

Zusammenfassung Kapitel VII

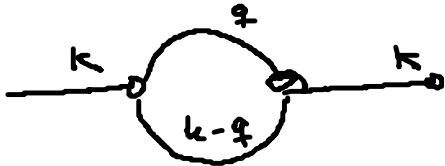
Starke El-Ph-WW \rightarrow Phondynamik

Ausbildung von Polaronen
Elektron + "Phononwolke"

Polaron-Shift

$$\Delta E_e = \sum_q |D_q|^2 \frac{2t\omega_q}{(\epsilon_e - \epsilon_{e-q})^2 - (\hbar\omega_q)^2} < 0$$

\Rightarrow Polaron energetisch stabiler als ein Elektron



Emission und Reabsorption von Phononen

Effektive Elektron-Elektron-WW

$$\sum_{lq} V_{lq} a_{l+q}^\dagger a_{l-q}^\dagger a_l a_q$$

V_{lq} kann auch negativ sein



Ausbildung von Cooperpaaren
Supraleitung

BCS-Modell

Bogolyubov-Transformation

$$H_{BCS} = E_0 + \sum_k E_k^\dagger (d_k^\dagger d_k + d_{-k}^\dagger d_{-k})$$

\rightarrow Unendliche Leitfähigkeit unterhalb einer Sprungtemperatur

\rightarrow Meißner-Effekt

$$B_z = B_0 e^{-z/\lambda_L}$$

mit $\lambda_L \approx 10 \text{ nm}$

VII. Elektron-Elektron-Wechselwirkung

1. Hamilton-Operator

Fokus auf Elektronen, Annahme ruhender Kristallionen

Hamilton-Operator in 2. Quantisierung

$$H = \sum_{\ell} \epsilon_{\ell} a_{\ell}^{\dagger} a_{\ell} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{\ell_1 \ell_2 \\ \ell_3 \ell_4}} V_{\ell_3 \ell_4}^{\ell_1 \ell_2} a_{\ell_1}^{\dagger} a_{\ell_2}^{\dagger} a_{\ell_3} a_{\ell_4}$$

$$\ell = \left\{ \underbrace{\lambda}_{\text{Bandindex}}, \underbrace{k}_{\text{Wellenvektor}} \right\}$$

Coulomb-Matrixelement

$$V_{\substack{\lambda_1 k_1 \lambda_2 k_2 \\ \lambda_3 k_3 \lambda_4 k_4}} = \int d^3r \int d^3r' \psi_{\lambda_1 k_1}^*(r) \psi_{\lambda_2 k_2}(r') V(r-r') \psi_{\lambda_3 k_3}(r) \psi_{\lambda_4 k_4}(r')$$

$$V(r-r') = \frac{e_0}{4\pi\epsilon_0 |r-r'|}$$

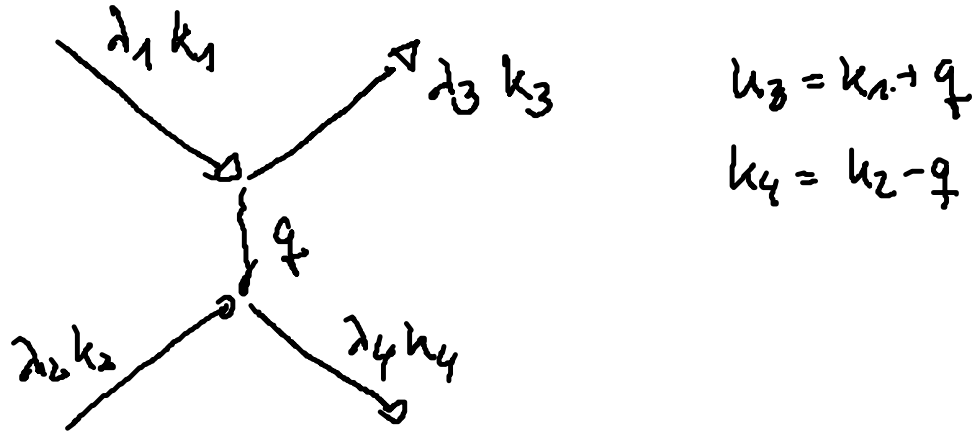
$$\stackrel{3D}{=} \underbrace{\frac{e_0}{\epsilon_0 V}}_{q^2} \frac{1}{q^2} \int_{k_1+k_2, k_3+k_4} \int_{\lambda_1 \lambda_3} \int_{\lambda_2 \lambda_4}$$

genauer in
der Übungs-
aufgabe

Stärke der w.w.: Impulserhaltung
je kleiner der
Impulsübertrag,
desto stärker die w.w.

