

# Zusammenfassung Kapitel VI

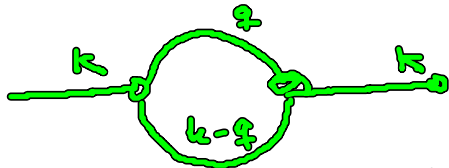
Starke El-Ph-WW  $\rightarrow$  Phondynamik

Ausbildung von Polaronen  
Elektron + "Phononwolke"

Polaron-Shift

$$\Delta E_2 = \sum_q |D_q|^2 \frac{2\hbar\omega_q}{(E_2 - E_2')^2 - (\hbar\omega_q)^2} < 0$$

$\Rightarrow$  Polaron energetisch stabiler als ein Elektron



Emission und Reabsorption von Phononen

Effektive Elektron-Elektron-WW

$$\sum_q V_{2q} a_{k-q}^\dagger a_q a_k$$

$V_{2q}$  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

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

$$\ell = \left\{ \lambda, k \right\}$$

Bandindex
Wellenvektor

Coulomb-Matrixelement

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

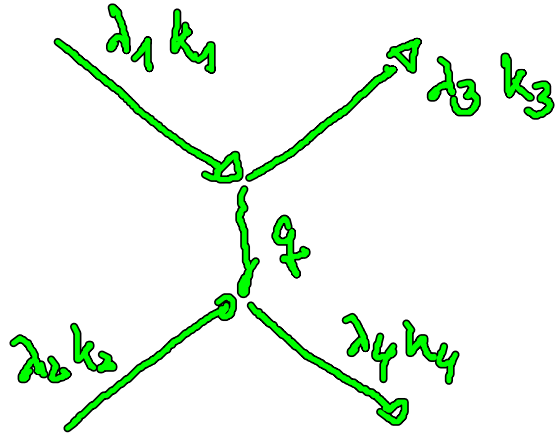
$$\stackrel{3D}{=} \frac{\epsilon_0}{\epsilon_0 V} \frac{1}{q^2} \delta_{k_1+k_2, k_3+k_4} \delta_{\lambda_1 \lambda_3} \delta_{\lambda_2 \lambda_4}$$

genauer in  
der Übungs-  
aufgabe

Stärke der WW: Impulserhaltung  
je kleiner der  
Impulsbeitrag,  
desto stärker die WW

keine Anjerprozesse  
Ladungsträger-  
erhaltung im Band

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



$$k_3 = k_1 + q$$

$$k_4 = k_2 - q$$

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.

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

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

Die effektiven Einteilchenenergien  $\chi_{\epsilon}$  gibt es zu approximieren.

Bestimmung der  $\chi_{\epsilon}$  aus dem Variationsprinzip für die freie Energie bzw. das großkanonische Potential

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

↖  
großkanonische  
Zustandssumme

Minimalprinzip für das großkanonische Potential

Betrachte auf der Menge aller Dichtoperatoren  $\rho$  das Funktional

$$\Phi[\rho] = S_p \left\{ \rho (H - \mu N + k_B T \ln \rho) \right\}$$

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

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

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

zunächst Beweis der Relation

$$\text{Sp}(\rho \ln \rho) \geq \text{Sp}(\rho \ln \rho')$$

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

$$\begin{aligned}
\text{Sp} \{ \rho (\ln \rho' - \ln \rho) \} &= \sum_{\alpha} \{ \langle \alpha | \rho \ln \rho' | \alpha \rangle - \langle \alpha | \rho \ln \rho | \alpha \rangle \} \\
&= \sum_{\alpha} \{ \rho_{\alpha} \langle \alpha | \ln \rho' | \alpha \rangle - \rho_{\alpha} \ln \rho_{\alpha} \langle \alpha | \alpha \rangle \} \\
&= \sum_{\substack{|\alpha\rangle \langle \alpha| = 1 \\ 0}} \{ \rho_{\alpha} \langle \alpha | 0 \rangle \langle 0 | \ln \rho' | 0 \rangle \langle 0 | \alpha \rangle \\
&\quad - \rho_{\alpha} \ln \rho_{\alpha} \langle \alpha | 0 \rangle \langle 0 | \alpha \rangle \}
\end{aligned}$$

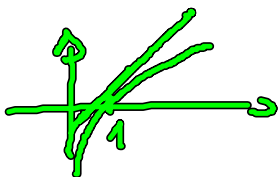
$$= \sum_{\alpha 0} \{ |\langle \alpha | 0 \rangle|^2 \rho_{\alpha} (\ln \rho'_{00} - \ln \rho_{\alpha}) \}$$

$$= \sum_{\alpha 0} |\langle \alpha | 0 \rangle|^2 \rho_{\alpha} \ln \frac{\rho'_{00}}{\rho_{\alpha}}$$

$$\leq \sum_{\alpha} \frac{\rho'_{00}}{\rho_{\alpha}} - 1$$

$$= \text{Sp} \rho' - \text{Sp} \rho = 0$$

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



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

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

Zurück zum Beweis  $\Phi[\rho_{\gamma}] \leq \Phi[\rho]$

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

$$\geq S_p(\rho(H - \mu N)) + k_B T S_p(\rho \ln \underline{\rho}_{\gamma})$$

\*

$$= S_p(\cancel{\rho(H - \mu N)}) + k_B T S_p(\cancel{\rho(H - \mu N)}) - k_B T S_p(\rho \ln \rho_{\gamma})$$

