

Jellium Modell (Fortsetzung)

Wdh: klassischer Hamiltonian des Jellium Modells

$$\| H_c = \frac{1}{2} \sum_{q \neq 0} W_q (V^2 p_{e,q} p_{e,q} - e^2 N) \|$$

Übergang zur Quantenfeldtheorie

$$p_{e,-q} \rightarrow \hat{p}_{e,-q} \quad N \rightarrow \hat{N}$$

Elektronenoperator

Ziel: $H_c = \frac{1}{2} \sum_{q \neq 0} W_q (V^2 \hat{p}_{e,-q} \hat{p}_{e,q} - e^2 \hat{N})$

$\hat{p}_{e,-q}$:

$$\hat{p}_e(\mathbf{r}) = -e \hat{n}(\mathbf{r}) = -e \sum_s \underbrace{\psi_s^\dagger(\mathbf{r}) \psi_s(\mathbf{r})}_{\text{Heisenberg operieren mit Spin}}$$

$$\hat{p}_{e,-q} = \int d\mathbf{r} e^{iq \cdot \mathbf{r}} \hat{p}_e(\mathbf{r}) = -e \int d\mathbf{r} e^{iq \cdot \mathbf{r}} \sum_s \psi_s^\dagger(\mathbf{r}) \psi_s(\mathbf{r})$$

\hat{N} :

$$\hat{N} = \int \hat{n}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}^3 = \int d\mathbf{r}^3 \sum_s \psi_s^\dagger(\mathbf{r}) \psi_s(\mathbf{r})$$

$$\psi_s(\mathbf{k}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k},s} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}$$

$$p_{e,-q} = -e \sum_{\mathbf{k},s} \frac{1}{V} \int d\mathbf{r} e^{iq \cdot \mathbf{r}} a_{\mathbf{k},s}^\dagger a_{\mathbf{k}',s} e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}') \cdot \mathbf{r}}$$

$$p_{e,-q} = -\frac{e}{V} \sum_{\mathbf{k},s} a_{\mathbf{k}+\mathbf{q},s}^\dagger a_{\mathbf{k},s}$$

einsetzen in H_c :

$$H_c = \frac{1}{2} \sum_{\substack{k, k' \\ q \neq 0 \\ s, s'}} V_q a_{k+q, s}^\dagger a_{k, s} a_{k'-q, s'}^\dagger a_{k', s'} - \frac{1}{2} \sum_{q \neq 0} \sum_{k, s} V_q a_{k, s}^\dagger a_{k, s}$$

$$V_q = e^2 W_q \quad \parallel \text{Vorgang: } V_q = \frac{e^2}{\epsilon_0 V} \frac{1}{q^2} \parallel \bar{U} A$$

$$a_{k+q, s}^\dagger a_{k, s} a_{k'-q, s'}^\dagger a_{k', s'} = \delta_{s, s'} \delta_{k, k'} a_{k+q, s}^\dagger a_{k, s} a_{k', s'}^\dagger a_{k', s'} \quad (i)$$

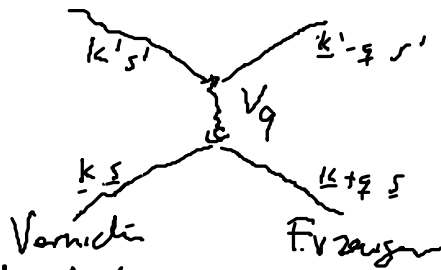
$$- a_{k+q, s}^\dagger a_{k'-q, s'}^\dagger a_{k, s} a_{k', s'} \quad (ii)$$

$$\parallel H_c = \frac{1}{2} \sum_{\substack{k, k' \\ q \neq 0 \\ s, s'}} V_q a_{k+q, s}^\dagger a_{k, s} a_{k'-q, s'}^\dagger a_{k', s'} \parallel$$

$$\parallel H_0 = \sum_{k, s} \epsilon_{k, s} a_{k, s}^\dagger a_{k, s} \parallel$$

$$\parallel H = H_0 + H_c \parallel \quad \text{Elektronen Sans Hamilton Operatoren}$$

