

Gerd Czycholl

Theoretische Festkörperphysik

Zweite, aktualisierte Auflage

Aufgabensammlung mit vollständigen Lösungen



Springer

Aufgaben

Kapitel 1: Periodische Strukturen

Aufgabe 1.1 Direktes und reziprokes Gitter

- a) Zeigen Sie, daß das reziproke Gitter des reziproken Gitters wieder das ursprüngliche Gitter ist.
- b) Zeigen Sie, daß fcc- und bcc-Gitter zueinander reziprok sind.

Aufgabe 1.2 Zentriertes Rechteckgitter

- a) Bestimmen Sie das reziproke Gitter eines zentrierten Rechteckgitters. Welches Bravaisgitter erhält man?
- b) Zeichnen Sie die erste Brillouinzone des zentrierten Rechteckgitters.

Aufgabe 1.3 Kristallstruktur von La_2CuO_4

La_2CuO_4 besitzt eine tetragonal raumzentrierte Struktur mit bezüglich der konventionellen Einheitszelle (mit Quadratseitenlänge $a_1 = a_2 = a \approx 3.8\text{\AA}$ und $a_3 = c \approx 13.2\text{\AA}$) folgendermaßen angeordneten Atomen:

Cu bei $(0, 0, 0)$ und $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$

O bei $(\frac{1}{2}, 0, 0), (0, \frac{1}{2}, 0), (0, 0, \frac{1}{6}), (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{3}), (1, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}), (\frac{1}{2}, 1, \frac{1}{2}), (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{2}{3}), (1, 1, \frac{5}{6})$

La bei $(0, 0, \frac{1}{3}), (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{6}), (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{5}{6}), (1, 1, \frac{2}{3})$

- a) Skizzieren Sie diese Struktur durch Darstellung der Atomverteilung in ein (bis vier) konventionellen Elementarzellen.
- b) Wie viele Formeleinheiten hat man pro konventioneller und pro primitiver Elementarzelle?
- c) Überzeugen Sie sich davon, daß jedes Kupfer-Ion von einem (in c-Richtung leicht gestreckten) Oktaeder aus 6 Sauerstoffionen umgeben ist.
- d) Überzeugen Sie sich davon, daß sich im Abstand $c/2$ CuO_2 -Schichten ausbilden und bestimmen Sie Gitter und Basis dieser zweidimensionalen Schichten.

Aufgabe 1.4 Wurtzit-Struktur

Die Wurtzit-Struktur, die bei einigen II-VI-Halbleitern (neben der Zinkblende-Struktur) vorkommt, wird Ihnen in der Übungsstunde an einem Modell demonstriert. Bestimmen Sie das Bravais-Gitter und die Basis für diese Kristallstruktur.

Kapitel 2: Born-Oppenheimer-Näherung und chemische Bindung

Aufgabe 2.1 Born-Oppenheimer-Näherung

Gegeben sei der Hamilton-Operator

$$H = \frac{p_1^2}{2M} + \frac{p_2^2}{2m} + \frac{K}{2}x_1^2 + \frac{k}{2}(x_1 - x_2)^2$$

mit $[p_l, x_k] = \frac{\hbar}{i}\delta_{lk}$

(d.h. klassisch sind (x_l, p_l) zueinander kanonisch konjugierte Orts- und Impulskoordinaten)

a) Bestimmen Sie die exakten Eigenwerte von H .

(Stichwort: gekoppelte harmonische Oszillatoren)

b) Lösen Sie das Problem in Born-Oppenheimer-Näherung, indem Sie (für $m \ll M$)

$$T_A = \frac{p_1^2}{2M}$$

als "atomare" kinetische Energie auffassen, zunächst vernachlässigen und das "elektronische" Problem

$$\frac{p_2^2}{2m} + \frac{K}{2}x_1^2 + \frac{k}{2}(x_1 - x_2)^2$$

für festen "Parameter" x_1 lösen (d.h. die Eigenwerte $\varepsilon_{n_2}(x_1)$ bestimmen) und anschließend das atomare Problem

$$\frac{p_1^2}{2M} + \varepsilon_{n_1}(x_1)$$

lösen.

c) Vergleichen Sie die Näherungslösung aus b) mit der exakten Lösung aus a).

Aufgabe 2.2 1-dimensionales "Wasserstoff-Molekül-Ion"

Ein eindimensionaler Modell-Hamilton-Operator für 2 einfach positiv geladene Atomkerne der Masse M bei R_1 und R_2 und ein negativ geladenes Elektron bei x kann geschrieben werden als

$$H = \frac{P_1^2}{2M} + \frac{P_2^2}{2M} + \frac{p^2}{2m} - v(x - R_1) - v(x - R_2) + v(R_1 - R_2)$$

Für die "Coulomb"-Wechselwirkung in einer Dimension machen wir die Modellannahme:

$$v(x) = \frac{e^2}{|x| + \delta}$$

wobei der Parameter δ zur Vermeidung einer Singularität eingeführt wurde.

Gemäß dem Konzept der Born-Oppenheimer-Näherung ist zunächst für feste Kernpositionen R_1 und R_2 die elektronische Schrödinger-Gleichung zu lösen. Wählt man o.E. den Ursprung des Koordinatensystems in der Mitte zwischen R_1 und R_2 , d.h. $R_1 = -a$, $R_2 = +a$ also $|R_1 - R_2| = 2a$, dann ist die folgende elektronische Schrödinger-Gleichung zu lösen:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi(x) - \left(\frac{e^2}{|x - a| + \delta} + \frac{e^2}{|x + a| + \delta} \right) \psi(x) = E \psi(x)$$

zu lösen.

- a) Überzeugen Sie sich davon, daß man mit $a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2}$ und $x = a_0 \tilde{x}$ zur dimensionslosen Schrödinger-Gleichung

$$-\frac{1}{2}\psi''(\tilde{x}) - \left(\frac{1}{|\tilde{x} - \tilde{a}| + \tilde{\delta}} + \frac{1}{|\tilde{x} + \tilde{a}| + \tilde{\delta}} \right) \psi(\tilde{x}) = \tilde{E}\psi(\tilde{x})$$

kommt mit

$$\tilde{E} = \frac{E}{(me^4/\hbar^2)} = \frac{Ea_0}{e^2}$$

.

Im folgenden werden die "Tilden" wieder weggelassen und Energien in Einheiten von $\frac{me^4}{\hbar^2} = \frac{e^2}{a_0} = 2$ Rydberg und Längen in Einheiten von $a_0 = 0.5\text{\AA}$ gemessen.

- b) Diskretisieren Sie obige Differentialgleichung für 201 Stützstellen auf dem Intervall $[-10., 10.]$ gemäß $x_i = -10. + (i - 1) * 0.1$, wählen Sie $\delta = 0.1$ und zeigen Sie, daß sie zu folgender Differenzengleichung kommen:

$$-\psi(x_{i+1}) - \psi(x_{i-1}) + 2. * \psi(x_i) - 2. * V_i * 0.01 * \psi(x_i) = E * 0.02 * \psi(x_i)$$

mit

$$V_i = V(x_i) = \frac{1}{|x_i - a| + 0.1} + \frac{1}{|x_i + a| + 0.1}$$

- c) Zeigen Sie, daß Sie eine Matrix der Form

$$\begin{pmatrix} h_1 & -1. & 0 & 0 & \dots & 0 \\ -1. & h_2 & -1. & 0 & \dots & 0 \\ 0. & -1. & h_3 & -1. & 0. & \dots \\ 0. & 0. & \ddots & \ddots & \ddots & 0. \\ 0. & \dots & 0. & -1. & h_{200} & -1. \\ 0. & \dots & 0. & 0. & -1. & h_{201} \end{pmatrix} \text{ mit } h_i = 2. * (1. - V_i * 0.01)$$

zu diagonalisieren haben und aus deren Eigenwerten $E_w(n)$ ($n = 1, \dots, 201$) als Eigenwerte der eindimensionalen Schrödinger-Gleichung näherungsweise $E_n = E_w(n)/0.02$ bekommen.

