

### 3.2. Metallbindung im Jellium-Modell des Elektronengases

Grundzustand muß  $E < 0$  haben um stabil zu sein

(Bindungszustand), angeregte Zustände: Plasmonen ( $\varphi$ )

$$\underline{H} = \underline{H}_{kin} + \underline{H}_{el-el}$$

$$\underline{E} = \langle \varphi | \underline{H} | \varphi \rangle$$

↑  
exakter Grundzustand

besondere Näherung: Eigenzustand zu  $\underline{H}_{kin}$ :  $\underline{H}_{kin} |\varphi_0\rangle =$

Rechtferligg.:  $|\varphi_0\rangle$  gute Schätzung oder

$$E_{kin} |\varphi_0\rangle$$

$\underline{H}_{el-el}$  in Störungstheorie

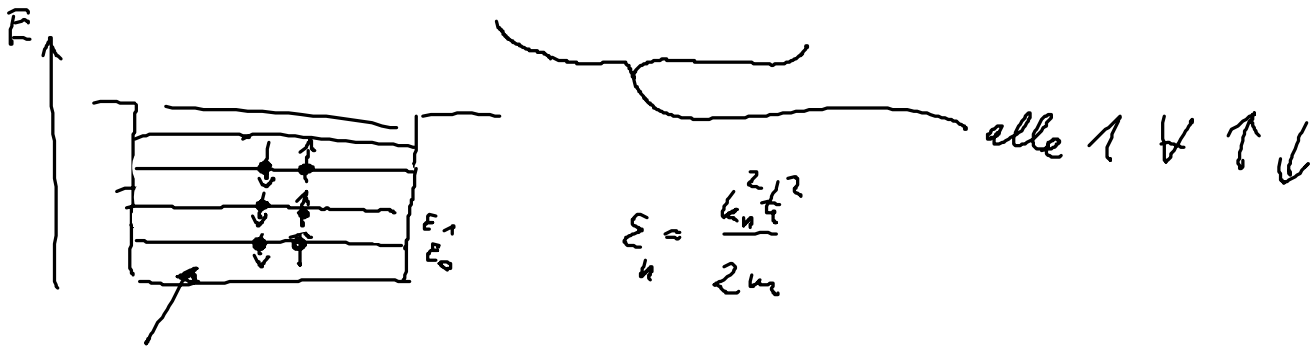
beginnen mit  $\underline{H}_{kin}$ , später  $\underline{H}_{el-el}$ :

$$E_{kin} = \langle \varphi_0 | \underline{H}_{kin} | \varphi_0 \rangle$$

$$\underline{H}_{kin} = \sum_{k,s} \epsilon_{ks} a_{ks}^\dagger a_{ks} \quad (\text{Oszillatoren})$$

$$|\varphi_0\rangle = \left| \begin{smallmatrix} k_1 \\ n_1 \end{smallmatrix} \right\rangle \left| \begin{smallmatrix} k_2 \\ n_2 \end{smallmatrix} \right\rangle \dots \left| \begin{smallmatrix} k_F \\ n_F \end{smallmatrix} \right\rangle$$

$$= | u_1 \ u_2 \ \dots \ u_F \rangle$$



oben Welle nach Pauliprinzip besetzt

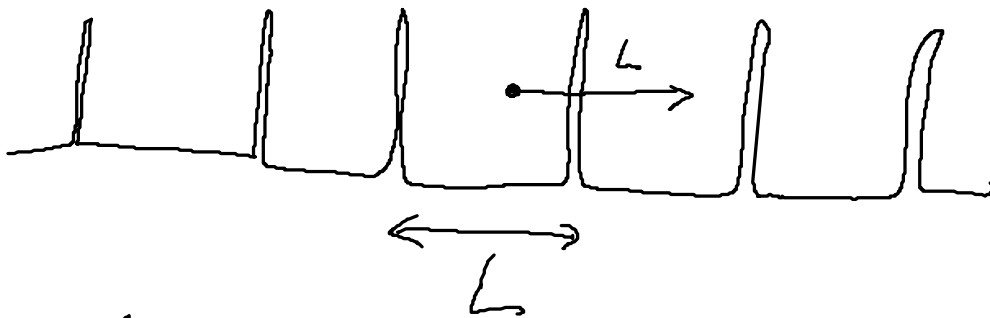
$$E_{kin} = \sum_{k,s} \epsilon_{k,s} \langle \varphi_0 | a_{k,s}^\dagger a_{k,s} | \varphi_0 \rangle$$

