

Viel-Teilchen-Modellsysteme

2

2.1	Kristallelektronen	37
2.1.1	Nicht wechselwirkende Bloch-Elektronen	37
2.1.2	Jellium-Modell	42
2.1.3	Hubbard-Modell	53
2.1.4	Aufgaben	57
2.2	Gitterschwingungen	62
2.2.1	Harmonische Näherung	62
2.2.2	Phononengas	66
2.2.3	Aufgaben	72
2.3	Elektron-Phonon-Wechselwirkung	74
2.3.1	Hamilton-Operator	74
2.3.2	Effektive Elektron-Elektron-Wechselwirkung	78
2.3.3	Aufgaben	82
2.4	Spinwellen	85
2.4.1	Klassifikation der magnetischen Festkörper	85
2.4.2	Modellvorstellungen	88
2.4.3	Magnonen	91
2.4.4	Spinwellennäherung	96
2.4.5	Aufgaben	97
	Kontrollfragen	100

In diesem Abschnitt sollen einige häufig diskutierte Modellsysteme eingeführt werden, an denen wir später die Elemente der abstrakten Theorie demonstrieren und testen wollen. Bei der Formulierung der Modell-Hamilton-Operatoren werden wir bereits das Transformieren von der ersten in die zweite Quantisierung üben können. Die ausgewählten Beispiele stammen sämtlich aus dem Bereich der Theoretischen Festkörperphysik und sollen mit ein paar einführenden Bemerkungen vorbereitet werden.

Der Festkörper ist sicher ein Viel-Teilchen-System,

$$FK = \sum_{i=1}^N (\text{Teilchen})_i ,$$

zusammengesetzt aus Atomen oder Molekülen, die miteinander wechselwirken. Das *Teilchen* besteht aus einem oder mehreren positiv geladenen Kernen und einer negativen Elektronenhülle. Man unterscheidet **Rumpfelektronen** und **Valenzelektronen**. Die Rumpfelektronen sind fest gebunden, d. h. in unmittelbarer Kernnähe lokalisiert. Sie stammen in der Regel aus abgeschlossenen Schalen – Ausnahmen sind z. B. die 4f-Elektronen der Seltenen Erden – und haben damit kaum Einfluss auf typische Festkörpereigenschaften. Dies ist anders bei den Valenzelektronen, die aus nicht abgeschlossenen Schalen stammen und z. B. für die Festkörperbindung zuständig sind. Natürlich ist die Aufteilung in Rumpf- und Valenzelektronen nicht immer eindeutig. Darin liegt bereits eine gewisse Näherung. Unter einem **Gitterion** versteht man in diesem Sinne die Summe aus Kern plus Rumpfelektronen. Dies ergibt das folgende **Modell**:

Festkörper:

wechselwirkendes Teilchensystem aus Gitterionen und Valenzelektronen.

Wie sieht der zugehörige Hamilton-Operator aus?

$$H = H_e + H_i + H_{ei} . \quad (2.1)$$

Das **Teilsystem der Elektronen** wird durch den Operator H_e beschrieben:

$$H_e = \sum_{i=1}^{N_e} \frac{p_i^2}{2m} + \frac{1}{2} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j}^{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \equiv H_{e, \text{kin}} + H_{ee} . \quad (2.2)$$

N_e ist die Anzahl der Valenzelektronen. Der erste Summand stellt deren kinetische Energie, der zweite Summand ihre Coulomb-Wechselwirkung dar. $\mathbf{r}_i$, $\mathbf{r}_j$ sind die Elektronenorte.