Interpretation:



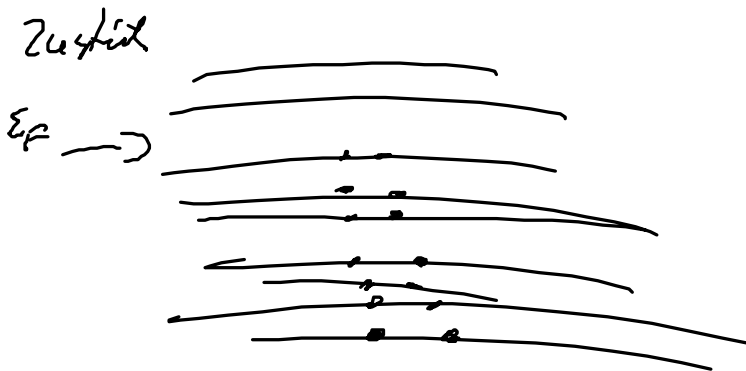
Führt die Wechselwirkung zu Elektronen Energieabsenken?
Kann die metallische Bindung erklären werden?

Wir müssen die Energie des Grundzustands berechnen! (für freie Elektronen z.B. Alkaliometalle)

Im Prinzip: $H = \underbrace{H_0}_{\substack{\text{freier} \\ \text{Anteil} \\ \text{Lösungsbasis}}} + \underbrace{H_{\text{coul}}}_{\text{Störung (kleine Störung bei geringen Elektronendichten!)}}$

Wir suchen Eigenzustand zu H_0 und vom Grundzustand!

Pauli Prinzip, jeder Zustand kann nur einmal besetzt werden!



bis Fermi Energie ϵ_F sind alle Zustände besetzt.

(Zustände von unten nach oben (bzgl. Energie))

$$|0\rangle_g = \prod_{\substack{k < k_F \\ s}} a_{k,s}^+ |0\rangle_{\text{Vakuum}}$$

Energie ohne Wechselwirkung (kinetische Anteil):

$$\langle 0 |_g H_0 | 0 \rangle_g = \sum_{k,s} \epsilon_{k,s} \langle 0 |_g a_{k,s}^+ a_{k,s} | 0 \rangle_g = \sum_{k,s} \epsilon_{k,s} n_{k,s} = \sum_{k,s} \theta(\epsilon_F - \epsilon_{k,s})$$

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

$$= \frac{V}{\pi^2} \frac{k_F^5}{5} \frac{\hbar^2}{2m}$$

k_F bestimmen

$$N = 2 \sum_{k \leq k_F} 1 = \frac{8\pi}{(2\pi)^3} V \frac{1}{3} k_F^3$$

$$\Rightarrow k_F = \left(3\pi^2 \frac{N}{V} \right)^{\frac{1}{3}} \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{N}{V} = n \\ \uparrow \\ \text{Elektronendichte} \end{array} \right.$$

$$\langle 0 |_g H_0 | 0 \rangle_g = \frac{\hbar^2 V}{10m\pi^2} (3\pi^2 n)^{\frac{5}{3}}$$

kinetische Anteil

Zerlegt der Coulomb-Anteil in 1. Ordnung Störungstheorie (Hartree-Fock Level)

Die Korrektur in 1. Ord. Störungstheorie ist:

$$\langle 0 |_g H_c | 0 \rangle_g = \frac{1}{2} \sum_{\substack{q \neq 0 \\ k, k', s, s'}} V_q \langle 0 |_g a_{k+q, s}^+ a_{k'-q, s'}^+ a_{k', s'} a_{k, s} | 0 \rangle_g$$

anwarte $\Rightarrow \theta(\epsilon_F - \epsilon_k) \theta(\epsilon_F - \epsilon_{k'})$

$$\Rightarrow \langle 0 |_g a_{k+q, s}^+ a_{k'-q, s'}^+ a_{k', s'} a_{k, s} | 0 \rangle_g$$