$$= \sum_{k,s} \epsilon_{k,s} n_{k,s} \quad k: k_1 \text{ bis } k_F$$

zum Berechnen der Summe:

$L \rightarrow$  Länge des Kastens  $\rightarrow \infty$  (sehr groß)

$\rightarrow$  Randbedingungen sollen keine entscheidende Rolle spielen  $\rightarrow$  man kann periodische RB nehmen



viele Kästen der Länge

Physik soll nicht von Nummer des Kastens abhängen  
also unß:

$$x\text{-Richtg.: } e^{ik_x \cdot x} = e^{ik_x(x+L)}$$

↑  
Wellenfunktion

Verschiebg. ohne daß sich Physik verändert:

$$e^{ik_x \cdot L} = 1 \rightarrow k_x = \frac{2\pi n}{L} \quad (n\text{-ganze Zahl})$$

$$\rightarrow \Delta k_x = \frac{2\pi}{L} \quad \text{zwischen 2 } k\text{-Werten}$$

$k_x$  kann man also diskret variieren

$L \rightarrow \infty$   $\Delta k_x$  sehr dünn  $\Rightarrow$  Integral darstellbg.

$$\sum_{\vec{k}} \rightarrow \int d^3 k$$

$$\bar{E}_{kin} = \sum_{k,s} \epsilon_{k,s} u_{k,s} = \sum_k \epsilon_k \sum_s u_{k,s} = \sum_k \epsilon_k \cdot 2 u_k$$

$$\sum_{\vec{k}} = \sum_{\vec{k}} \frac{(\Delta k)^3}{(\Delta k)^3} \Rightarrow \frac{L^3}{(2\pi)^3} \int d^3 k \quad L^3 = V$$

$\Delta k = \frac{2\pi}{L}$

$\Delta k \rightarrow 0$

$$\bar{E}_{kin} = 2 \frac{V}{(2\pi)^3} \int d^3 k \frac{\frac{1}{2} \hbar^2 k^2}{2m} u_k, \quad u_k = \begin{cases} 1 & \forall k \leq k_F \\ 0 & \forall k > k_F \end{cases}$$

$$= 2 \frac{V}{(2\pi)^3} 4\pi \int_0^{k_F} dk k^2 \frac{\frac{1}{2} \hbar^2 k^2}{2m}$$

$$\bar{E}_{kin} = \frac{V}{\pi^2} \frac{k_F^5}{5} \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{a_0}{a_0}\right)^2 \quad a_0 - \text{Bohrscher Radius}$$

$$N = 2 \sum_k 1 = \frac{8\pi V}{(2\pi)^3} \frac{1}{3} k_F^3 \rightarrow k_F = \left(3\pi^2 n\right)^{1/3}$$