keine Augerprozesse
Ladungsträger-
erhaltung im Band

$$q = |k_3 - k_1| = |k_2 - k_4|$$



Ein Elektron streut aus dem Zustand $k_1 \lambda_1$ durch Coulomb-WW in den Zustand $\lambda_1 k_1 + q$.
 Dabei wird ein zweites Elektron vom Zustand $k_2 \lambda_2$ in $k_2 - q \lambda_2$ gestreut. Insgesamt wird also ein Impuls q vom 2. auf das 1. Elektron übertragen.
 Immer abstoßend, d.h. $V > 0$.

2. Hartree-Fock-Näherung

Fundamentale Näherung zur Behandlung der Elektronen.
 Grundlegende Idee: Zurückführen der Vielteilchen-WW auf eine effektive Einteilchen-WW. Dazu wird ein einzelnes Teilchen in einem von allen anderen Teilchen erzeugten effektiven Feld betrachtet.

Diese Näherung wird als Hartree-Fock oder mean-field Approximation (Näherung des mittleren Feldes) bezeichnet.

$$H = \sum_{\ell} \epsilon_{\ell} a_{\ell}^{\dagger} a_{\ell} + \frac{1}{2} \sum_{\ell_1 \ell_2 \ell_3 \ell_4} V_{\ell_1 \ell_2 \ell_3 \ell_4} a_{\ell_1}^{\dagger} a_{\ell_2}^{\dagger} a_{\ell_3} a_{\ell_4}$$

$$\Rightarrow H_{\text{eff}} = \sum_{\ell} \chi_{\ell} a_{\ell}^{\dagger} a_{\ell} \quad \begin{array}{l} \text{effektiver} \\ \text{Einteilchen-Hamilton-} \\ \text{Operator} \end{array}$$

Die effektiven Einteilchenenergien χ_{ℓ} gibt es zu approximieren.

Bestimmung der χ_{ℓ} aus dem Variationsprinzip für die freie Energie bzw. das großkanonische Potential

$$\Phi_{\text{gr}} = -k_{\text{B}}T \ln Z_{\text{gr}} = -k_{\text{B}}T \ln \left[\underbrace{\text{Sp} e^{-\beta(H-\mu N)}}_{Z_{\text{gr}}} \right]$$

↑
großkanonische
Zustandssumme

Minimalprinzip für das großkanonische Potential

Betrachte auf der Menge aller Dichtematrizen ρ das Funktional

$$\Phi[\rho] = \text{Sp} \left\{ \rho (H - \mu N + k_{\text{B}}T \ln \rho) \right\}$$

Das Funktional $\Phi[\rho]$ nimmt sein absolutes Minimum für den großkanonischen Dichtematrix an. Der Wert von $\Phi[\rho]$ entspricht dann dem großkanonischen Potential Φ_{gr} .

$$\begin{aligned}
\Phi[\rho_{gr}] &= S_{\rho} \left\{ \rho_{gr} \left(H - \mu N + k_B T \ln \left[\frac{1}{z_{gr}} e^{\beta(H - \mu N)} \right] \right) \right\} \\
&= S_{\rho} \left\{ \rho_{gr} \left(H - \mu N + k_B T \left[-\beta H + \beta \mu N - \ln z_{gr} \right] \right) \right\} \\
&= -k_B T \ln z_{gr} = \Phi_{gr}
\end{aligned}$$