$q \neq 0$

$$= - \langle 0 |_g a_{k+q, s}^+ a_{k', s'} (-a_{k, s} a_{k'-q, s'}^+ + \delta_{kk'} \delta_{ss'}) | 0 \rangle_g$$

Bemerkung $a_{k'-q, s'}^+ |0\rangle_s = 0$ für $|k'-q| \leq k_F$
 da schon besetzt

$$= - \langle 0 |_s \underbrace{a_{k+q, s}^+ a_{k+q, s}}_{\parallel} |0\rangle_s \delta_{k, k'-q} \delta_{s, s'}$$

1 für $|k+q| \leq k_F!$ gleich Spin!

Auswertung der QM

$$\langle 0 |_s H_c |0\rangle_s = - \frac{1}{2} \sum_{\substack{q \neq 0 \\ k, k', s}} V_q \delta_{k+q, k'} \Theta(\epsilon_F - \epsilon_k) \Theta(\epsilon_F - \epsilon_{k'})$$

Dieser Integral wird gelöst

siehe Halls Kodex

Insbesondere gilt es:

$$= \frac{e^2 V}{(4\pi) 4\pi^3 \epsilon_0} (3\pi^2 n)^{\frac{4}{3}}$$

$$\langle 0 |_s H |0\rangle = \frac{1}{2} V \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0} (3\pi^2 n)^{\frac{4}{3}} - \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0} (3\pi^2 n)^{\frac{4}{3}}$$

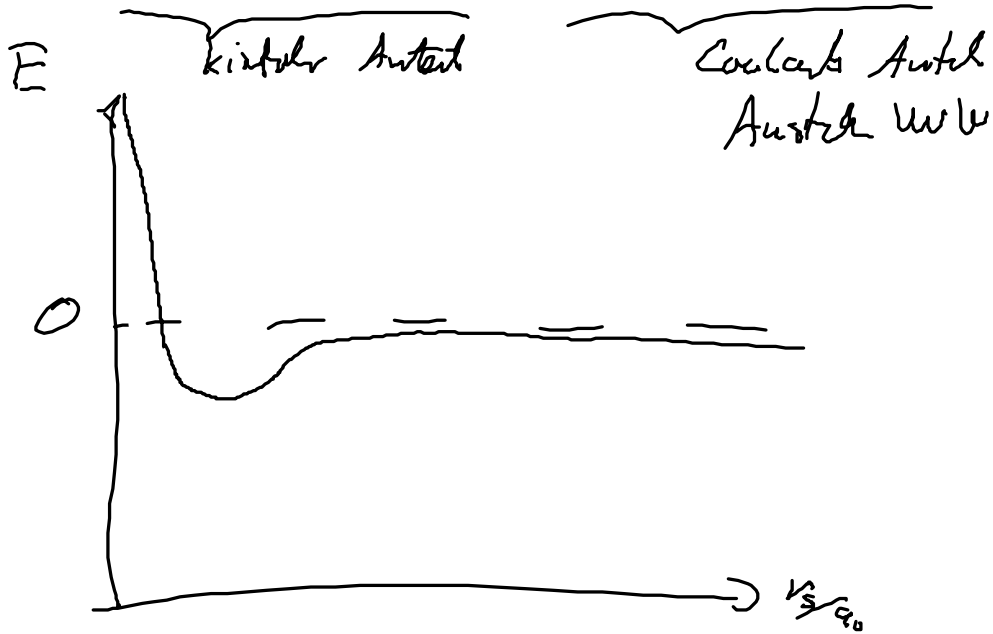
Dies kann umformuliert werden mit dem Wigner-Seitz Radius
 Radius einer Kugel die ein Teilchen umschließt.

$$\| r_s^{-3} = \frac{4\pi}{3} n a_0^3 \| \text{ in Einheiten des Bohrschen Radius}$$

Die Formel kann man jetzt auswerten

(Plus, Elementarladung, Excitationsenergie in eV)

$$E_{\text{seo}} = \frac{2,21}{r_s^2} \text{ rydberg} - \frac{0,916}{r_s} \text{ rydberg}$$



(i) Energie < 0 bindender Zustand

(ii) E_s existiert an optimaler Elektronendichte

\Rightarrow Phänomen der metallischen Bindung! wird qualitativ durch drei Aspekte der Austausch WW beschrieben.