Elektronenzahl

$$n = \frac{N}{V}$$

Teilchendichte

Sinnvolle Umschreibg. weil

z. B. verschiedene El-Dichte

f. verschiedene Metalle

$$\bar{E}_{kin} = N \frac{1}{\pi^2} \frac{1}{5} (3\pi^2)^{2/3} (n a_0^3)^{2/3} E_{Ryd}$$

$$\left( E_{Ryd} = \frac{\hbar^2}{2m a_0^2} \text{ eingeführt} \right)$$

$n a_0^3$  - Elektronendichte in Einheiten  
des Bohr radius

$$\bar{E}_{kin} \sim N \quad (\text{einsichtig})$$

$$\frac{1}{n a_0^3} = \frac{4\pi}{3} r_s^3$$

$r_s$  ist ein Maß, wieviel Raum  
einem Elektron zur Verfügung steht

$$\bar{E}_{kin} = N E_{Ryd} \cdot \frac{2,21}{r_s^2} > 0$$

proportional  
Teilzahl  $N$

dh.  $\frac{\bar{E}_{kin}}{N} = \text{Konstante}$

Energie einheit  
in Rydberg

Maß für Teilchendichte

$r_s$  groß

↓

Dichte klein

hängt nur von  $n$  ab

( $r_s$  - Wigner-Seitz-Radius: Maß f. Länge die Teilch zur Verfüg. steht)

nach der kinetischen Energie folgt die potentielle Energie

$$E_{pot} = \langle \psi_0 | H_{el-el} | \psi_0 \rangle$$

$$= \frac{1}{2} \sum_{\substack{k p q \\ s s'}} V_q \langle \psi_0 | a_{k+q s}^\dagger a_{p-q s'}^\dagger a_{p s'} a_{k s} | \psi_0 \rangle$$

Überspannung

$$= \frac{1}{2} \sum_{\substack{k p q \\ s s'}} V_q \left( \langle \psi_0 | a_{k+q s}^\dagger a_{k s} | \psi_0 \rangle \langle \psi_0 | a_{p-q s'}^\dagger a_{p s'} | \psi_0 \rangle \right. \\ \left. - \langle \psi_0 | a_{k+q s}^\dagger a_{p s'} | \psi_0 \rangle \langle \psi_0 | a_{p-q s'}^\dagger a_{k s} | \psi_0 \rangle \right)$$

—  $\hat{=}$  für  $q = 0 \Rightarrow$  ist verboten

für  $q = 0$  hatte wir gezeigt, daß genau dieser Term durch die

( $10_4 - 10_4$ ,  $2l - 10_4$  WW) kompensiert wird dh. es kommt zu einer Kompensation des

gesamte klassische WW.

—  $\hat{=}$  dem quantenmechanischen Beitrag,  
während, der Austauschwechselwirkg. der HF-  
gleichung in QM.

dieser Term existiert für  $p = k+q, s = s'$   
( $\neq 0$ )  $\underbrace{\hspace{2cm}}_{\delta_{p, k+q}} \underbrace{\hspace{2cm}}_{\delta_{s s'}}$

$$E_{\text{pot}} = -\frac{1}{2} \sum_{\substack{q, k \\ s}} V_q \langle \varphi_0 | \hat{u}_{k+q, s} \hat{u}_{k, s} | \varphi_0 \rangle$$
$$= -\frac{1}{2} \sum_{\substack{q, k \\ s}} V_q n_{k+q, s} u_{k, s}$$

Bemerkungen z. potentiell. Energie

a) der Coulomb-Term der in die Energie einget.  
ist der quantenmechan. Austauschterm:  
wird daran erkannt, daß nur Teilchen mit  
gleicher Spins wechselwirken ( $\delta_{s s'}$ )

b) der erste Coulomb-Term wird durch die

klassische  $10a - 10a$ ,  $El - 10a$  wo kompariert,  
wie in klassischer  $E$ -Dynamik

c)  $E_{pot} < 0$ , betrifft Energieabsenkung des

Grundzustands  $\left( \begin{array}{c} \text{Diagramm eines Systems mit 5 horizontalen Linien, die durch Punkte (Elektronen) besetzt sind. Rechts daneben steht die Formel } \epsilon = \frac{k^2 \hbar^2}{2m} \end{array} \right) \rightarrow \text{Bindungszustand?}$