Beweis von $\Phi[\rho_{gr}] \leq \Phi[\rho]$ (Minimum für ρ_{gr})

zunächst Beweis der Relation

$$S_{\rho}(g \ln g) \geq S_{\rho}(g \ln g')$$

Sei $\{|0\rangle\}$ Eigenbasis von g' und $\{|\alpha\rangle\}$ von g

$$\begin{aligned}
S_{\rho} \{ g(\ln g' - \ln g) \} &= \sum_{\alpha} \{ \langle \alpha | g \ln g' | \alpha \rangle - \langle \alpha | g \ln g | \alpha \rangle \} \\
&= \sum_{\alpha} \{ g_{\alpha} \langle \alpha | \ln g' | \alpha \rangle - g_{\alpha} \ln g_{\alpha} \langle \alpha | \alpha \rangle \} \\
&= \sum_{\substack{\alpha, \nu \\ \sum_{\nu} \langle 0 | \nu \rangle \langle \nu | 0 \rangle = 1}} \{ g_{\alpha} \langle \alpha | 0 \rangle \langle 0 | \nu \rangle \ln g' | 0 \rangle \langle \nu | \alpha \rangle \\
&\quad - g_{\alpha} \ln g_{\alpha} \langle \alpha | 0 \rangle \langle 0 | \alpha \rangle \}
\end{aligned}$$

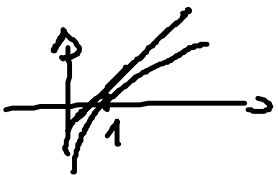
$$= \sum_{\alpha, \nu} \{ |\langle \alpha | 0 \rangle|^2 g_{\alpha} (\ln g'_{\nu} - \ln g_{\alpha}) \}$$

$$= \sum_{\alpha, \nu} |\langle \alpha | 0 \rangle|^2 g_{\alpha} \ln \frac{g'_{\nu}}{g_{\alpha}}$$

$\underbrace{\ln \frac{g'_{\nu}}{g_{\alpha}}}_{\leq \frac{g'_{\nu}}{g_{\alpha}} - 1}$

$$= S_{\rho} g' - S_{\rho} g = 0$$

$$\ln x \leq x - 1$$



$$\Rightarrow S_p(g \ln g') - S_p(g \ln g) \leq 0$$

$$S_p(g \ln g') \leq S_p(g \ln g) \quad *$$

Zurück zum Beweis $\Phi [g_{gr}] \leq \Phi [g]$

$$\Phi [g] = S_p(g(H - \mu N)) + k_B T S_p(g \ln g)$$

$$\geq S_p(g(H - \mu N)) + k_B T S_p(g \ln \underline{g_{gr}})$$

*

$$= S_p(\cancel{g(H - \mu N)}) + k_B T S_p(\cancel{g(\beta(H - \mu N))}) - k_B T S_p(g \ln Z_{gr})$$

$$= -k_B T \ln Z_{gr} = \Phi_{gr} = \Phi [g_{gr}]$$

$$\Phi [g] \geq \Phi [g_{gr}]$$

Betrachte $g_{ell} = \frac{1}{Z_{ell}} e^{-\beta(H_{ell} - \mu N)}$

$$\Phi [g_{ell}] = S_p \left\{ g_{ell} [H - \mu N + k_B T \ln g_{ell}] \right\}$$

$$= S_p \left\{ g_{ell} [H - \mu N + k_B T (-\beta(H_{ell} - \mu N) - \ln Z_{ell})] \right\}$$

$$= S_p \left\{ g_{ell} [H - H_{ell}] \right\} - \underbrace{k_B T \ln Z_{ell}}$$

Bestimmung von H_{eff} so, daß $\Phi[\beta_{eff}]$ minimal wird. Damit kommt es dem wirklichen Hamiltonian und somit dem großkanonischen Potential am nächsten.

Einsetzen von H und H_{eff}

$$\begin{aligned}\Phi[\beta_{eff}] &= \langle H - H_{eff} \rangle_{eff} + \Phi_{eff} \\ &= \sum_l (\epsilon_l - \chi_l) \langle a_l^\dagger a_l \rangle_{eff} \\ &\quad + \frac{1}{2} \sum_{\substack{l_1 l_2 \\ l_3 l_4}} \underbrace{\langle a_{l_1}^\dagger a_{l_2}^\dagger a_{l_3} a_{l_4} \rangle_{eff}}_{\langle a_{l_1}^\dagger a_{l_4} \rangle \langle a_{l_2}^\dagger a_{l_3} \rangle \delta_{l_1 l_4} \delta_{l_2 l_3} - \langle a_{l_1}^\dagger a_{l_3} \rangle \langle a_{l_2}^\dagger a_{l_4} \rangle \delta_{l_1 l_3} \delta_{l_2 l_4}} + \Phi_{eff}\end{aligned}$$