Das **Teilsystem der Ionen** wird bestimmt durch den Operator H_i :

$$H_i = \sum_{\alpha=1}^{N_i} \frac{p_{\alpha}^2}{2M_{\alpha}} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta}^{\alpha \neq \beta} V_i (\mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{R}_{\beta}) \equiv H_{i, \text{kin}} + H_{ii} . \quad (2.3)$$

Die Ion-Ion-Wechselwirkung soll hier zunächst nicht weiter spezifiziert werden. Es handelt sich aber auf jeden Fall um eine Paarwechselwirkung. Sie ist mitverantwortlich dafür,

2.1 Kristallelektronen

dass die Gleichgewichtslagen der Ionen $\mathbf{R}_\alpha^{(0)}$ ein streng periodisches Kristallgitter definieren. Die Ionen führen um diese Gleichgewichtslagen Schwingungen aus. Deren Energien sind quantisiert. Das Elementarquant heißt **Phonon**. Es ist deshalb zweckmäßig, H_{ii} noch einmal aufzuspalten in

$$H_{ii} = H_{ii}^{(0)} + H_p . \quad (2.4)$$

$H_{ii}^{(0)}$ bestimmt z. B. die Festkörperbindung, H_p die Gitterdynamik.

Die **Wechselwirkung der beiden Teilsysteme** wird schließlich durch

$$H_{ei} = \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{\alpha=1}^{N_i} V_{ei}(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_\alpha) \quad (2.5)$$

wiedergegeben, wobei auch hier eine weitere Aufteilung zweckmäßig ist:

$$H_{ei} = H_{ei}^{(0)} + H_{ep} . \quad (2.6)$$

$H_{ei}^{(0)}$ betrifft die Wechselwirkung der Elektronen mit in Gleichgewichtspositionen befindlichen Ionen. H_{ep} ist die Elektron-Phonon-Wechselwirkung.

Die exakte Lösung für das Gesamtsystem (2.1) erscheint unmöglich. Eine Approximation kann in den folgenden drei Schritten erfolgen:

1. Elektronenbewegung, z. B. im starren Ionengitter: $H_e + H_{ei}^{(0)}$.
2. Ionenbewegung, z. B. im homogenen Elektronensee: H_p .
3. Kopplung, z. B. störungstheoretische Behandlung von H_{ep} .

Entsprechend dieses Konzepts diskutieren wir im nächsten Abschnitt zunächst das elektronische Teilsystem.

2.1 Kristallelektronen

2.1.1 Nicht wechselwirkende Bloch-Elektronen

Wir betrachten zunächst Elektronen in einem starren Ionengitter, die nicht miteinander, sondern nur mit dem periodischen Gitterpotential wechselwirken, d. h., wir suchen die Eigenlösungen des folgenden Hamilton-Operators:

$$H_0 = H_{e, \text{kin}} + H_{ei}^{(0)} . \quad (2.7)$$

Die in ihren Gleichgewichtspositionen verankerten Ionen definieren das so genannte **Gitterpotential**:

$$\hat{V}(\mathbf{r}_i) = \sum_{\alpha=1}^{N_i} V_{ei}(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_\alpha^{(0)}) . \quad (2.8)$$

Für die Ionenpositionen $\mathbf{R}_\alpha^{(0)}$ gilt genauer:

$$\begin{aligned} \mathbf{R}_\alpha^{(0)} &\Rightarrow \mathbf{R}_s^n = \mathbf{R}^n + \mathbf{R}_s, \\ \mathbf{n} &= (n_1, n_2, n_3) ; \quad n_i \in \mathbb{Z}. \end{aligned} \quad (2.9)$$

$\mathbf{R}^n$ definiert das Bravais-Gitter:

$$\mathbf{R}^n = \sum_{i=1}^3 n_i \mathbf{a}_i. \quad (2.10)$$

$\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ sind die primitiven Translationen. $\mathbf{R}_s$ sind die Ortsvektoren der Basisatome. Die erwähnte Periodizität betrifft das Bravais-Gitter:

$$\widehat{V}(\mathbf{r}_i + \mathbf{R}^n) \stackrel{!}{=} \widehat{V}(\mathbf{r}_i). \quad (2.11)$$

$\widehat{V}(\mathbf{r}_i) = \widehat{V}(\hat{\mathbf{r}}_i)$ ist ein Ein-Teilchen-Operator, und dies überträgt sich auf:

$$H_{\text{ei}}^{(0)} = \sum_{i=1}^{N_e} \widehat{V}(\hat{\mathbf{r}}_i). \quad (2.12)$$