- d) Diagonalisieren Sie die Matrix aus c) numerisch (mittels einer geeigneten Routine für Tridiagonalmatrizen), geben Sie die niedrigsten 4 Energieeigenwerte E_1, \dots, E_4 an und plotten Sie die zugehörigen Eigenzustände für $a = 1.$ und $a = 7.$. Interpretieren Sie das Ergebnis physikalisch.
- e) Bestimmen Sie jetzt numerisch die Abhängigkeit von a bzw. dem Abstand $|R_1 - R_2| = 2a$ für die niedrigsten beiden Eigenwerte ($n = 1, 2$) und plotten Sie $E_n(2a) = E_n(|R_1 - R_2|)$.
- f) Gemäß der Born-Oppenheimer-Näherung ist das effektive Potential für die beiden Atomkerne gegeben durch

$$V_{eff}(|R_1 - R_2|) = E_n(|R_1 - R_2|) + \frac{1}{|R_1 - R_2| + 0.1}$$

Plotten Sie den Verlauf dieses effektiven Potentials für $n = 1, 2$.

Kapitel 3: Phononen

Aufgabe 3.1 Gitterwellen auf dem Quadratgitter

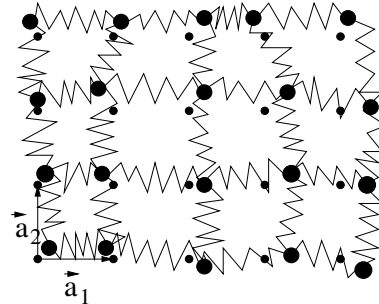
Betrachten Sie ein Quadratgitter aus Atomen der Masse M (mit periodischen Randbedingungen). Die potentielle Energie habe die Form

$$V = \frac{\alpha}{2} \sum_{\vec{R}} \left[(\vec{u}_{\vec{R}+\vec{a}_1} - \vec{u}_{\vec{R}})^2 + (\vec{u}_{\vec{R}+\vec{a}_2} - \vec{u}_{\vec{R}})^2 \right]$$

$$\text{wobei } \vec{a}_1 = \begin{pmatrix} a \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \vec{a}_2 = \begin{pmatrix} 0 \\ a \end{pmatrix}$$

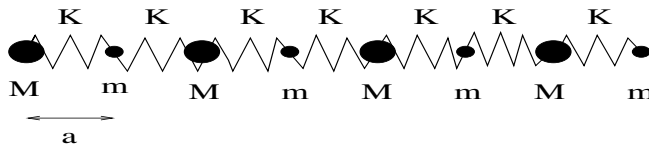
die (primitive) Elementarzelle des quadratischen Gitters aufspannen.

Bestimmen Sie die Dispersionsrelation $\omega(\vec{q})$ der möglichen Gitterschwingungen.



Aufgabe 3.2 Lineare Kette mit 2 Atomsorten pro Einheitszelle

Betrachten Sie eine Kette aus 2 verschiedenen Atomen der Massen M und m , die über Federn der Federkonstanten K gekoppelt sind.



Der Gleichgewichtsabstand zweier benachbarter Atome sei a ; in der Ruhelage ist das System also periodisch mit Gitterkonstanten $2a$.

a) Zeigen Sie, daß die Dispersionsrelation der Eigenschwingungen durch

$$\omega^2 = \frac{K}{Mm} \left[M + m \pm \sqrt{M^2 + m^2 + 2Mm \cos(2qa)} \right]$$

gegeben ist.

b) Diskutieren und skizzieren Sie die Dispersionsrelation; betrachten Sie insbesondere die Fälle $qa \rightarrow 0, 2qa \rightarrow \pi$.

c) Zeigen Sie, daß man für $m = M$ das Ergebnis der monoatomaren Kette erhält.

Aufgabe 3.3 Lineare Kette mit starren Randbedingungen

Betrachten Sie eine lineare Kette aus $N + 1$ Atomen der Masse M , die durch gleiche Federn (Federkonstante k) gekoppelt sind und im (entspannten) Gleichgewichtszustand den Abstand der Gitterkonstanten a haben, mit starren Randbedingungen, d.h. die Auslenkungen u_n des n -ten Atoms müssen die Randbedingung $u_0 = u_N = 0$ erfüllen ($N + 1$ Atome, wovon aber nur die Atome $1, \dots, N - 1$ schwingen können, während die Atome 0 und N festgehalten werden). Stellen Sie die Bewegungsgleichung auf und lösen Sie diese mit dem Ansatz

$$u_n = A \sin(nqa) e^{i\omega t}$$

Bestimmen Sie die Dispersionsrelation $\omega(q)$. Welche q -Werte sind erlaubt?

Aufgabe 3.4 Innere Energie bei der linearen harmonischen Kette

Betrachten Sie noch einmal das Modell von N über Federn der Federkonstante k gekoppelten Massenpunkten m mit Gleichgewichtsabstand (Gitterkonstanten) a und periodischen Randbedingungen. Bekanntlich ist hierfür die Dispersionsrelation der Phononen gegeben durch

$$\omega(q) = 2\sqrt{\frac{k}{m}} \left| \sin\left(\frac{qa}{2}\right) \right|$$

$$\text{mit } q = -\frac{\pi}{a} + n\frac{2\pi}{Na}, \quad n = 1, \dots, N \text{ (aus der 1.Brillouin-Zone)}$$

- a) Bestimmen Sie die innere Energie und die spezifische Wärme im Grenzfall hoher Temperaturen.
 b) Zeigen Sie, daß sich die innere Energie durch Übergang von der q -Summe zum Integral (im thermodynamischen Limes) in folgender Form schreiben läßt:

$$E = \frac{Na}{\pi} \int_0^{\pi/a} dq \hbar\omega(q) \left(\frac{1}{e^{\beta\hbar\omega(q)} - 1} + \frac{1}{2} \right)$$

- c) Bestimmen Sie die innere Energie (relativ zur Grundzustandsenergie) und die spezifische Wärme im Grenzfall tiefer Temperaturen T , wobei T so niedrig sein soll, daß man für $\hbar\omega(q) < k_B T$ entwickeln kann $\hbar\omega(q) = \sqrt{\frac{k}{m}} \hbar a q = c_s q$. Präzisieren Sie die Bedingung für "niedrige" Temperatur.
 d) Zeigen Sie, daß man in Debye-Näherung (d.h. der Annahme $\hbar\omega(q) = c_s q$ für alle q) für die innere Energie erhält

$$E(T) = \frac{Na}{c_s \pi} (k_B T)^2 D_1\left(\frac{c_s \pi}{a k_B T}\right) + \frac{N \pi c_s}{2a}$$

wobei die Debye-Funktionen definiert sind über

$$D_n(x) = \int_0^x dt \frac{t^n}{e^t - 1}$$

Diese findet man tabelliert, z.B. in Abramowitz-Stegun, Handbook of Mathematical Functions, Kapitel 27, oder man kann sie relativ leicht numerisch berechnen. Was ergibt sich in Debye-Näherung für tiefe und hohe Temperaturen?

