

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

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

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

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

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

↑  
exakter Grundzustand

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

Rechtferdig:  $|\varphi_0\rangle$  gute Schätzung oder  $E_{kin} |\varphi_0\rangle$   
 $H_{el-el}$  ist Störungstheorie

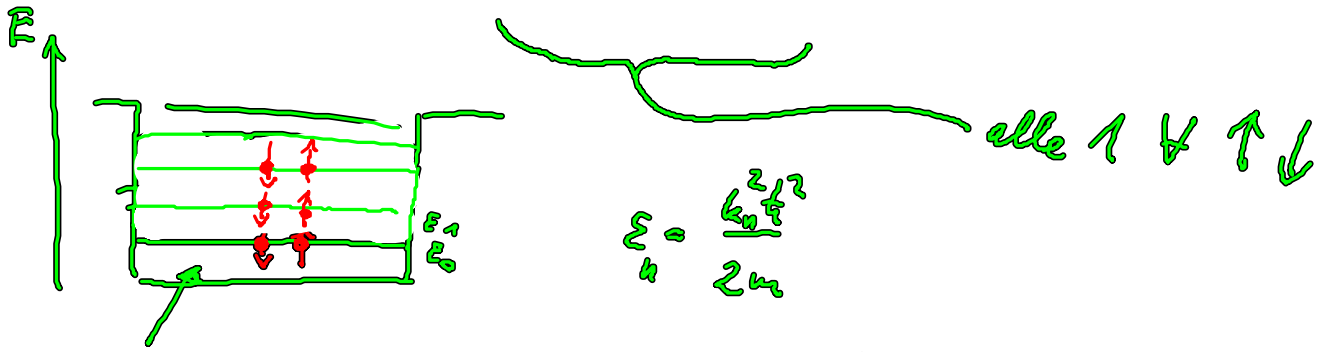
beginnen mit  $\underline{H}_{kin}$ , später  $\underline{H}_{el-el}$ :

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

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

$$|\varphi_0\rangle = |n_1^{k_1}\rangle |n_2^{k_2}\rangle \dots |n_F^{k_F}\rangle$$

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



ebenfalls nach Pauliprinzip besetzt

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

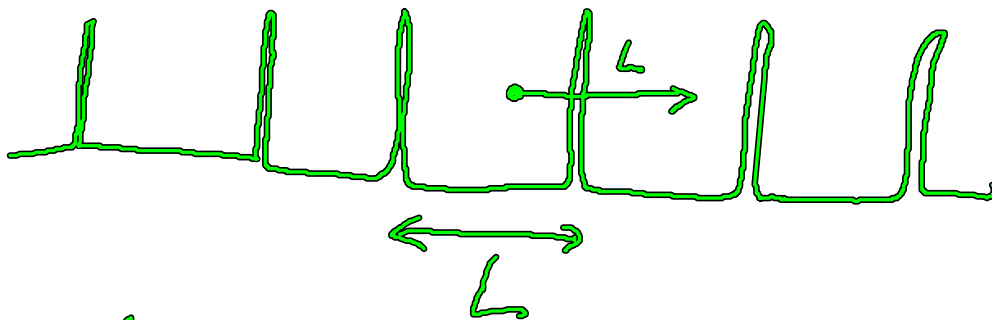
$$= \sum_{k_s} \epsilon_{k_s} n_{k_s}$$

$k: k_1$  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 Käste der Länge

Physik soll nicht von Nummer des Kastens abhängen  
also muß:

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

↑  
Wellenfunktion

Verdröb. 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 darstellb.

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

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

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

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

$$\Delta k \rightarrow 0$$

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

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

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

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

$\uparrow$  Elektronenzahl  $n = \frac{N}{V}$  Teilchendichte

Sinnvolle Umschreibg. weil

z. B. verschiedene  $\rho$ -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 Einheit  
des Bohr radius

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

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

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

$$\bar{E}_{kin} = N E_{Ryd} \cdot \frac{221}{r_s^2} > 0$$

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  $u$  ab

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

und der kinetischen Energie folgt die potentielle Energie

$$E_{\text{pot}} = \langle \varphi_0 | \underline{H}_{\text{el-el}} | \varphi_0 \rangle$$

$$= \frac{1}{2} \sum_{\substack{k p q \\ s s'}} v_q \langle \varphi_0 | a_{k+q s}^\dagger a_{p-q s'}^\dagger a_{p s'} a_{k s} | \varphi_0 \rangle$$

Übungsaufgabe

$$= \frac{1}{2} \sum_{\substack{k p q \\ s s'}} v_q \left( \langle \varphi_0 | a_{k+q s}^\dagger a_{k s} | \varphi_0 \rangle \langle \varphi_0 | a_{p-q s'}^\dagger a_{p s'} | \varphi_0 \rangle \right)$$

$$\textcircled{q \neq 0} - \langle \varphi_0 | a_{k+q s}^\dagger a_{p s'} | \varphi_0 \rangle \langle \varphi_0 | a_{p-q s'}^\dagger a_{k s} | \varphi_0 \rangle$$

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

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

$10_4 - 10_4$ ,  $2l - 10_4$  WC kompensiert wird

dh. es kommt zu einer Kompensation des

quant. klass. WW.