Wir haben deshalb die folgende Eigenwertgleichung zu lösen:

$$h_0 \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \varepsilon(\mathbf{k}) \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \quad (2.13)$$

Man nennt $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ eine **Bloch-Funktion** und $\varepsilon(\mathbf{k})$ die zugehörige **Bloch-Energie**. $\mathbf{k}$ ist ein Wellenvektor der ersten Brillouin-Zone. Mit h_0 ist der Operator

$$h_0 = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + \widehat{V}(\hat{\mathbf{r}}) \quad (2.14)$$

gemeint. Die Lösung (2.13) stellt für realistische Gitter ein nichttriviales Problem dar. Aus der Periodizität (2.11) des Gitterpotentials leitet man das fundamentale **Bloch'sche Theorem** ab:

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}^n) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}^n} \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \quad (2.15)$$

Macht man den üblichen Ansatz

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}, \quad (2.16)$$

so muss die Amplitudenfunktion gitterperiodisch sein:

$$u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}^n) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \quad (2.17)$$

Die Bloch-Funktionen $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ bilden ein vollständiges, orthonormiertes System:

$$\int d^3r \psi_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) \psi_{\mathbf{k}'}(\mathbf{r}) = \delta_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} , \quad (2.18)$$

$$\sum_{\mathbf{k}}^{\text{1. BZ}} \psi_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}') = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') . \quad (2.19)$$

Summiert wird über alle Wellenvektoren $\mathbf{k}$ der ersten Brillouin-Zone. Diese sind wegen periodischer Randbedingungen diskret. – Da h_0 keine Spinanteile enthält, faktorisiert die Eigenfunktion in einen Spin- und einen Ortsanteil:

$$\begin{aligned} |\mathbf{k}\sigma\rangle &\Leftrightarrow \text{Bloch-Zustand} , \\ \langle \mathbf{r} | \mathbf{k}\sigma \rangle &= \psi_{\mathbf{k}\sigma}(\mathbf{r}) = \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \chi_{\sigma} , \\ \chi_{\uparrow} &= \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}; \quad \chi_{\downarrow} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} . \end{aligned} \quad (2.20)$$

Falls Elektronen aus verschiedenen Energiebändern betrachtet werden, erscheint an der Bloch-Funktion noch ein Bandindex n . Wir beschränken uns hier jedoch auf Elektronen aus einem einzigen Band.

Wir definieren:

$a_{\mathbf{k}\sigma}^+ \quad (a_{\mathbf{k}\sigma})$: **Erzeugungs-(Vernichtungs-)operator eines Bloch-Elektrons.**

Da H_0 ein Ein-Teilchen-Operator ist, folgt aus (1.100):

$$H_0 = \sum_{\substack{\mathbf{k}\sigma \\ \mathbf{k}'\sigma'}} \langle \mathbf{k}\sigma | h_0 | \mathbf{k}'\sigma' \rangle a_{\mathbf{k}\sigma}^+ a_{\mathbf{k}'\sigma'} .$$

Das Matricelement lässt sich leicht berechnen

$$\langle \mathbf{k}\sigma | h_0 | \mathbf{k}'\sigma' \rangle = \varepsilon(\mathbf{k}') \langle \mathbf{k}\sigma | \mathbf{k}'\sigma' \rangle = \varepsilon(\mathbf{k}) \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \delta_{\sigma\sigma'} , \quad (2.21)$$

da $|\mathbf{k}\sigma\rangle$ Eigenzustand zu h_0 ist. Damit folgt:

$$H_0 = \sum_{\mathbf{k}\sigma} \varepsilon(\mathbf{k}) a_{\mathbf{k}\sigma}^+ a_{\mathbf{k}\sigma} = \sum_{\mathbf{k}\sigma} \varepsilon(\mathbf{k}) n_{\mathbf{k}\sigma} . \quad (2.22)$$