- e) Berechnen Sie die niedrigsten nicht verschwindenden Korrekturen zur Debye-Näherung. Machen Sie hierzu in dem Integral aus b) die Substitution $x = \hbar\omega(q)\beta$. Entwickeln Sie dann im Integranden einen Ausdruck der Form

$$\sqrt{1 - \left(\frac{k_B T a}{2c_s} x\right)^2}$$

bis zur niedrigsten nichtverschwindenden Ordnung in $k_B T$. Wie gut ist diese Entwicklung gerechtfertigt?

- f) Bestimmen Sie die Temperaturabhängigkeit von innerer Energie und spezifischer Wärme exakt numerisch (durch numerisches Berechnen des Integrals in b)) und in Debye-Näherung und mit den ersten Korrekturen aus e) zur Debye-Näherung und plotten Sie die 3 Ergebnisse für $E(T)/N$ und $c_V(T)/N$.

Aufgabe 3.5 Quantenkorrekturen zum Dulong-Petit-Gesetz

Berechnen Sie die innere Energie und spezifische Wärme von Phononen in der Hochtemperatur-Entwicklung bis zu Beiträgen proportional zu $1/T$ bzw. $1/T^2$

Aufgabe 3.6 Phononen-Zustandsdichten

Man kann die Phononen-Zustandsdichte numerisch u.a. auch mittels der Definition (3.94) bestimmen. Dazu diskretisiert man ein endliches Frequenzintervall $[0, \Omega_m]$, in dem Eigenfrequenzen zu erwarten sind, in N_ω Stücke der Länge $\Delta\omega = \frac{\Omega_m}{N_\omega}$, wählt repräsentativ N_q verschiedene \vec{q} -Werte, bestimmt die zugehörigen Eigenfrequenzen $\omega_j(\vec{q})$ und bestimmt die Zahl $N(\omega_n)$ der Eigenfrequenzen $\omega_j(\vec{q})$ in den einzelnen Intervallen $[\omega_{n-1}, \omega_n]$ (mit $\omega_n = \frac{n}{N_\omega} \Omega_m$, $n = 1, \dots, N_\omega$). Die Zustandsdichte an den diskreten Stellen ω_n ist dann einfach

$$n(\omega_n) = \frac{N(\omega_n)}{N_q \Delta\omega}$$

Damit im Mittel mehr als ein Zustand pro Frequenzintervall liegen, muß gelten $N_\omega \ll N_q$.

- a) Bestimmen Sie auf diese Weise noch einmal numerisch die Zustandsdichte der eindimensionalen harmonischen linearen Kette, also für die Dispersionsrelation

$$\omega(q) = \omega_m \left| \sin\left(\frac{qa}{2}\right) \right| \quad \text{mit} \quad \omega_m = 2\sqrt{\frac{K}{M}}$$

und vergleichen Sie das Ergebnis mit dem exakten analytischen Ergebnis (3.106).

- b) Bestimmen Sie die Zustandsdichte für das 2-dimensionale Phononensystem aus Übung 3.1, also für die Phonondispersion

$$\omega(\vec{q}) = 2\sqrt{\frac{\alpha}{M}} \sqrt{\sin^2\left(\frac{q_x a}{2}\right) + \sin^2\left(\frac{q_y a}{2}\right)}$$

Beachte: Aus Symmetriegründen reicht es, die \vec{q} -Werte nur aus einem Simplex (Dreieck) eines Quadranten der Brillouinzone zu wählen.

Aufgabe 3.7 Phononen-Spektrum und -Zustandsdichte für fcc-Gitter

Betrachten Sie ein dreidimensionales einatomiges fcc-Gitter mit harmonischer Nächste-Nachbarn-Kopplung (Atome der Masse M , gekoppelt über "Federn" der Federkonstanten k).

- a) Zeigen Sie, daß die q -abhängige dynamische Matrix gegeben ist durch

$$\begin{aligned} D_{ii}(\vec{q}) &= \frac{2k}{M} \left[2 - \cos\left(q_i \frac{a}{2}\right) \sum_{j \neq i} \cos\left(q_j \frac{a}{2}\right) \right] \\ D_{ij}(\vec{q}) &= \frac{2k}{M} \sin\left(\frac{q_i a}{2}\right) \sin\left(\frac{q_j a}{2}\right) \end{aligned}$$

($i, j \in \{1, 2, 3\} = \{x, y, z\}$), wobei a die Gitterkonstante der konventionellen Einheitszelle sein soll. Gehen Sie analog vor wie in Kapitel 3.6.1 bei der Ableitung von (3.90).

- b) Diagonalisieren Sie die dynamische Matrix numerisch und plotten Sie die resultierenden Eigenfrequenzen $\omega_j(\vec{q})$ als Funktion von q , indem Sie \vec{q} längs ausgewählter Richtungen im \vec{q} -Raum variieren. Stellen Sie $\omega(\vec{q})$ insbesondere dar für Variation längs der $(1, 0, 0)$ -Richtung vom Γ -Punkt $(0, 0, 0)$ zum X-Punkt $(\frac{2\pi}{a}, 0, 0)$, also für $\vec{q} = (q, 0, 0)$ $q \in [0, \frac{2\pi}{a}]$, für Variation längs der $(1, 1, 0)$ -Richtung, also für $\vec{q} = (q, q, 0)$ $q \in [0, \frac{2\pi}{a}]$, und längs der $(1, 1, 1)$ -Richtung vom Γ -Punkt zum L-Punkt, also für $\vec{q} = (q, q, q)$ $q \in [0, \frac{\pi}{a}]$.

Identifizieren Sie kritische Punkte und kritische Frequenzen ω_c , an denen (van-Hove-) Singularitäten der Zustandsdichte zu erwarten sind.

- c) Bestimmen Sie mittels der Methode aus Aufgabe 3.6 die Zustandsdichte der (akustischen) Phononen im fcc-Gitter.

Hinweis: Wie in 3.6.b reicht es wieder, \vec{q} nur innerhalb eines Simplexes im ersten Oktanten des \vec{q} -Raums zu variieren.

Aufgabe 3.8 van-Hove-Singularitäten in 2 Dimensionen

Bestimmen Sie die Art der Singularitäten, die in der (Phononen-) Zustandsdichte eines 2-dimensionalen Systems in der Umgebung von kritischen Frequenzen ω_c auftreten. Eine kritische Frequenz liegt dann vor, wenn es \vec{q} -Werte mit $\omega_c = \omega(\vec{q})$ und $\nabla_{\vec{q}}\omega(\vec{q}) = 0$ gibt.

Hinweis: Gehen Sie analog vor wie bei der Diskussion der 3-dimensionalen van-Hove-Singularitäten in (3.115)-(3.119). Diskutieren Sie gesondert Extrema (Maxima) und Sattelpunkte der Dispersionsrelation.

