

# VII. Elektron - Elektron Wechselwirkung

## VII.1 Jellium Modell

Einfaches Modell für Alkali-Metalle

Jellium (Jelly ist Marmelade)

Idee: Ionen bilden positiven Ladungshintergrund für Elektronen (Dabei ist das geeignet für schwach gebundene Elektronen)



Startpunkt: Klassische Hamiltonoperatoren der Coulomb Wechselwirkung

$$H_C = \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \alpha'} \int d^3r \int d^3r' \underbrace{\rho_{\alpha}(r)}_{\text{Ladungsdichte}} \underbrace{\rho_{\alpha'}(r')}_{\text{Ladungsdichte}} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}$$

$\alpha$  kann Ionen oder Elektronen

$$\rho_{\alpha}(r) = (-e) \sum_{i=1}^N \delta(r - r_i) \quad \text{Ladungsdichte der Elektronen}$$

und konstanter Hintergrund für die Ionen

$$\rho_i(r) = e \frac{N}{V} \quad (N \text{ Anzahl der Ionen})$$

Wir führen eine Fourierschreibweise durch (aus Faltung in Ortsraum wird Produkt)

$$H_C = \frac{V^2}{2} \sum_{\alpha \neq \alpha', q} W_q \rho_{\alpha, -q} \rho_{\alpha', q}$$

$$\text{mit } \rho_{e, q} = -\frac{e}{V} \sum_{i=1}^N e^{-iq \cdot r_i}$$

und  $g_{i,q} = \frac{eN}{V} S_{q,0}$  konstante Ladungsdichte

Das sehen wir aber erst:

$$H_c = \underbrace{H_c^{e-e}}_{\substack{\text{Elektron-Elektron} \\ \text{WW}}} + \underbrace{H_c^{e-i}}_{\substack{\text{Elektron-Ion} \\ \text{WW}}} + \underbrace{H_c^{i-i}}_{\substack{\text{Ion-Ion} \\ \text{WW}}}$$

$$H_c^{e-e} = \frac{e^2}{2} \sum_{i,j \neq} W_q e^{iq(k_i - k_j)}$$

$$= \frac{e^2}{2} \left( \sum_{i,j \neq 0} W_q e^{iq(k_i - k_j)} + W_{q=0} N^2 \right)$$

Anzahl der Elektronen

$$H_c^{e-i} = -\frac{e^2}{2} \sum_{i,j \neq} W_q N S_{q,0} \left( \underbrace{e^{iq \cdot x_i}}_{\text{Sel, } q} + \underbrace{e^{-iq \cdot x_j}}_{\text{Sel, } -q} \right)$$

Durch statische Energiebeitrag der Elektronen

$$= -e^2 W_{q=0} N^2$$

Die Wechselwirkungsenergie von Elektronen im konstanten Ionen Hintergrund

Logisch, egal wie die Elektronen verteilt sind, es sieht immer den gleich konstanten Hintergrund

$$H_c^{i-i} = \frac{e^2}{2} W_{q=0} N^2$$

Wir addieren jetzt die Beiträge auf

$$\| H_C = \frac{e^2}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ q \neq 0}} W_q e^{iq \cdot (x_i - x_j)} \| \quad (*) \quad \text{Coulomb's Ham Op im Jellium Modell}$$

$q \neq 0 \leftarrow q=0$  ist hier ausgeschlossen  $\int$

Schauen wir uns das genauer an

$$\sum_{\substack{i,j=1 \\ q=0}} W_q e^{iq \cdot (x_i - x_j)} = \sum_{i \neq 0} W_q e^{iq \cdot x_i} \sum_{j \neq i} e^{-iq \cdot x_j}$$

$$= \sum_{i \neq 0} W_q e^{iq \cdot x_i} \left( \sum_j e^{-iq \cdot x_j} - e^{-iq \cdot x_i} \right)$$

$$= \sum_{i,j \neq 0} W_q e^{iq \cdot (x_i - x_j)} - N \sum_{q \neq 0} W_q \quad \underbrace{- e^{-iq \cdot x_i}}_{\text{abzüglich der Selbst WW}}$$

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

Coulomb's Hamilton Operator des Jellium Modells

Übergang zur Quantenfeldtheoretisch Darstellung

ersetze Größen durch Operatoren:

$$\rho_{q,-q} \rightarrow \hat{\rho}_{q,-q}^\dagger$$

$$N \rightarrow \hat{N}$$

Elektronenzahloperator

$$H_c = \frac{1}{2} \sum_{q \neq 0} W_q \left( V_{q, -q}^\dagger \rho_{q, -q}^\dagger - e^2 \hat{U} \right)$$

$\rho_{e-q}^\dagger$ :

$$\rho_e^\dagger(x) = -e \hat{n}^\dagger(x) = -e \sum_s \psi_s^\dagger(x) \psi_s(x)$$

Ortsabhängige Ladungsdichte  $\nearrow$  Teilchen dichte  $\nearrow$  durch Heisenberg operator ersetzen.