Die Bloch-Operatoren $a_{\mathbf{k}\sigma}$, $a_{\mathbf{k}\sigma}^+$ erfüllen natürlich die fundamentalen Vertauschungsrelationen:

$$[a_{\mathbf{k}\sigma}, a_{\mathbf{k}'\sigma'}]_+ = [a_{\mathbf{k}\sigma}^+, a_{\mathbf{k}'\sigma'}^+]_+ = 0 , \quad (2.23)$$

$$[a_{\mathbf{k}\sigma}, a_{\mathbf{k}'\sigma'}^+]_+ = \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \delta_{\sigma\sigma'} . \quad (2.24)$$

Vernachlässigt man die kristalline Struktur des Festkörpers und betrachtet das Ionengitter lediglich als positiv geladenen, homogenen Hintergrund für das Elektronensystem ($\widehat{V}(\mathbf{r}) = \text{const}$), so werden aus den Bloch-Funktionen ebene Wellen,

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \xrightarrow{[\widehat{V}=\text{const}]} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}, \quad (2.25)$$

und aus den Bloch-Energien wegen $p^2 / 2m = -(\hbar^2 / 2m)\Delta$:

$$\varepsilon(\mathbf{k}) \xrightarrow{[\widehat{V}=\text{const}]} \frac{\hbar^2 k^2}{2m}. \quad (2.26)$$

(V ist das Volumen des Festkörpers! Man unterscheide V von $\widehat{V}$, dem Gitterpotential!) Wir wollen noch zwei weitere, für Anwendungen wichtige Darstellungen von H_0 diskutieren, z. B. die mit

Feldoperatoren

$$\widehat{\psi}_{\sigma}^+(\mathbf{r}), \quad \widehat{\psi}_{\sigma}(\mathbf{r}),$$

die wie in (1.63) bis (1.69) zu verstehen sind, wobei wir allerdings zusätzlich den Spin des Elektrons berücksichtigen. Die Verallgemeinerung der früheren Formeln liegt auf der Hand. So gilt z. B.:

$$[\widehat{\psi}_{\sigma}(\mathbf{r}), \widehat{\psi}_{\sigma'}^+(\mathbf{r}')]_+ = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \delta_{\sigma\sigma'}. \quad (2.27)$$

Damit folgt für H_0 :

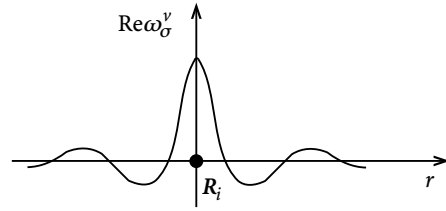
$$\begin{aligned} H_0 &= \sum_{\sigma, \sigma'} \iint d^3r d^3r' \langle \mathbf{r}\sigma | h_0 | \mathbf{r}'\sigma' \rangle \widehat{\psi}_{\sigma}^+(\mathbf{r}) \widehat{\psi}_{\sigma'}(\mathbf{r}') \\ &= \sum_{\sigma, \sigma'} \iint d^3r d^3r' \delta_{\sigma\sigma'} \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_{\mathbf{r}'} + \widehat{V}(\mathbf{r}') \right) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \widehat{\psi}_{\sigma}^+(\mathbf{r}) \widehat{\psi}_{\sigma'}(\mathbf{r}') \\ &= \sum_{\sigma} \int d^3r \widehat{\psi}_{\sigma}^+(\mathbf{r}) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_{\mathbf{r}} + \widehat{V}(\mathbf{r}) \right) \widehat{\psi}_{\sigma}(\mathbf{r}). \end{aligned} \quad (2.28)$$

Eine weitere spezielle, häufig verwendete Ortsdarstellung benutzt

Wannier-Funktionen

$$\omega_{\sigma}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) = \frac{1}{\sqrt{N_i}} \sum_{\mathbf{k}}^{1. \text{ BZ}} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_i} \psi_{\mathbf{k}\sigma}(\mathbf{r}). \quad (2.29)$$