Aufgabe 3.9 Kontinuuumslimes der linearen harmonischen Kette

Betrachten Sie noch einmal das Modell der einatomigen, linearen harmonischen Kette (Massen M , Federkonstanten k , Gitterkonstante a) und vollziehen Sie an den Bewegungsgleichungen für dieses Modell explizit den Kontinuuumslimes (vgl. Kapitel 3.7.1). Welche Näherungen werden gemacht und wann sind diese gültig? Lösen Sie die resultierende partielle Differentialgleichung mit einem geeigneten Exponentialansatz. Welche Dispersionsrelation ergibt sich und wie vergleicht sich diese mit der exakten für die lineare Kette?

Aufgabe 3.10 Mittleres Auslenkungsquadrat

Gegeben sei ein d -dimensionaler Kristall (N Gitterplätze) mit einem Atom (der Masse M) pro Elementarzelle; \vec{R}_n sei der Gittervektor und \vec{u}_n die Auslenkung des Atoms der n -ten Elementarzelle. In harmonischer Näherung läßt sich der Phononen-Hamilton-Operator bekanntlich schreiben als

$$H = \sum_{\vec{q},j} \hbar \omega_j(\vec{q}) \left(b_{\vec{q},j}^\dagger b_{\vec{q},j} + \frac{1}{2} \right)$$

- a) Zeigen Sie, daß für die j -te Komponente des Auslenkungsvektors gilt:

$$u_{n,j} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{q}} e^{i\vec{q}\vec{R}_n} \sqrt{\frac{\hbar}{2M\omega_j(\vec{q})}} (b_{\vec{q},j} + b_{-\vec{q},j}^\dagger)$$

(wobei das kartesische Koordinatensystem zugrunde gelegt wurde, bzg. dem die dynamische Matrix diagonal ist.)

- b) Berechnen Sie die mittlere thermische Auslenkung $\langle \vec{u}_n \rangle$.

- c) Zeigen Sie, daß für das mittlere Auslenkungsquadrat gilt:

$$\langle \vec{u}_n^2 \rangle = \frac{1}{2M} \int d\omega n(\omega) \frac{1}{\omega} \coth(\beta \hbar \omega)$$

wobei $n(\omega)$ die Phononen-Zustandsdichte bezeichnet.

- d) Begründen Sie, daß $\langle \vec{u}_n^2 \rangle$ für $d = 1, 2$ divergiert, für $d = 3$ aber nicht. Welche Konsequenzen hat dies?

- e) Zeigen Sie, daß für hohe Temperaturen gilt:

$$\langle \vec{u}_n^2 \rangle = k_B T \frac{1}{\hbar M} \int d\omega n(\omega) \frac{1}{\omega^2}$$

- f) Berechnen Sie $\langle \vec{u}_n^2 \rangle$ im Debye-Modell.

- g) Der Kristall schmilzt, wenn die mittlere Auslenkung einen bestimmten Bruchteil der Gitterkonstanten erreicht (Lindemannsches Schmelzkriterium), wenn also

$$\langle \vec{u}_n^2 \rangle = x_s^2 a^2$$

gilt. Leiten Sie daraus und aus e), f) eine Formel für die Schmelztemperatur her.

Aufgabe 3.11 Anharmonische Korrekturen

Um den Einfluß von anharmonischen Korrekturen zu untersuchen, betrachten wir nur einen einzelnen Oszillator unter dem Einfluß einer anharmonischen Störung:

$$H = \frac{p^2}{2M} + \frac{k}{2}x^2 - \alpha x^3$$

($\alpha > 0$)

- a) Berechnen Sie den quantenmechanischen Erwartungswert

$$\langle x \rangle_n$$

im Zustand $|n\rangle$ in erster nichtverschwindender Ordnung Störungsrechnung in α .

Hinweis: Wenden Sie die quantenmechanische Störungsrechnung für den Zustand $|n\rangle$ an!

Für welche n ist diese Störungsrechnung sinnvoll? (Skizzieren Sie dazu den Potentialverlauf!)

- b) Berechnen Sie anschließend den thermodynamischen Erwartungswert $\langle x \rangle$ in niedrigster Ordnung in α . Wie kann man $\langle x \rangle$ interpretieren und welche Temperaturabhängigkeit erhalten Sie für diese Größe?

Kapitel 4: Nicht wechselwirkende Elektronen

Aufgabe 4.1 Attraktives Kronig-Penney-Modell

Betrachten Sie das eindimensionale periodische Potential

$$V(x) = -v_0 \sum_n \delta(x - na) \quad (v_0 > 0)$$

also attraktive Delta-Peaks an den Gitterplätzen na .

Lösen Sie die Schrödinger-Gleichung für gebundene Zustände (d.h. mit Eigenenergien $E < 0$).

Anleitung: Machen Sie den Ansatz

$$\psi(x) = C_n e^{\kappa(x-na)} + D_n e^{-\kappa(x-na)} \quad \text{für } na < x < (n+1)a$$

Wie hängt κ mit den gesuchten Eigenenergien zusammen? Zeigen Sie, daß die erste Ableitung bei $x = na$ (oder $x = (n+1)a$) einen Sprung der Größe

$$-\frac{2mv_0}{\hbar^2} \psi(na)$$

macht. Benutzen Sie ferner das Bloch-Theorem

$$\psi(x+a) = e^{ika} \psi(x)$$

um einen Zusammenhang zwischen den Koeffizienten C_{n+1}, D_{n+1} und C_n, D_n zu bekommen und leiten Sie ein homogenes Gleichungssystem für C_n, D_n her. Wann hat dieses nicht-triviale Lösungen?

Zeigen Sie, daß zwischen κ (und damit möglichen Eigenenergien) und k die Beziehung

$$\kappa \cosh(\kappa a) - \frac{mv_0}{\hbar^2} \sinh(\kappa a) = \kappa \cos(ka)$$

erfüllt sein muß, damit Eigenwerte existieren. Diskutieren Sie diese Beziehung graphisch und bestimmen Sie den Energiebereich, in dem Energieeigenwerte liegen können. Plotten Sie $\kappa(k)$ bzw. $E(k)$.

Aufgabe 4.2 Kronig-Penney-Modell mit Potentialmulden endlicher Breite

In der Originalarbeit von Kronig und Penney¹ wurden keine Delta-Potentiale sondern Potentialtöpfe endlicher Breite b und Tiefe v_0 behandelt, was analytisch etwas aufwendiger wird als in Aufgabe 4.1, numerisch aber zweckmäßiger ist.

Wir betrachten also jetzt das periodische Potential

$$V(x) = \begin{cases} -v_0 & \text{für } na < x < na+b \\ 0 & \text{für } na+b < x < (n+1)a \end{cases} \quad (b < a)$$

Lösen Sie die eindimensionale Schrödinger-Gleichung

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} + V(x)\psi(x) = E\psi(x)$$

durch Diskretisierung (analog wie in Aufgabe 2.2).

Hinweis: Wählen Sie konkret $N = 20$ Gitterplätze (Einheitszellen) mit periodischen Randbedingungen, $a = 1$ und Energieeinheiten so, daß $\hbar^2/2m = 1$ ist, betrachten Sie das endliche Intervall $[0, 20]$ und wählen Sie als Diskretisierungsschritt $h = 0.1$. Dann hat die diskretisierte Schrödinger-Gleichung die Form:

$$-\psi_{i+1} - \psi_{i-1} + 2\psi_i + V(x_i) * h * h * \psi_i = E * h * h * \psi_i$$

mit $x_i = i * h, i = 1, \dots, 200$

Um periodische Randbedingungen zu realisieren, muß der Diskretisierungspunkt $i = 0$ mit $i = N = 200$ und $i = N + 1 = 201$ mit $i = 1$ identifiziert werden, d.h. die Hamilton-Matrix muß entsprechende nicht verschwindende Matrixelemente $h(1, 200) = h(200, 1)$ haben.