=> Überpassungsaufgabe

Nun Minimierung von $\Phi[\beta_{eff}]$ bzgl. der gesuchten effektiven Einteilchen-Energien χ_l

$$\begin{aligned}0 &\stackrel{!}{=} \frac{\partial \Phi[\beta_{eff}]}{\partial \chi_l} = - \cancel{\langle a_l^\dagger a_l \rangle_{eff}} + \sum_l (\epsilon_l - \chi_l) \frac{\partial}{\partial \chi_l} \langle a_l^\dagger a_l \rangle_{eff} \\ &\quad + \frac{1}{2} \sum_{l_1 l_2} \left[V_{l_2 l_1}^{l_1 l_2} - V_{l_1 l_2}^{l_1 l_2} \right]\end{aligned}$$

$$\left\{ \langle a_{l_2}^\dagger a_{l_2} \rangle_{\text{eff}} \frac{\partial}{\partial x_{e1}} \langle a_{e1}^\dagger a_{e1} \rangle_{\text{eff}} + \langle a_{e1}^\dagger a_{e1} \rangle_{\text{eff}} \frac{\partial}{\partial x_{e1}} \langle a_{l_2}^\dagger a_{l_2} \rangle_{\text{eff}} \right\} + \frac{\partial \phi_{\text{eff}}}{\partial x_e}$$

$$\frac{\partial}{\partial x_{e1}} \left(-k_B T \ln \left\{ \text{Sp}_{\text{Zell}} e^{-\beta(H_{\text{eff}} - \mu N)} \right\} \right)$$

$$= \text{Sp} \left\{ a_{e1}^\dagger a_{e1} e^{-\beta(H_{\text{eff}} - \mu N)} \right\} \frac{1}{\text{Zell}}$$

$$= \langle a_{e1}^\dagger a_{e1} \rangle_{\text{eff}}$$

$N = \sum_e a_e^\dagger a_e$

Umbenennung der Summenindizes

$$\sum_{l_1} \frac{\partial}{\partial x_{e1}} \langle a_{l_1}^\dagger a_{l_1} \rangle_{\text{eff}} \left\{ (\epsilon_{l_1} - x_{l_1}) + \sum_{l_2} (V_{l_2 l_1}^{l_1 l_2} - V_{l_1 l_2}^{l_1 l_2}) \langle a_{l_2}^\dagger a_{l_2} \rangle_{\text{eff}} \right\} = 0$$

$$\Rightarrow x_{e1} = \epsilon_{e1} + \sum_{l_2} (V_{l_2 e1}^{e1 l_2} - V_{e1 l_2}^{e1 l_2}) \langle a_{l_2}^\dagger a_{l_2} \rangle_{\text{eff}}$$

Der effektive Einteilchen-Hamilton-Operator lautet dann

$$H_{\text{eff}} = \sum_e \left(\underbrace{\epsilon_e}_{\text{Hartree-Term}} + \sum_{e'} \underbrace{(V_{e'e}^{e'e} - V_{e'e}^{e'e})}_{\text{Fock-Term Austauschterm}} \langle a_{e'}^\dagger a_{e'} \rangle \right) a_e^\dagger a_e$$

Das Hartree-Fock Ergebnis erhält man auch durch die Faktorisierung der Vieroperatorprodukte in Produkte von zwei Operatoren (siehe Übungsaufgabe)

$$\begin{aligned}
 \langle H \rangle_{\text{eff}} &= \sum_{\ell} \epsilon_{\ell} \langle a_{\ell} + a_{\ell}^{\dagger} \rangle_{\text{eff}} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{\ell_1 \ell_2 \\ \ell_3 \ell_4}} V_{\ell_1 \ell_2 \ell_3 \ell_4}^{(1)} \langle a_{\ell_1} + a_{\ell_1}^{\dagger} a_{\ell_2} + a_{\ell_3} a_{\ell_4}^{\dagger} \rangle_{\text{eff}} \\
 &= \sum_{\ell} \epsilon_{\ell} \langle a_{\ell} + a_{\ell}^{\dagger} \rangle_{\text{eff}} + \frac{1}{2} \sum_{\ell_1 \ell_2} (V_{\ell_2 \ell_1}^{(1)} - V_{\ell_1 \ell_2}^{(1)}) \\
 &\quad \langle a_{\ell_1} + a_{\ell_1}^{\dagger} \rangle_{\text{eff}} \langle a_{\ell_2} + a_{\ell_2}^{\dagger} \rangle_{\text{eff}}
 \end{aligned}$$