Abb. 2.1 Qualitative Ortsabhängigkeit des Realteils einer Wannier-Funktion



Typisch für diese ist die relativ starke Konzentration um den jeweiligen Gitterplatz R_i . Mit (2.18) sowie

$$\frac{1}{N_i} \sum_{\mathbf{k}}^{1. \text{ BZ}} e^{i \mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)} = \delta_{ij} \quad (2.30)$$

beweist man leicht die Orthogonalitätsrelation:

$$\int d^3 r \, \omega_{\sigma}^* (\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) \, \omega_{\sigma'} (\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) = \delta_{\sigma\sigma'} \delta_{ij}. \quad (2.31)$$

Mit den Bezeichnungen

$$\begin{aligned} |i\sigma\rangle &\Leftrightarrow \text{Wannier-Zustand,} \\ \langle \mathbf{r} | i\sigma \rangle &= \omega_{\sigma} (\mathbf{r} - \mathbf{R}_i), \\ a_{i\sigma}^+ \quad (a_{i\sigma}) &: \text{Erzeugungs- (Vernichtungs-)operator eines Elektrons} \\ &\quad \text{in einem Wannier-Zustand am Gitterplatz } \mathbf{R}_i, \end{aligned} \quad (2.32)$$

lautet H_0 in zweiter Quantisierung,

$$H_0 = \sum_{ij\sigma} T_{ij} a_{i\sigma}^+ a_{j\sigma}, \quad (2.33)$$

und beschreibt in anschaulicher Weise das *Hüpfen* eines Elektrons mit dem Spin σ vom Gitterplatz $\mathbf{R}_j$ – dort wird es vernichtet – zum Gitterplatz $\mathbf{R}_i$, wo es erzeugt wird. T_{ij} heißt deshalb auch das

► „Hopping“-Integral.

Es gilt zunächst:

$$\begin{aligned} \langle i\sigma | h_0 | j\sigma' \rangle &= \delta_{\sigma\sigma'} \langle i\sigma | h_0 | j\sigma \rangle \\ &= \delta_{\sigma\sigma'} \sum_{\substack{\mathbf{k}, \mathbf{k}' \\ \sigma_1, \sigma_2}} \langle i\sigma | \mathbf{k}\sigma_1 \rangle \langle \mathbf{k}\sigma_1 | h_0 | \mathbf{k}'\sigma_2 \rangle \langle \mathbf{k}'\sigma_2 | j\sigma \rangle \\ &= \delta_{\sigma\sigma'} \sum_{\substack{\mathbf{k}, \mathbf{k}' \\ \sigma_1, \sigma_2}} \varepsilon(\mathbf{k}') \langle i\sigma | \mathbf{k}\sigma_1 \rangle \langle \mathbf{k}\sigma_1 | \mathbf{k}'\sigma_2 \rangle \langle \mathbf{k}'\sigma_2 | j\sigma \rangle \\ &= \delta_{\sigma\sigma'} \sum_{\mathbf{k}, \sigma_1} \varepsilon(\mathbf{k}) \langle i\sigma | \mathbf{k}\sigma_1 \rangle \langle \mathbf{k}\sigma_1 | j\sigma \rangle. \end{aligned} \quad (2.34)$$

Die verbleibenden Matrixelemente berechnen sich schließlich wie folgt:

$$\begin{aligned}
 \langle i\sigma | \mathbf{k}\sigma_1 \rangle &= \int d^3r \langle i\sigma | \mathbf{r} \rangle \langle \mathbf{r} | \mathbf{k}\sigma_1 \rangle \\
 &= \int d^3r \omega_\sigma^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) \psi_{\mathbf{k}\sigma_1}(\mathbf{r}) \\
 &= \frac{1}{\sqrt{N_i}} \sum_{\mathbf{k}'} e^{i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{R}_i} \int d^3r \psi_{\mathbf{k}'\sigma}^*(\mathbf{r}) \psi_{\mathbf{k}\sigma_1}(\mathbf{r}) \\
 &= \frac{1}{\sqrt{N_i}} \sum_{\mathbf{k}'} e^{i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{R}_i} \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \delta_{\sigma\sigma_1} = \delta_{\sigma\sigma_1} \frac{e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_i}}{\sqrt{N_i}} .
 \end{aligned}$$