Plotten Sie den Potentialverlauf, einige ausgewählte Eigenzustände und die niedrigsten 40 oder 60 Energieeigenwerte.

¹R. de L. Kronig, W.G. Penney, Proc. Roy. Soc. (London) A130, 499 (1931), abgedruckt in "Mathematical Physics in One Dimension", p.243 (Academic Press New York 1966)

Aufgabe 4.3 Bloch-Faktoren für das Kronig-Penney-Modell

Betrachten Sie das gleiche Problem wie in Aufgabe 4.2. Gemäß Gleichung (4.20) muß der Blochfaktor in einer Dimension die Randwert- (Eigenwert-) Gleichung

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 u_k}{dx^2} - \frac{\hbar^2 i k}{m} \frac{du_k}{dx} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m} u_k + V(x) u_k(x) = E_k u_k(x)$$

erfüllen mit periodischen Randbedingungen auf der Einheitszelle, z.B. $[0, 1]$. Lösen Sie dieses Randwertproblem ebenfalls durch Diskretisierung und tragen Sie die niedrigsten 3 Energie-Eigenwerte E_{nk} als Funktion von k auf. Variieren Sie k einmal im Bereich $[-\pi, \pi]$ (1.Brillouin-Zone bei $a = 1$) und auch im Bereich $[-2\pi, 2\pi]$ ("ausgedehntes Zonenschema") und variieren Sie auch die Potentialstärke v_0 (etwa $v_0 = 0, 10, 20, 50, 100$). Plotten Sie auch einige ausgewählte Bloch-Zustände.

Aufgabe 4.4 Kosinuspotential

Betrachten Sie das eindimensionale periodische Potential

$$V(x) = v_0 \cos(2\pi \frac{x}{a})$$

Bestimmen Sie die Energiebänder näherungsweise mittels der Methode der fast freien Elektronen.

Aufgabe 4.5 Symmetrie der Bandstruktur

Wenn \underline{D} eine Symmetrioperation (Drehung oder Spiegelung, Element der Punktgruppe) bezeichnet, die das Gitter in sich selbst überführt, kann man einen zugehörigen Operator \hat{D} auf dem Hilbertraum definieren durch:

$$\hat{D}f(\vec{r}) = f(\underline{D}\vec{r})$$

Dann vertauscht \hat{D} mit dem Hamilton-Operator (für wechselwirkungsfreie Elektronen im Gitterpotential).

Zeigen Sie, daß die Bandstruktur (Eigenenergien) erfüllen:

$$\varepsilon(\vec{k}) = \varepsilon(\underline{D}\vec{k})$$

Hinweis: Zeigen Sie zunächst, daß

$$\hat{D}\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \psi_{\vec{k}}(\underline{D}\vec{r})$$

Eigenzustand zum Hamilton-Operator H ist zur Eigenenergie $\varepsilon(\vec{k})$. Zeigen Sie dann

$$\psi_{\vec{k}}(\underline{D}\vec{r}) = \psi_{\underline{D}^{-1}\vec{k}}(\vec{r})$$

Untersuchen Sie dazu, wie ein beliebiger Translationsoperator $T_{\vec{R}}$ auf $\psi_{\vec{k}}(\underline{D}\vec{r})$ wirkt.

Aufgabe 4.6 Kronig-Penney-Modell in Tight-Binding-Näherung

Behandeln Sie das Kronig-Penney-Modell aus Aufgabe 4.1 in Tight-Binding-Näherung, indem Sie zuerst das "atomare Problem" (nur ein einzelnes attraktives Deltapotential) exakt lösen und die Überlapp-Matrixelemente der "atomaren" Wellenfunktionen explizit berechnen. Vergleichen Sie das Ergebnis für die Bandstruktur mit dem exakten Ergebnis aus Aufgabe 4.1

Aufgabe 4.7 Tight-Binding-Bandstrukturen

Bestimmen Sie unter Benutzung der Tight-Binding-Annahme (4.91) nur für Nächste-Nachbar-Vektoren die Energiedispersion eines Tight-Binding-Bandes für ein fcc-Gitter und ein bcc-Gitter und plotten Sie die Bandstruktur längs ausgewählter Richtungen der Brillouin-Zone.

Aufgabe 4.8 Wannier-Funktionen

Bestimmen Sie für das Kronig-Penney-Modell aus Aufgabe 4.2 aus den dort berechneten Blochfunktionen numerisch die Wannier-Funktionen $w_l(x - na)$ gemäß Definition (4.85) und vergleichen Sie sie mit entsprechenden "atomaren" Zuständen $\varphi_l(x - na)$ (Eigenzustände des einzelnen Potentialtopfs gleicher Breite und Tiefe). Variieren Sie gegebenenfalls die Potentialstärke (Tiefe der Töpfe) und die Gitterkonstante.

Aufgabe 4.9 Tight-Binding-Zustandsdichte für fcc- und bcc-Gitter

Betrachten Sie das Nächste-Nachbar-Tight-Binding-Modell auf einem fcc- bzw. bcc-Gitter, d.h. die in Aufgabe 4.7 hergeleiteten Dispersionsrelationen.

- Bei welchen Energien sind van-Hove-Singularitäten zu erwarten und welcher Art sind diese?
- Bestimmen Sie numerisch die Zustandsdichten $\rho(E)$. Benutzen Sie die für die numerische Bestimmung von Phononen-Zustandsdichten in Aufgaben 3.6, 3.7 entwickelten Methoden.

Aufgabe 4.10 Freie Elektronen in 2 Dimensionen

Betrachten Sie freie Elektronen mit Dispersion

$$\varepsilon(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m}(k_x^2 + k_y^2)$$

in 2 Dimensionen.

- Bestimmen Sie den Zusammenhang von Fermi-Wellenzahl k_F und der Fermi-Energie E_F mit der Teilchen-Dichte $n = N/F$ (N Gesamt-Elektronenzahl, F Fläche (bzw. "Volumen" des 2-dimensionalen Systems).
- Bestimmen Sie die Zustandsdichte $\rho(E)$.
- Bestimmen Sie das chemische Potential $\mu(T)$, insbesondere seine Temperatur-Abhängigkeit, d.h. die ersten Korrekturen zu E_F .
- Bestimmen Sie die innere Energie $U(T)$ und die spezifische Wärme $c_V(T)$ bis zu ersten Korrekturen zum linearen T-Gesetz.

Aufgabe 4.11 Temperaturabhängigkeit von chemischem Potential und innerer Energie

Bestimmen Sie die Temperaturabhängigkeit des chemischen Potentials und der inneren Energie freier nicht-relativistischer Fermionen numerisch auch für höhere Temperaturen $T \sim T_F$. In geeignet gewählten dimensionslosen Einheiten gilt

$$\rho(E) = \sqrt{E} \quad \text{und das chemische Potential ist zu bestimmen aus } 1 = \int_0^\infty dE \rho(E) f(E)$$

mit der Fermifunktion

$$f(E) = \frac{1}{e^{(E-\mu)/T} + 1}$$

Diskutieren Sie den Hochtemperatur-Grenzfall ($T > T_F$) auch analytisch.