$$= -k_B T \ln \rho_{\gamma} = \Phi_{\gamma} = \Phi[\rho_{\gamma}]$$

$$\Phi[\rho] \geq \Phi[\rho_{\gamma}]$$

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

$$\Phi[\rho_{eff}] = S_p\{\rho_{eff}[H - \mu N + k_B T \ln \rho_{eff}]\}$$

$$= S_p\{\rho_{eff}[H - \mu N + k_B T(-\beta(H_{eff} - \mu N) - \ln Z_{eff})]\}$$

$$= S_p\{\rho_{eff}[H - H_{eff}]\} - \underbrace{k_B T \ln Z_{eff}}$$

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

Einsetzen von  $H$  und  $H_{\text{eff}}$

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

=> Übungsaufgabe

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

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

$$\left\{ \langle a_{l_2}^\dagger a_{l_2} \rangle_{\text{eff}} \frac{\partial}{\partial x_{l_1}} \langle a_{l_1}^\dagger a_{l_1} \rangle_{\text{eff}} + \langle a_{l_1}^\dagger a_{l_1} \rangle_{\text{eff}} \frac{\partial}{\partial x_{l_1}} \langle a_{l_2}^\dagger a_{l_2} \rangle_{\text{eff}} \right\} + \frac{\partial \Phi_{\text{eff}}}{\partial x_l}$$

$$\frac{\partial}{\partial x_{l_1}} \left( -k_B T \ln \underbrace{\left\{ \text{Sp} e^{-\beta(H_{\text{eff}} - \mu N)} \right\}}_{Z_{\text{eff}}} \right)$$

$$= \text{Sp} \left\{ a_{l_1}^\dagger a_{l_1} e^{-\beta(H_{\text{eff}} - \mu N)} \right\} \frac{1}{Z_{\text{eff}}} = \langle a_{l_1}^\dagger a_{l_1} \rangle_{\text{eff}}$$

$N = \sum_l a_l^\dagger a_l$

Umbenennung der Summenindizes

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

$$\Rightarrow x_{l_1} = \epsilon_{l_1} + \sum_{l_2} (V_{l_2 l_1}^{l_1 l_2} - V_{l_1 l_2}^{l_1 l_2}) \langle a_{l_2}^\dagger a_{l_2} \rangle_{\text{eff}}$$

Der effektive Einteilchen-Hamilton-Operator lautet dann:

$$H_{\text{eff}} = \sum_l \left( \underbrace{\epsilon_l}_{\text{Hartree-Term}} + \sum_{l'} \underbrace{(V_{l'l}^{ll'} - V_{ll'}^{ll'})}_{\text{Fock-Term Austausch}} \langle a_{l'}^\dagger a_{l'} \rangle \right) a_l^\dagger a_l$$

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



$$\begin{aligned}
 \langle H \rangle_{\text{eff}} &= \sum_{\ell} \epsilon_{\ell} \langle a_{\ell} + a_{\ell}^{\dagger} \rangle_{\text{eff}} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{\ell_1 \ell_2 \\ \ell_3 \ell_4}} V_{\ell_1 \ell_2 \ell_3 \ell_4}^{(4)} \langle a_{\ell_1} + a_{\ell_1}^{\dagger} a_{\ell_2} + a_{\ell_3} + a_{\ell_3}^{\dagger} a_{\ell_4} \rangle_{\text{eff}} \\
 &= \sum_{\ell} \epsilon_{\ell} \langle a_{\ell} + a_{\ell}^{\dagger} \rangle_{\text{eff}} + \frac{1}{2} \sum_{\ell_1 \ell_2} (V_{\ell_1 \ell_1 \ell_2 \ell_2}^{(4)} - V_{\ell_1 \ell_2 \ell_1 \ell_2}^{(4)}) \\
 &\quad \langle a_{\ell_1} + a_{\ell_1}^{\dagger} \rangle_{\text{eff}} \langle a_{\ell_2} + a_{\ell_2}^{\dagger} \rangle_{\text{eff}}
 \end{aligned}$$

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.

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

Zahl der Transpositionen  $\chi_{\mathcal{P}}$       Permutationsoperator  $\mathcal{P}$   
 Symmetrisierungsoperator

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

Damit folgt

$$\frac{p^2}{2m} - \frac{ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} = E_{kin} + E_{pot}$$

Elektron  
im Coulombfeld  
des z-fach  
positiv geladenen  
Kerns

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

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

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

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

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

=> Hartree-Fock-Gleichungen

direkter Term  
(Hartree-Term)

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

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

Austauschterm  
(Fock-Term)

$$= E_{KS} \boxed{\psi_S(r)}$$

Ohne WW -> Schrödingergleichung für die Einteilchen-Wellenfkt.  $\psi_S(r)$

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

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

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.  $\psi_s(r)$  nicht nur am Ort  $r$ ,  
sondern auch an allen anderen Orten  $r'$   
in die Gleichung eingehen.

Unmittelbare Folge der Ununterscheidbar-  
keit der Teilchen