Dies ergibt in (2.34):

$$\langle i\sigma | h_0 | j\sigma' \rangle = \delta_{\sigma\sigma'} T_{ij} \quad (2.35)$$

mit

$$T_{ij} = \frac{1}{N_i} \sum_{\mathbf{k}} \varepsilon(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)} . \quad (2.36)$$

Die Umkehrung lautet

$$\varepsilon(\mathbf{k}) = \frac{1}{N_i} \sum_{i,j} T_{ij} e^{-i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)} , \quad (2.37)$$

wie man durch Einsetzen in (2.36) mithilfe von (2.30) verifiziert.

Den Zusammenhang zwischen Bloch- und Wannier-Operatoren findet man wie in (1.66) am Beispiel der Feldoperatoren demonstriert:

$$a_{i\sigma} = \frac{1}{\sqrt{N_i}} \sum_{\mathbf{k}}^{1. \text{ BZ}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_i} a_{\mathbf{k}\sigma} , \quad (2.38)$$

$$a_{\mathbf{k}\sigma} = \frac{1}{\sqrt{N_i}} \sum_{i=1}^{N_i} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_i} a_{i\sigma} . \quad (2.39)$$

Aus den Vertauschungsrelationen der Bloch-Operatoren (2.23) und (2.24) folgen dann unmittelbar die der Wannier-Operatoren (s. Aufgabe 2.1.3):

$$[a_{i\sigma}, a_{j\sigma'}]_+ = [a_{i\sigma}^+, a_{j\sigma'}^+]_+ = 0 , \quad (2.40)$$

$$[a_{i\sigma}, a_{j\sigma'}^+]_+ = \delta_{ij} \delta_{\sigma\sigma'} . \quad (2.41)$$

2.1.2 Jellium-Modell

Das Modell ist zur Beschreibung einfacher Metalle brauchbar und basiert auf den folgenden Annahmen:

2.1 Kristallelektronen

1. N_e Elektronen im Volumen $V = L^3$ üben aufeinander die Coulomb-Wechselwirkung

$$H_{ee} = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i,j}^{i \neq j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (2.42)$$

aus.

2. Die Ionen sind einfach positiv geladen:

$$N_e = N_i = N. \quad (2.43)$$

3. Die Ionen bilden einen *homogen verschmierten* Hintergrund und sorgen damit für

a) Ladungsneutralität, b) konstantes Gitterpotential.

Aus den Bloch-Funktionen werden ebene Wellen:

$$\psi_{k\sigma}(\mathbf{r}) \Rightarrow \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \chi_{\sigma}. \quad (2.44)$$

4. Periodische Randbedingungen auf V sorgen für diskrete Wellenzahlen:

$$\mathbf{k} = \frac{2\pi}{L} (n_x, n_y, n_z), \quad n_{x,y,z} \in \mathbb{Z}. \quad (2.45)$$

Wie sieht der diesen Annahmen entsprechende Modell-Hamilton-Operator in erster Quantisierung aus? Er sollte sich aus drei Termen zusammensetzen:

$$H = H_e + H_+ + H_{e+}. \quad (2.46)$$

H_e ist so wie in (2.2) gemeint und ist der eigentlich entscheidende Term. H_+ beschreibt die homogen verschmierten Ionenladungen, wobei *homogen verschmiert* heißen soll, dass die Ionendichte $n(\mathbf{r})$ ortsunabhängig ist:

$$n(\mathbf{r}) \longrightarrow \frac{N}{V}. \quad (2.47)$$

Damit lautet H_+ :

$$H_+ = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \iint d^3r d^3r' \frac{n(\mathbf{r}) \cdot n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} e^{-\alpha|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \quad (2.48)$$

Wegen der Annahme 4. müssen wir unsere Resultate im thermodynamischen Limes diskutieren, d. h. für $N \rightarrow \infty$, $V \rightarrow \infty$, $N/V \rightarrow \text{const.}$ Wegen der Langreichweitigkeit der Coulomb-Kräfte divergieren dann die Integrale. Aus diesem Grund wird ein konvergenzerzeugender Faktor $\exp(-\alpha|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)$ mit $\alpha > 0$ eingeführt. Nach Auswertung der Integrale wird der Grenzübergang $\alpha \rightarrow 0$ vollzogen.

