Big|_{H_{c-v}} = [p_k, H_{c-v}] \\ = \vec{d}_{cv} \cdot \vec{E}(t) (p_k^c - p_k^v)$$

wobei $\rho_u^c = \langle a_{ku}^\dagger a_{uc} \rangle$ und $\rho_k^v = \langle a_{kv}^\dagger a_{uv} \rangle$

Grenzfall linearer Optik: $E(t)$ ist klein und führt zu einer nur schwachen Umsetzung der Zustände

$\Rightarrow \rho^v \approx 1$ Valenzband voll

$\rho^c \approx 0$ Leitungsband leer

$$\dot{\rho}_k \Big|_{H_{e-f}} = i \frac{d_{cu} \cdot \vec{E}(t)}{\hbar} = i \Omega(t)$$

Rabi-Frequenz bestimmt die Stärke der Elektron-Licht-WW

Berücksichtigung der wechselwirkungsfreien Beiträge H_0 und der Coulomb-WW in Hartree-Fock-Näherung

$$\dot{\rho}_k(t) = \underbrace{i \omega_k}_{H_0} \rho_k(t) + i \Omega(t) - \frac{i}{\hbar} \sum_{k'} V_{ren}(k, k') \rho_k(t) \quad \textcircled{A}$$

$$\underbrace{\quad}_{\text{Wck/Wvk}} - \frac{i}{\hbar} \sum_{k'} V_{exc}(k, k') \rho_{k'}(t) \quad \textcircled{B}$$

Ⓐ Abstoßende Elektron-Elektron-Wechselwirkung

$\Rightarrow \tilde{\omega}_k = \omega_k - \frac{1}{\hbar} \sum_{k'} V_{ren}(k', k)$

Renormierung der Energie

Ⓑ Anziehende Elektron-Loch-Wechselwirkung

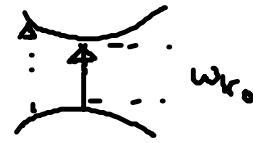
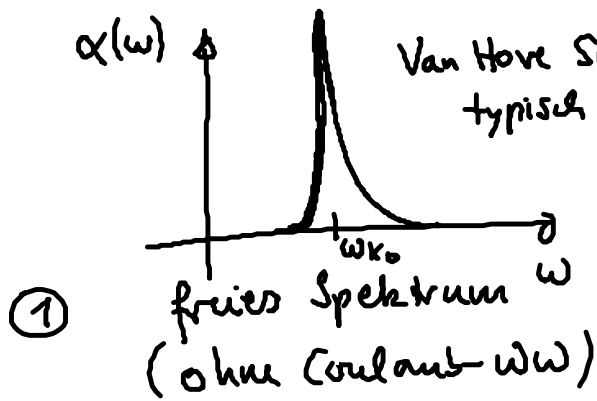
$\Rightarrow \tilde{\Omega}_k(t) = \Omega_k(t) - \frac{1}{\hbar} \sum_{k'} V_{exc}(k, k') \rho_{k'}$

Renormierung der Rabi-Frequenz

Insgesamt lässt sich schreiben

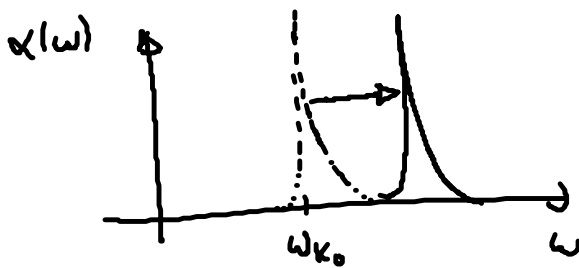
$$\dot{p}_{1c}(t) = i \tilde{W}_{1c} p_{1c}(t) + i \tilde{J}_{1c}(t)$$

Veranschaulichung anhand von Absorptionsspektren von CNTs



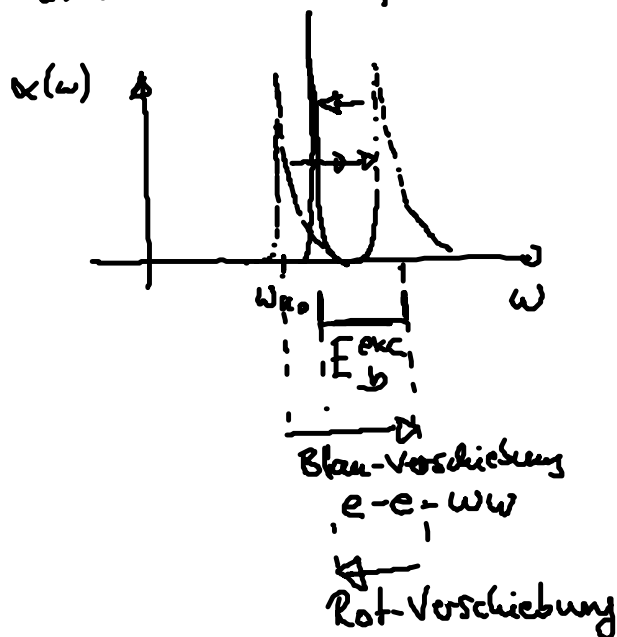
maximale Absorption bei resonanter Anregung, d.h. Lichtfrequenz entspricht der Bandlücke

② Renormiertes Spektrum
(inkl. abstoßender Elektron-Elektron-WW)



Energie-Renormierung
→ Blau-Verschiebung, d.h.
Bandlücke wird größer
asymmetrische Van Hove Singularität

③ Exzitonesches Spektrum



Ausbildung von
Exzitonen

symmetrischen Lorentz-Peak

Exzitonen sind gebundene
Elektron-Loch-Paare

→ exzitonsche Bindungsenergie
 E_{exc}
 E_b

(Differenz zwischen exzitonschem
Peak und dem renormierten)

e-h-ww
 $\hat{=} E_{exc}$
↳

Peak)