Andere Methode zur Herleitung der Hartree-Fock-Näherung: Ritzsches Variationsverfahren
 Hier macht man einen geeigneten Ansatz für den Grundzustand.

Ausgangspunkt: Energiefunktional $E\{\psi\} = \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle}$

nimmt sein absolutes Minimum für den Grundzustand $|\psi_0\rangle$ an

Ansatz für $|\psi_0\rangle$ so, daß $E\{\psi_0\}$ minimal wird

Grundzustand wird als Slaterdeterminante aus Einteilchen-Zuständen an, wobei aus dem Ritzschen Variationsprinzip eine Bestimmungsgleichung für die Einteilchenzustände hergeleitet wird.

$$|\psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{N_e!}} \sum_{\mathcal{P}} (-1)^{\chi_{\mathcal{P}}} \mathcal{P} |\varphi_{\alpha_1}\rangle^{(1)} \dots |\varphi_{\alpha_{N_e}}\rangle^{(N_e)}$$

Zahl der Transpositionen \leftarrow Permutationsoperator
 Symmetrisierungs-Operator

Berechnung des Matrixelements $\langle \psi | H | \psi \rangle$

Damit folgt

$$\frac{p^2}{2m} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} = \overset{\uparrow}{E_{kin}} + \overset{\uparrow}{E_{pot}}$$

Elektron
im Coulombfeld
des 2-fach
positiv geladenen
Kerns

$$E\{\psi\} = \sum_S \sum_{\alpha} \int d^3r \psi_{\alpha S}^*(r) H_0 \psi_{\alpha S}(r)$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \sum_{SS'} \int d^3r \int d^3r' \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|r-r'|}$$

$$[|\psi_{\alpha S}(r)|^2 |\psi_{\beta S'}(r')|^2$$

$$- \psi_{\alpha S}^*(r) \psi_{\beta S'}^*(r') \psi_{\alpha S'}(r') \psi_{\beta S}(r) \delta_{SS'}]$$

Suche nach optimalen Einteilchen-Wellenfkt., die das Funktional minimieren

=> Hartree-Fock-Gleichungen

direkter Term
(Hartree-Term)

$$H \boxed{\psi_{\alpha S}(r)} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\gamma S'} \left[\int d^3r' |\psi_{\gamma S'}(r')|^2 \frac{1}{|r-r'|} \boxed{\psi_{\alpha S}(r)} \right]$$

$$- \delta_{SS'} \int d^3r' \psi_{\gamma S'}^*(r') \frac{1}{|r-r'|} \psi_{\gamma S}(r) \boxed{\psi_{\alpha S}(r)}$$

Austauschterm
(Fock-Term)

$$= E_{\alpha S} \boxed{\psi_{\alpha S}(r)}$$

Ohne WW -> Schrödingergleichung für die Einteilchen-Wellenfkt. $\psi_{\alpha S}(r)$

Hartree-Beitrag: Elektronen im Zustand $\gamma s'$
bewirken eine Ladungsdichte
$$\rho(r') = e \sum_{\gamma s'} |\psi_{\gamma s'}(r')|^2,$$
die am Ort r ein elektrostatisches
Potential erzeugt

$$\phi(r) = \int d^3 r' \frac{\rho(r')}{|r-r'|}$$

Elektronen im Zustand $|\alpha s\rangle$ am
Ort r spüren dieses Potential
 \rightarrow mean-field Näherung

Fock-Beitrag: Austausch-Potential ist ein nichtlokales
Potential, da die zu bestimmenden
Wellenfkt. $\psi_{\alpha s}(r)$ nicht nur am Ort r ,
sondern auch an allen anderen Orten r'
in die Gleichung eingehen.

Unmittelbare Folge der Ununterscheidbar-
keit der Teilchen