Aufgabe 4.12 Spezifische Wärme von Halbleitern

- Bestätigen Sie für das in der Vorlesung behandelte Halbleiter-Modell (4.195) mit wurzelförmiger (und somit 3-dimensionaler) Valenz- und Leitungsband-Zustandsdichte das Ergebnis (4.202) bzw. (4.203) für die spezifische Wärme durch explizites Nachrechnen, d.h. vollziehen Sie die (nur kurz skizzierten) Zwischenschritte zwischen den Gleichungen (4.200 - 4.202).

- b) Betrachten Sie das folgende Halbleitermodell mit konstanten Valenz- und Leitungsband-Zustandsdichten:

$$\rho(E) = \begin{cases} \frac{1}{E_0} & \text{für } 0 < E < E_0 \text{ und } E_0 + \Delta < E < 2E_0 + \Delta \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$$

Dann liegt offenbar eine Lücke der Größe Δ vor und für 1 Elektron pro Elementarzelle fällt die Fermi-Energie in diese Lücke.

Bestimmen Sie für dieses Modell die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme im Grenzfall tiefer Temperaturen.

Kapitel 5: Elektron-Elektron-Wechselwirkung

Aufgabe 5.1 Einteilchen-Operatoren in Besetzungszahldarstellung

Bestimmen Sie für freie Elektronen in einem Kasten vom Volumen V mit periodischen Randbedingungen den Impulsoperator, Stromdichte-Operator und den Operator der Teilchendichte in 2. Quantisierung bezüglich der Eigenzustände.

Aufgabe 5.2 Fermionisches 2-Niveau-System und Besetzungszahldarstellung

Gegeben sei ein Fermi-System mit 2 Einteilchenzuständen $|\varphi_1\rangle, |\varphi_2\rangle$, die den (2-dimensionalen) Einteilchen-Hilbertraum aufspannen.

- Welche Dimension hat der Zweiteilchen-Hilbertraum, welche Dimension hat der Fock-Raum? Geben Sie die Basis des Fockraums in Form von Slater-Determinanten und in Besetzungszahldarstellung explizit an.
- Bestimmen Sie bezüglich dieser Basis die Matrixdarstellung der Fermionen-Erzeuger und -Vernichter c_i, c_i^\dagger ($i = 1, 2$) sowie der Besetzungszahl-Operatoren $n_i = c_i^\dagger c_i$.
- Rechnen Sie die Antikommutatorrelationen

$$\{c_i, c_j\} = \{c_i^\dagger, c_j^\dagger\} = 0; \quad \{c_i, c_j^\dagger\} = \delta_{ij}$$

explizit durch Matrix-Multiplikation der in b) bestimmten Matrizen nach.

- Ein Hamilton-Operator

$$H = H_0 + H_1$$

mit Einteilchen-Anteil H_0 und Wechselwirkungs-(Zweiteilchen-)Anteil H_1 habe bezüglich der $|\varphi_i\rangle$ die Matricelemente

$$\begin{aligned} \langle \varphi_i | H_0 | \varphi_i \rangle &= \varepsilon; \quad \langle \varphi_i | H_0 | \varphi_j \rangle = t \\ {}^{(1)}\langle \varphi_1 | {}^{(2)}\langle \varphi_2 | H_1 | \varphi_2 \rangle {}^{(2)}| \varphi_1 \rangle {}^{(1)} &= U; \quad {}^{(1)}\langle \varphi_1 | {}^{(2)}\langle \varphi_2 | H_1 | \varphi_1 \rangle {}^{(2)}| \varphi_2 \rangle {}^{(1)} = J \end{aligned}$$

Geben Sie H in 2. Quantisierung und in Matrixdarstellung (bezüglich der ursprünglichen Einteilchen-Basis) an. Bestimmen Sie die Eigenwerte und Eigenzustände von H .

- Geben Sie H in 2. Quantisierung bezüglich der Eigenzustände von H_0 an. Welcher Zusammenhang besteht zwischen diesen Erzeugern und Vernichtern und den ursprünglichen (in a)-d) betrachteten)?

Aufgabe 5.3 Wicksches Theorem

- Zeigen Sie, daß für wechselwirkungsfreie Fermionen, die in Eigendarstellung durch einen Hamilton-Operator der Art

$$H = \sum_{\alpha} \varepsilon_{\alpha} c_{\alpha}^{\dagger} c_{\alpha}$$

beschrieben werden können, für (großkanonische) Erwartungswerte gilt:

$$\langle c_{\alpha_1}^{\dagger} c_{\alpha_2}^{\dagger} c_{\alpha_3} c_{\alpha_4} \rangle = \langle c_{\alpha_1}^{\dagger} c_{\alpha_4} \rangle \langle c_{\alpha_2}^{\dagger} c_{\alpha_3} \rangle \delta_{\alpha_1 \alpha_4} \delta_{\alpha_2 \alpha_3} - \langle c_{\alpha_1}^{\dagger} c_{\alpha_3} \rangle \langle c_{\alpha_2}^{\dagger} c_{\alpha_4} \rangle \delta_{\alpha_1 \alpha_3} \delta_{\alpha_2 \alpha_4}$$

- Folgern Sie aus a), daß auch bezüglich jeder anderen Einteilchenbasis $\{|n\rangle\}$ für wechselwirkungsfreie Fermionen gilt:

$$\langle c_{n_1}^{\dagger} c_{n_2}^{\dagger} c_{n_3} c_{n_4} \rangle = \langle c_{n_1}^{\dagger} c_{n_4} \rangle \langle c_{n_2}^{\dagger} c_{n_3} \rangle - \langle c_{n_1}^{\dagger} c_{n_3} \rangle \langle c_{n_2}^{\dagger} c_{n_4} \rangle$$

Bezüglich dieser Basis ist der Hamilton-Operator i.a. nicht diagonal, also von der Form

$$H = \sum_{n,m} t_{nm} c_n^\dagger c_m$$

Hinweis: Durch eine unitäre Transformation $c_n = \sum_\alpha u_{n\alpha} c_\alpha$ muß H diagonalisierbar sein, so daß a) angewendet werden kann und anschließend die kanonische Transformation rückgängig gemacht werden kann.

Aufgabe 5.4 Wechselwirkendes 2-Teilchen-Modell in einer Dimension

Wir betrachten folgendes 2-Teilchen-Modell für eine Art Helium-Atom in einer Dimension in geeigneten dimensionslosen Koordinaten:

$$H = -\frac{d^2}{dx_1^2} - 2V(|x_1|) - \frac{d^2}{dx_2^2} - 2V(|x_2|) + V(|x_1 - x_2|)$$

mit $V(x) = \frac{2}{x + \delta}$

(„abgeschnittenes“ eindimensionales Coulomb-Potential, siehe Aufgabe 2.2, Faktoren 2 vor Einteilchen-Potential wegen 2-fach geladenem Atomkern).

a) Bestimmen Sie den Hamilton-Operator in 2. Quantisierung in der Form

$$H = \sum_{i,\sigma} \varepsilon_i c_{i\sigma}^\dagger c_{i\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{i_1 i_2, i_3 i_4 \sigma \sigma'} u_{i_1 i_2, i_3 i_4} c_{i_1 \sigma}^\dagger c_{i_2 \sigma'}^\dagger c_{i_3 \sigma'} c_{i_4 \sigma}$$

bezüglich der Eigenzustände $|i\rangle$ des Einteilchen-Hamilton-Operators, d.h. die $\varphi_i(x) = \langle x|i\rangle$ sollen erfüllen:

$$\left(-\frac{d^2}{dx^2} - 2V(|x|) \right) \varphi_i(x) = \varepsilon_i \varphi_i(x)$$

Bestimmen Sie die ε_i und die Coulomb-Matrixelemente für $i, i_l \in \{1, 2\}$ numerisch unter Benutzung der in Aufgabe 2.2 entwickelten Methode zur Lösung der eindimensionalen Einteilchen-Schrödinger-Gleichung.

b) Bestimmen Sie die energetisch niedrigsten Zwei-Teilchen-Zustände exakt und in Hartree-Fock-Näherung unter der Voraussetzung, daß man sich auf die niedrigsten beiden (Ortsraum)-Einteilchen-Quantenzahlen (d.h. wieder $i, i_l \in \{1, 2\}$) beschränken kann. Behandeln Sie gesondert den Singlett-Fall (antiparallele Spins, „Ortho-Helium“) und den Triplett-Fall (Gesamtspin 1, „Para-Helium“).