Problem: Rechnung nur unter Absichten auf Hartree-Fock Level.

Adh. Teilchen mit gleicher Spin können sich hier beliebig nahe

(falsch die Coulomb's Abstoßung)

\Rightarrow Nichts Stelle Korrelationsenergie.

VII.2 Coulombs Hamiltonoperator

Die klassische Coulomb Wechselwirkung, Anteil Hamiltonian falls:

$$H_{\text{Coul}} = \frac{1}{2} \int d^3x \int d^3x' \rho(\underline{x}, t) \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{|\underline{x} - \underline{x}'|} \rho(\underline{x}', t) d^3x d^3x'$$

\uparrow
Elektronendichte

$$\rho(\underline{x}, t) = \psi^*(\underline{x}, t) \psi(\underline{x}, t)$$

$$= \frac{1}{2} \int d^3x \int d^3x' \psi^*(\underline{x}, t) \psi(\underline{x}, t) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\underline{x} - \underline{x}'|} \psi^*(\underline{x}', t) \psi(\underline{x}', t) d^3x d^3x'$$

Übergang in 2. Quantung, Problem die Ordnung der Operatoren ist nicht ausgezeichnet!

Wir wählen die Ordnung der Operatoren so dass keine Energie im Vakuum, sowie in Fockzuständen durch Coulomb WW auftritt.

$$H_{\text{Coul}} = \sum_{SS'} \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \psi_S^\dagger(\mathbf{r}) \psi_{S'}^\dagger(\mathbf{r}') \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \psi_S(\mathbf{r}) \psi_{S'}(\mathbf{r}')$$

Reihenfolge durch Vorzeichen in der Schrödinger-Gleichung festgelegt!

Ziel: Ausdruck für Coulomb Wechselwirkung der Blochfunktion

Erinnerung an Blochfunktion

$$\psi_{k_i k}(\mathbf{r}) = \frac{e^{i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}}}{\sqrt{V}} \psi_{k_i k}(\mathbf{r})$$

Aus gibt es: $\psi_S^\dagger(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}} \psi_{\mathbf{k}_1 k}^\dagger(\mathbf{r}) a_{\mathbf{k}_4}^\dagger$

- Einsetzen:

$$H_{\text{Coul}} = \sum_{\substack{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3, \mathbf{k}_4 \\ \mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3, \mathbf{k}_4}} V \int_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3, \mathbf{k}_4} a_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_4}^\dagger a_{\mathbf{k}_2, \mathbf{k}_2}^\dagger a_{\mathbf{k}_3, \mathbf{k}_3} a_{\mathbf{k}_4, \mathbf{k}_4}$$

$$V \int_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3, \mathbf{k}_4} = \int d\mathbf{r}_1 \int d\mathbf{r}_2 \psi_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_4}^\dagger(\mathbf{r}_1) \psi_{\mathbf{k}_2, \mathbf{k}_2}^\dagger(\mathbf{r}_2) \frac{1}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} e^{-\mathbf{k}_3 \cdot (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)} \psi_{\mathbf{k}_3, \mathbf{k}_3}(\mathbf{r}_1) \psi_{\mathbf{k}_4, \mathbf{k}_4}(\mathbf{r}_2)$$

$$= \dots = \frac{e^2}{V \epsilon_0 (|\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_3|^2 + \kappa^2)} \underbrace{\delta_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_4} \delta_{\mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3}}_{\text{gilt auch für } \mathbf{q}_i} \delta_{\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3 + \mathbf{k}_4}$$

- 1) Coulomb WW in dieser Näherung ändert nicht das Band.
- 2) Quasi Impuls wird erhalten.
- 3) Sieht Coulomb WW im Zellen Modell sehr ähnlich!