Wegen (2.47) benötigen wir in (2.48) das folgende Integral:

$$\iiint d^3r d^3r' \frac{e^{-\alpha|r-r'|}}{|r-r'|} = V \int_V d^3r \frac{e^{-\alpha r}}{r} \xrightarrow{V \rightarrow \infty} \frac{4\pi V}{\alpha^2}.$$

Damit ergibt sich:

$$H_+ = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \frac{\widehat{N}^2}{V} \frac{4\pi}{\alpha^2}. \quad (2.49)$$

H_+ divergiert zwar für $\alpha \rightarrow 0$, wird aber durch andere noch zu besprechende Terme kompensiert. H_{e+} in (2.46) beschreibt die Wechselwirkung der Elektronen mit dem homogenen Ionensee:

$$H_{e+} = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^N \int d^3r \frac{n(\mathbf{r})}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}_i|} e^{-\alpha|\mathbf{r}-\mathbf{r}_i|}. \quad (2.50)$$

Mit denselben Überlegungen wie zu H_+ folgt:

$$\begin{aligned} H_{e+} &= -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{N}{V} \sum_{i=1}^N \int d^3r \frac{e^{-\alpha|\mathbf{r}-\mathbf{r}_i|}}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}_i|} \\ &= -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{N}{V} \sum_{i=1}^N \frac{4\pi}{\alpha^2}. \end{aligned}$$

Ersetzen wir wiederum die klassische Teilchenzahl N durch den Teilchenzahloperator $\widehat{N}$, so bleibt:

$$H_{e+} = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{\widehat{N}^2}{V} \frac{4\pi}{\alpha^2}. \quad (2.51)$$

Insgesamt wird damit aus unserem Modell:

$$H = H_e - \frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{\widehat{N}^2}{V} \frac{4\pi}{\alpha^2}. \quad (2.52)$$

Dies sieht für $\alpha \rightarrow 0$ zwar immer noch kritisch aus, jedoch werden wir sehen, dass H_e einen ganz entsprechenden Term enthält, der den zweiten Summanden in (2.52) gerade aufhebt. H_e ist der eigentlich entscheidende Operator, der sich gemäß (2.2) aus der kinetischen Energie H_0 (2.7) und der Coulomb-Wechselwirkung H_{ee} (2.42) zusammensetzt. H_0 haben wir schon im letzten Abschnitt in die zweite Quantisierung transformiert. H_{ee} ist ein typischer Zwei-Teilchen-Operator, für den nach (1.100) in der Bloch-Darstellung gilt:

$$H_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{\substack{\mathbf{k}_1 \dots \mathbf{k}_4 \\ \sigma_1 \dots \sigma_4}} v(\mathbf{k}_1 \sigma_1, \dots, \mathbf{k}_4 \sigma_4) a_{\mathbf{k}_1 \sigma_1}^+ a_{\mathbf{k}_2 \sigma_2}^+ a_{\mathbf{k}_4 \sigma_4} a_{\mathbf{k}_3 \sigma_3}. \quad (2.53)$$