Aufgabe 5.5, 1-dimensionales Helium-Atom-Modell

Betrachten Sie noch einmal das 2-Teilchen-Modell aus Aufgabe 5.4 für ein Helium-Atom in einer Dimension:

$$H = -\frac{d^2}{dx_1^2} - 2V(|x_1|) - \frac{d^2}{dx_2^2} - 2V(|x_2|) + V(|x_1 - x_2|)$$

mit $V(x) = \frac{2}{x + \delta}$

(„abgeschnittenes“ eindimensionales Coulomb-Potential, siehe Aufgabe 2.2, Faktoren 2 vor Einteilchen-Potential wegen 2-fach geladenem Atomkern).

- a) Bestimmen Sie die Grundzustandsenergie in Hartree(-Fock)-Näherung in 1. Quantisierung durch Lösen der Hartree-Fock-Gleichung (5.69).

Zeigen Sie dazu zunächst, daß die Hartree-Fock-Gleichung für diesen Fall explizit gegeben ist durch

$$\left(-\frac{d^2}{dx^2} - 2V(|x|) + V_{HF}(x) \right) \phi_{HF1}(x) = \epsilon_{HF1} \phi_{HF1}(x)$$

$$\text{mit: } V_{HF}(x) = \int dx' \frac{2|\phi_{HF1}(x')|^2}{|x-x'| + \delta}$$

Lösen Sie diese effektive Schrödinger-Gleichung mit der bekannten Diskretisierungsmethode iterativ ausgehend von der Lösung des einfachen Einteilchenproblems. Die Hartree-Fock-Grundzustandsenergie dieses 2-Elektronen-Problems ist dann gegeben durch

$$E_{HF0} = 2\epsilon_{HF1} - \int dx \int dx' \frac{2|\phi_{HF1}(x)|^2 |\phi_{HF1}(x')|^2}{|x-x'| + \delta}$$

wobei das letzte Doppelintegral abzuziehen ist, um die Doppelzählung des Wechselwirkungsbeitrags zu vermeiden.

Bestimmen Sie E_{HF0} und vergleichen Sie das Resultat mit dem in Aufgabe 5.4 bestimmten (Näherungs-)Ergebnis für die Grundzustandsenergie.

- b) Bestimmen Sie H in 2.Quantisierung bezüglich der Einteilchenbasis der Hartree-Fock-Eigenfunktionen $\phi_{HF i}(x)$ und bestimmen Sie darin die (niedrigsten) 2-Teilchen Energieeigenwerte und vergleichen Sie mit dem Ergebnis von Aufgabe 5.4
- c) Ausgehend von der physikalischen Idee, daß ein einzelnes Elektron nicht den 2-fach geladenen Kern "sieht" sondern einen durch das 2. Elektron abgeschirmten Kern mit effektiver Ladung $1 < Z < 2$ kann man –analog wie beim wirklichen Helium-Problem²– als Variationsansatz für die 2-Teilchen-Grundzustands-Wellenfunktion verwenden:

$$\psi(x_1, x_2) = \varphi_Z(x_1) \varphi_Z(x_2)$$

wobei $\varphi_Z(x)$ die Grundzustands-Einteilchen-Wellenfunktion für den Z -fach geladenen Kern ist. $\varphi_Z(x)$ erfüllt also:

$$\left(-\frac{d^2}{dx^2} - ZV(|x|) \right) \varphi_Z(x) = \epsilon_{Z0} \varphi_Z(x)$$

Der symmetrische Produktansatz für die 2-Teilchen-Wellenfunktion im Ortsraum ist hier möglich, da ein Spin-Singlett (also eine antisymmetrischer Spin-Zustand) für den Grundzustand angenommen werden kann.

Bestimmen Sie $\varphi_Z(x)$ für verschiedene $Z \in [1, 2]$ numerisch und daraus eine Näherung für die Grundzustandsenergie $E_0(Z)$ im Rahmen des Ansatzes. Plotten Sie $E_0(Z)$ als Funktion von Z und bestimmen Sie das optimale Z_0 ; vergleichen Sie $E_0(Z_0)$ mit den anderen in Aufgabe 5.4 und 5.5 gewonnenen Näherungen für die Grundzustandsenergie dieses Modells.

Aufgabe 5.6 Zweiplatz-Hubbard-Modell

Das Hubbard-Modell (5.53) für den Fall, daß nur 2 Gitterplätze 1 und 2 vorhanden sind, lautet explizit:

$$H = \epsilon_0 \left(c_{1\uparrow}^\dagger c_{1\uparrow} + c_{1\downarrow}^\dagger c_{1\downarrow} + c_{2\uparrow}^\dagger c_{2\uparrow} + c_{2\downarrow}^\dagger c_{2\downarrow} \right) + t \left(c_{1\uparrow}^\dagger c_{2\uparrow} + c_{1\downarrow}^\dagger c_{2\downarrow} + c_{2\uparrow}^\dagger c_{1\uparrow} + c_{2\downarrow}^\dagger c_{1\downarrow} \right) \\ + U \left(c_{1\uparrow}^\dagger c_{1\uparrow} c_{1\downarrow}^\dagger c_{1\downarrow} + c_{2\uparrow}^\dagger c_{2\uparrow} c_{2\downarrow}^\dagger c_{2\downarrow} \right)$$

²siehe z.B. F.Schwabl, Quantenmechanik, Kap. 13.2.3 (Springer 1992)

- a) Bestimmen Sie die Zwei-Teilchen-Eigenenergien analytisch exakt. Behandeln Sie dazu wieder den Fall paralleler und antiparalleler Spins separat. Plotten Sie die Ergebnisse als Funktion von U/t .

Anleitung: Für antiparallele Spins ist eine Basis des Zweiteilchen-Hilbertraums gegeben durch:

$$c_{1\uparrow}^\dagger c_{1\downarrow}^\dagger |0\rangle, c_{2\uparrow}^\dagger c_{2\downarrow}^\dagger |0\rangle, c_{1\uparrow}^\dagger c_{2\downarrow}^\dagger |0\rangle, c_{2\uparrow}^\dagger c_{1\downarrow}^\dagger |0\rangle$$

Bestimmen Sie die Matrixdarstellung des Hamilton-Operators bezüglich dieser Basis und diagonalisieren Sie die resultierende 4×4 -Matrix.