—  $\hat{=}$  den quant. und klass. Beitrag,  
handl. d. Austauschwechselwirkg. der HF-  
gleichung in QM.

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

$$E_{\text{pot}} = -\frac{1}{2} \sum_{\substack{q, k \\ s}} V_q \langle \mathbb{1}_0 | \hat{u}_{k+q, s} \hat{u}_{k, s} | \mathbb{1}_0 \rangle$$
$$= -\frac{1}{2} \sum_{\substack{q, k \\ s}} V_q n_{k+q, s} n_{k, s}$$

Bemerkungen z. potentiell. Energie

a) der Coulomb-Term der in die Energie eingeht  
ist der quant. und klass. Austauschterm:  
wird daran erkannt, daß wir Teilchen mit  
gleicher Spins wechselwirken ( $\delta_{ss'}$ )

b) der erste Coulomb-Term wird durch die

klassische  $l_{0a} - l_{0c}$ ,  $E_l - l_{0c}$  wo kompariert,  
wie in klassischer E-Dynamik

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

Grundzustands  $\left( \begin{array}{c} \text{Diagramm eines Kristalls mit Elektronen} \\ \epsilon = \frac{4\pi q^2}{2\epsilon} \end{array} \right) \rightarrow \text{Bildungsprozess?}$

$E_{pot}$  läßt sich in  $r_s$  und  $E_{Ryd}$  ausgedrückt werden

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

$\sum_{q,k} \rightarrow \int d^3q \int d^3k$        $\int d^3q \int d^3k$        $\int d^3q \int d^3k$        $\int d^3q \int d^3k$   
 Spin-Summe über s       $V_q$

Die Integrale lassen sich berechnen und man erhält:

$$E_{pot} = -N \frac{0.916}{r_s} E_{Ryd}$$

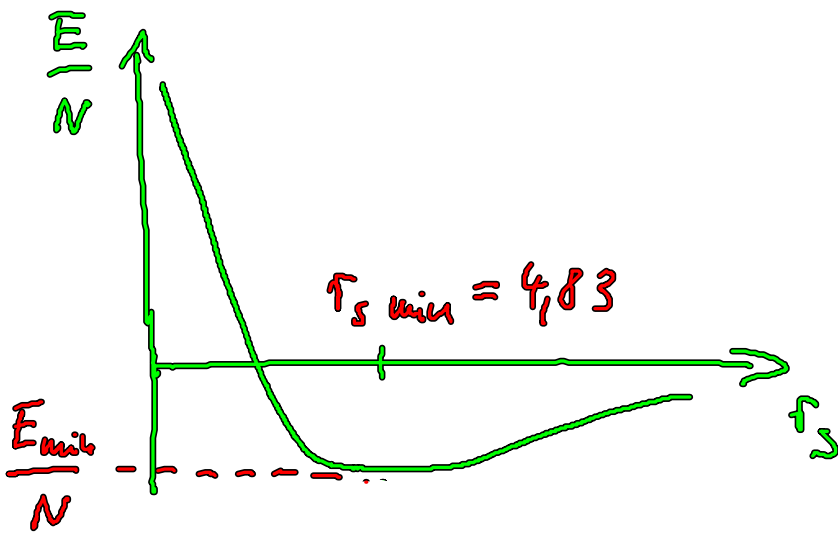
Die Gesamtenergie des Elektronengases ist:



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

$\uparrow$  Energie / Teilchen       $\uparrow$  E-Skala       $\uparrow$  Beitrag der kinetischen Energie       $\uparrow$  Beitrag der potentiellen Energie (el-el-WW)

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



Interpretation :

a)  $E < 0$  ist bzgl. 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

$$E_{\text{mit}} / N \approx 1,31 \text{ eV}$$

$$\tau_{\text{Spin}} \approx 3,96 \text{ a.}$$

→ Metallische Bindung kann durch  
gen. Austausch-WW (2 gleich spins  
Stöße sind ab) erklärt werden.

d) zu dieser HF-Theorie gilt 2. Korrektura:

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

↑  
(hier bestrahlt)

↑  
Korrektura energie

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

↑  
Unendlich Auf-  
summation von  
Termen in der Störung  $V_1$