Das Matricelement

$$\begin{aligned} & v(\mathbf{k}_1 \sigma_1, \dots, \mathbf{k}_4 \sigma_4) \\ &= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left\langle (\mathbf{k}_1 \sigma_1)^{(1)} (\mathbf{k}_2 \sigma_2)^{(2)} \left| \frac{1}{|\hat{\mathbf{r}}^{(1)} - \hat{\mathbf{r}}^{(2)}|} \right| (\mathbf{k}_3 \sigma_3)^{(1)} (\mathbf{k}_4 \sigma_4)^{(2)} \right\rangle \end{aligned}$$

ist sicher nur für

$$\sigma_1 = \sigma_3 \quad \text{und} \quad \sigma_2 = \sigma_4$$

von Null verschieden, da der Operator selbst spinunabhängig ist:

$$\begin{aligned} v(\mathbf{k}_1 \sigma_1, \dots, \mathbf{k}_4 \sigma_4) &= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \iint d^3 r_1 d^3 r_2 \langle \mathbf{k}_1^{(1)} \mathbf{k}_2^{(2)} | \frac{1}{|\hat{\mathbf{r}}^{(1)} - \hat{\mathbf{r}}^{(2)}|} \\ &\quad \cdot |\mathbf{r}_1^{(1)} \mathbf{r}_2^{(2)} \rangle \langle \mathbf{r}_1^{(1)} \mathbf{r}_2^{(2)} | \mathbf{k}_3^{(1)} \mathbf{k}_4^{(2)} \rangle \delta_{\sigma_1 \sigma_3} \delta_{\sigma_2 \sigma_4} \\ &= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \iint d^3 r_1 d^3 r_2 \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \langle \mathbf{k}_1^{(1)} \mathbf{k}_2^{(2)} | \mathbf{r}_1^{(1)} \mathbf{r}_2^{(2)} \rangle \\ &\quad \cdot \langle \mathbf{r}_1^{(1)} \mathbf{r}_2^{(2)} | \mathbf{k}_3^{(1)} \mathbf{k}_4^{(2)} \rangle \delta_{\sigma_1 \sigma_3} \delta_{\sigma_2 \sigma_4} \\ &= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \iint d^3 r_1 d^3 r_2 \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \psi_{\mathbf{k}_1}^* (\mathbf{r}_1) \psi_{\mathbf{k}_2}^* (\mathbf{r}_2) \\ &\quad \cdot \psi_{\mathbf{k}_3} (\mathbf{r}_1) \psi_{\mathbf{k}_4} (\mathbf{r}_2) \delta_{\sigma_1 \sigma_3} \delta_{\sigma_2 \sigma_4} . \end{aligned}$$

Mithilfe des Bloch'schen Theorems (2.15) können wir noch zeigen, dass zusätzlich

$$\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 = \mathbf{k}_3 + \mathbf{k}_4$$

gelten muss. Es bleibt damit:

$$\begin{aligned} v(\mathbf{k}_1 \sigma_1, \dots, \mathbf{k}_4 \sigma_4) &= \delta_{\sigma_1 \sigma_3} \delta_{\sigma_2 \sigma_4} \delta_{\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3 + \mathbf{k}_4} v(\mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_4) , \\ v(\mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_4) &= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \iint d^3 r_1 d^3 r_2 \psi_{\mathbf{k}_1}^* (\mathbf{r}_1) \psi_{\mathbf{k}_2}^* (\mathbf{r}_2) \\ &\quad \cdot \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \psi_{\mathbf{k}_3} (\mathbf{r}_1) \psi_{\mathbf{k}_4} (\mathbf{r}_2) . \end{aligned} \quad (2.54)$$

Für die Coulomb-Wechselwirkung H_{ee} haben wir damit den folgenden Ausdruck gewonnen:

$$H_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{\substack{\mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_4 \\ \sigma, \sigma'}} v(\mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_4) \delta_{\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3 + \mathbf{k}_4} a_{\mathbf{k}_1 \sigma}^+ a_{\mathbf{k}_2 \sigma'}^+ a_{\mathbf{k}_4 \sigma'} a_{\mathbf{k}_3 \sigma} . \quad (2.55)$$

Grundkurs Theoretische Physik 7

Viel-Teilchen-Theorie

Nolting, W.

2015, XVI, 675 S. 210 Abb., Softcover

ISBN: 978-3-662-49552-0