$\psi_s^\dagger, \psi_s \leftarrow$  Spin!

$$\rho_{e,-q}^\dagger = \int dx e^{iq \cdot x} \rho_e^\dagger(x) = -e \int dx e^{iq \cdot x} \sum_s \psi_s^\dagger(x) \psi_s(x)$$

Weiterhin ist

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

Wir nehmen freie Elektronen: Ebene Wellen!

Dann ist

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

$$\rho_{e,-q}^\dagger = -e \sum_{\underline{k}, s} \frac{1}{V} \int dx e^{iq \cdot x} a_{\underline{k}, s}^\dagger a_{\underline{k}, s} e^{i(\underline{k} - \underline{k}') \cdot \underline{x}}$$

$$\rho_{e,-q}^\dagger = -\frac{e}{V} \sum_{\underline{k}, s} a_{\underline{k}+\underline{q}, s}^\dagger a_{\underline{k}, s} \delta_{\underline{k}-\underline{k}', -\underline{q}}$$

Einsetzen in  $H_c$ :

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

$$V_q = e^2 W_q \quad || \text{Vorfaktor } V_q = \frac{e^2}{\epsilon_0 V} \frac{1}{q^2} ||$$

Hamilton Operator in Normalorder bringen!

$$a_{k+q,s}^+ a_{k,s} a_{k'-q,s}^+ a_{k',s} = \delta_{ss'} \delta_{k,k'-q} a_{k+q,s}^+ a_{k',s} - a_{k+q,s}^+ a_{k'-q,s}^+ a_{k,s} a_{k',s}$$

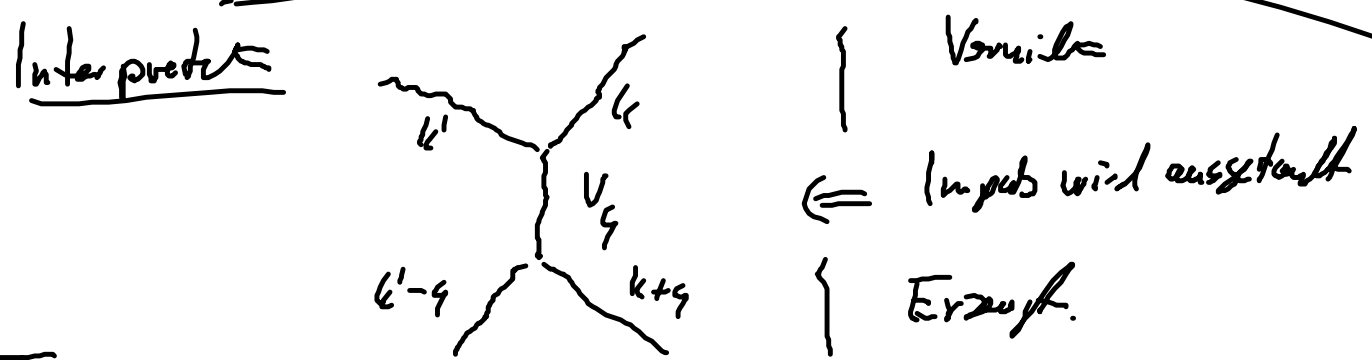
$$H_c = \frac{1}{2} \sum_{\substack{k,k' \\ q \neq 0 \\ s,s'}} V_q a_{k+q,s}^+ a_{k'-q,s}^+ a_{k',s} a_{k,s} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{k,s \\ q \neq 0}} V_q a_{k,s}^+ a_{k,s} - \frac{1}{2} \sum_{\substack{k,s \\ q \neq 0}} a_{k,s}^+ a_{k,s}$$

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

$$H = H_0 + H_c$$

Elektronen Gas  
Hamilton Oper

Und nun zu Metallischen Bindung in 3D Elektron Gas



Führt dies WW zwischen den Elektronen zu einer Energieabsenkung, kann eine Bindung erklärt werden?

Dazu müssen wir die Energie des Grundzustandes berechnen für freie Elektronen (Alkalimetalle volle Schalen der Ionen)

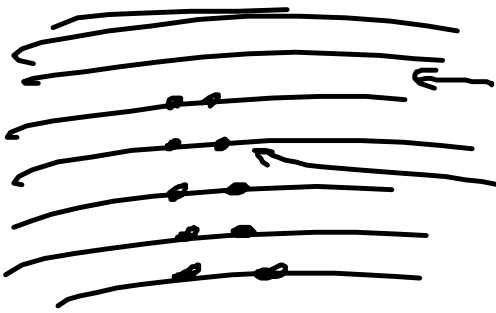
Im Prinzip:  $H = H_0 + H_c$

$\underbrace{H_0}_{\text{Eig. Zustand}}$ 
 $+$ 
 $\underbrace{H_c}_{\text{Störung}}$ 
 (klein bei geringer Elektronendichte)

Wir suchen einen Eigenzustand zu  $H_0$  und dann die Grundzustand!