$E_{pot}$  mußte nun in  $r_s$  und  $E_{Ryd}$  ausgedrückt werden

$$E_{pot} = - \frac{1}{2} \left( \frac{V}{(2\pi)^3} \right)^2 \sum_{\vec{q}, \vec{k}} \int d\vec{k} \int d\vec{q} \frac{e^2}{V q^2 \epsilon_0} \theta(k_F - |\vec{k} - \vec{q}|) \theta(k_F - |\vec{k}|)$$

$\sum_{\vec{q}, \vec{k}} \rightarrow \int d\vec{q} \int d\vec{k}$       Spin-Summe über  $s$        $V_q$

Die Integrale lassen sich berechnen und man erhält:

$$E_{pot} = - N \frac{0,916}{r_s} E_{Ryd}$$

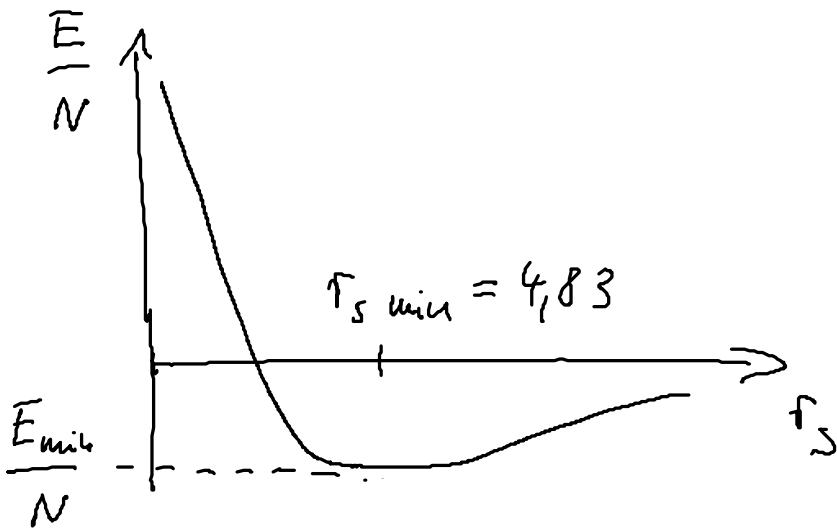
Die Gesamtenergie des Elektronengases ist:



$$\frac{\bar{E}}{N} = E_{\text{Ryd}} \left( \frac{2,21}{r_s^2} - \frac{0,916}{r_s} \right)$$

$\frac{\bar{E}}{N}$  ↑ Energie / Teilchen  
 $E_{\text{Ryd}}$  ↑ E-Skala  
 $\frac{2,21}{r_s^2}$  ↑ Beitrag der kinetischen Energie  
 $\frac{0,916}{r_s}$  ↑ Beitrag der potentiellen Energie (El-El-WW)

$r_s$  was ein Maß f. Elektronendichte ( $\approx \frac{1}{n}$ )



Interpretation :

a)  $E < 0$  ist mögl. und stabil

es existiert ein Minimum

b)  $r_{s \text{ min}} = 4,83 a_0$

$E_{\text{min}} / N = -1,29 \text{ eV}$

c) Vgl mit Natrium

$$\bar{E}_{\text{mit}} / N \approx 1,31 \text{ eV}$$

$$\tau_{\text{Smin}} \approx 3,96 a_0$$

→ Metallische Bindung kann durch  
gem. Austausch-WW (2 gleich Spins  
Stoffe sind ab) erklärt werden.

d) zu dieser HF-Theorie gibt es Korrekturen:

$$E = E_{\text{HF}} + E_{\text{Korrektur}}$$

$\uparrow$  (hier bestimmt)                       $\uparrow$  Korrelationsenergie

$$\frac{E_{\text{Korrektur}}}{N} = \frac{2}{4^2} (1 - \ln 2) \ln \tau_s - 0,098$$

$\nearrow$   
unendlich Auf-  
summation von  
Termen in der Störung  $V_9$