Pauli Prinzip, jeder Zustand kann nur einmal

besetzt werden!



Zustände

bis Fermi Energie besetzt ( $T=0$ )

Zustände werden von unten nach oben aufgefüllt!

Also Grundzustand

$$|0\rangle_g = \prod_{\substack{k_i < k_F \\ s}} a_{k_i s}^\dagger |0\rangle_{\text{Vakuum}}$$

Energie oben Coulomb, WCV (kinetische Anteil)

$$\begin{aligned} \langle 0|_g H_0 |0\rangle_g &= \sum_{\substack{k \leq k_F \\ s}} \epsilon_{k,s} \langle 0|_g a_{k,s}^\dagger a_{k,s} |0\rangle_g \\ &= \sum_{k,s} \epsilon_k n_{k,s} = \sum_{k,s} \epsilon_k \theta(\epsilon_F - \epsilon_k) \\ &= \frac{2}{\pi} \frac{V}{(2\pi)^3} \int_{|k| < k_F} d^3k \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = 4\pi \frac{2V}{(2\pi)^3} \int_0^{k_F} dk k^2 \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \\ &= \frac{V}{\pi^2} \frac{k_F^5}{5} \frac{\hbar^2}{2m} \end{aligned}$$



$k_F$  mit Teilchenzahl bestimmt

$$\begin{aligned} N = 2 \sum_{k \leq k_F} 1 &= \frac{8\pi}{(2\pi)^3} V \frac{1}{3} k_F^3 \\ \Rightarrow k_F &= \left( 3\pi^2 \frac{N}{V} \right)^{\frac{1}{3}} \end{aligned}$$

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

Nächster Schritt Coulomb Anteil in Summe ein Störungs Theorie 1. Ordnung (Hartree-Fock Level)

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

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

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

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

Beachte  $\langle 0 |_g a_{k'-q, s'}^\dagger | 0 \rangle_g = 0$  für  $|k'-q| \leq k_F$ !  
Das sieht besudt!

$$= - \langle 0 |_g a_{k+q, s}^\dagger a_{k+q, s} | 0 \rangle_g \delta_{k, k'-q} \delta_{s, s'} \leftarrow \text{gleich spez!}$$

1'' für  $k+q \leq k_F$  // Austausch der QM!

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

! Dieses Integral wird dann gelöst (siehe Haus Koch für Reduz)

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

Ins geht: S:VA 2

$$\langle 0 |_g H | 0 \rangle_g = \frac{\hbar^2 V}{10m\pi^2} (3\pi^2 n)^{\frac{5}{3}} - \frac{e^2 V}{(4\pi) 4\pi^3 \epsilon_0} (3\pi^2 n)^{\frac{4}{3}}$$

Das kann umformuliert werden mit Wigner-Seitz-Radius  $r_s$ !  
Radius ein Kugel die genau ein Teilchen einschließt

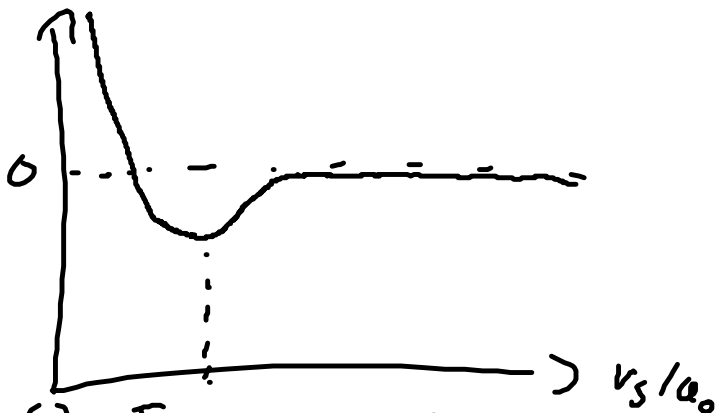
$\| r_s^{-3} = \frac{4\pi}{3} n a_0^3 \|$  in Einheiten des Bohrs Radius  
 Die Form kann angepasst werden (s. Pines, Elementary Excitations in Solids)

Rydberg  $\Sigma_{Ryd} = \frac{1}{2m a_0^2}$

$E_{gs} = \frac{2.21}{r_s^2} \text{ rydberg} - \frac{0.916}{r_s} \text{ rydberg}$

$E$  in Rydber Kinetische Anteil

Austauschanteil, führt zur Energieabsenkung  $\Rightarrow$  Bindung



- (i)  $E_{gs} < 0 \Rightarrow$  bindender Zustand
- (ii) Es existiert optimale Elektronendichte (Abstand der Gitteratome)  $\Rightarrow$  Phänomen der metallischen Bindung! qualitativ durch Abschirmen der Austausch WW versteht!

Die Rody in der 1. Ordnung Störungslehre entspricht bei Komplexentwicklung Hartree-Fock Level!

Achtung hier können sich Teilchen mit Spin beliebig nahe! (falsch Coulomb Abstoßungs feld)  
 Nächste Stufe Korrelationsenergie!