- b) Bestimmen Sie den Grundzustand in Hartree-Fock-Näherung und vergleichen Sie das Ergebnis mit dem exakten Resultat aus a).

Aufgabe 5.7 homogenes Elektronengas

Bestätigen Sie die Gleichungen (5.109) und (5.117) durch explizites Nachrechnen der \vec{k}, \vec{k}' -Integrale, d.h. zeigen Sie:

a)

$$\frac{1}{V} \sum_{\vec{k}', k' < k_F} \frac{1}{|\vec{k} - \vec{k}'|^2} = \frac{1}{2\pi^2} k_F \left[\frac{1}{2} + \frac{1 - (k/k_F)^2}{4(k/k_F)} \ln \left| \frac{1 + k/k_F}{1 - k/k_F} \right| \right]$$

b)

$$\sum_{k < k_F} \frac{k_F^2 - k^2}{kk_F} \ln \left| \frac{k + k_F}{k - k_F} \right| = \frac{V}{6\pi^2} k_F^3$$

Aufgabe 5.8 Thomas-Fermi-Näherung in der Atomphysik

Ein Atom besteht aus einem Z -fach positiv geladenen Atomkern und der ihn umgebenden Elektronenhülle. In Hartree-Näherung ist das Potential für ein einzelnes Elektron am Orte \vec{r} daher gegeben durch:

$$V(\vec{r}) = \int d^3r' \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} n(\vec{r}') - \frac{Ze^2}{r} \quad (1)$$

wobei $n(\vec{r})$ die Elektronendichte ist.

In Thomas-Fermi-Näherung nimmt man an, daß das Potential $V(\vec{r})$ so langsam variiert, daß es in einer Umgebung von \vec{r} praktisch konstant ist. Dann hat man bei \vec{r} ein lokales, homogenes Elektronengas vorliegen.

- a) Begründen Sie, daß aus diesen Annahmen folgt:

$$n(\vec{r}) = \frac{[2m(\epsilon_F - V(\vec{r}))]^{3/2}}{3\pi^2} \quad (2)$$

wobei ϵ_F die Energie des höchsten besetzten Niveaus ist.

- b) Begründen Sie, daß für ein neutrales Atom $\epsilon_F = 0$ gilt.
- c) Zeigen Sie, daß sich aus (1) die Poisson-Gleichung ergibt und leiten Sie daraus und aus b) unter der Annahme sphärischer Symmetrie für $r > 0$ die Thomas-Fermi-Gleichungen

$$-\frac{3\pi}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial V(r)}{\partial r} \right) = 4e^2 [-2mV(r)]^{3/2} \quad (3)$$

her.

d) Zeigen Sie, daß sich daraus mit der Substitution

$$V(r) = -\frac{Ze^2}{r}\Phi(x), \quad r = Z^{-1/3}bx, \quad b = \frac{1}{2}\left(\frac{3\pi}{4}\right)^{2/3}a_0, \quad a_0 = \frac{1}{me^2}$$

die Differentialgleichung

$$\frac{d^2}{dx^2}\Phi(x) = x^{-1/2}\Phi^{3/2}(x) \quad (4)$$

ergibt mit den Randbedingungen

$$\Phi(0) = 1, \quad \Phi(x \rightarrow \infty) \rightarrow 0$$

($\hbar = 1$ in dieser Aufgabe!)

e) Lösen Sie die Differentialgleichung (4) numerisch und plotten Sie $\Phi(x)$ bzw. $V(r)$ und $4\pi r^2 n(r)$.

Aufgabe 5.9 Abschirmung in 1-dimensionalen Elektronensystemen

- Bestimmen Sie für ein eindimensionales freies Elektronengas mit quadratischer Dispersion $\varepsilon(k) = k^2$ die Lindhard-Suszeptibilität $\chi(q)$ analytisch.
- Um ein Gefühl für die erforderliche Genauigkeit bei numerischen k -Integralen zu bekommen, lösen Sie das gleiche Problem numerisch und vergleichen Sie das analytische und das numerische Ergebnis für $\chi(q)$.
- Bestimmen Sie jetzt numerisch $\chi(q)$ für ein eindimensionales Tight-Binding-Band $\varepsilon(k) = -\cos(k)$ mit Fermi-Energie in der Bandmitte.

Aufgabe 5.10 Verallgemeinerte Lindhard-Suszeptibilität für Halbleiter und Metalle

Betrachten Sie noch einmal das Kronig-Penney-Modell aus Aufgabe 8.3 etwa für $v_0 = 50$. Wie in Aufgabe 8.3 kann man die Bloch-Faktoren $u_{nk}(x)$ und die Energie-Eigenwerte $\varepsilon_n(k)$ explizit numerisch berechnen. Berechnen Sie daraus die q -abhängige Suszeptibilität, die (in verallgemeinerter Lindhard-Näherung) gemäß Gleichung (5.164) der Vorlesung in geeigneten dimensionslosen Einheiten gegeben ist durch:

$$\chi(q) = \sum_{n,n',k} \frac{f(\varepsilon_n(k)) - f(\varepsilon_{n'}(k+q))}{\varepsilon_n(k) - \varepsilon_{n'}(k+q)} |M_{n,n'}(k,q)|^2$$

$$\text{mit: } M_{n,n'}(k,q) = \langle u_{n',k+q} | u_{nk} \rangle$$

- für Halbleiter, wenn die Fermienergie in der Bandlücke zwischen 2. und 3. Energieband liegt,
- für Metalle, wenn die Fermienergie in der Mitte des 2. Energiebandes liegt.

Plotten Sie die q -Abhängigkeit von $\chi(q)$ und diskutieren Sie das Ergebnis.

Aufgabe 5.11 Kommutatoren mit Fermi-Operatoren

Zeigen Sie, daß für Fermionen-Erzeuger und -Vernichter gilt:

$$[c_{k_1}^\dagger c_{k_2} c_{k_3}^\dagger c_{k_4}, c_{k_5}^\dagger c_{k_6}] = \delta_{k_4 k_5} c_{k_1}^\dagger c_{k_2} c_{k_3}^\dagger c_{k_6} + \delta_{k_2 k_5} c_{k_1}^\dagger c_{k_6} c_{k_3}^\dagger c_{k_4} - \delta_{k_3 k_6} c_{k_1}^\dagger c_{k_2} c_{k_5}^\dagger c_{k_4} - \delta_{k_1 k_6} c_{k_5}^\dagger c_{k_2} c_{k_3}^\dagger c_{k_4}$$

Kapitel 9: Störung der Gitter-Periodizität

Aufgabe 9.1 CPA für semielliptische Modellzustandsdichte

- a) Zeigen Sie, dass die CPA-Selbstkonsistenzgleichung (9.34) in den folgenden äquivalenten Versionen geschrieben werden kann:

$$\begin{aligned}\Sigma_0(z) &= \frac{v_n}{1 - \langle n|\bar{G}(z)|n\rangle(v_n - \Sigma_0(z))} \\ 1 &= \frac{1}{1 - \langle n|\bar{G}(z)|n\rangle(v_n - \Sigma_0(z))} \\ \langle n|\bar{G}(z)|n\rangle &= \frac{1}{z - v_n - \lambda(z)} \text{ mit } \lambda(z) = z - \Sigma_0(z) - \langle n|\bar{G}(z)|n\rangle^{-1}\end{aligned}$$

- b) Schreiben Sie ein kurzes Matlab-Programm zur Lösung der CPA-Selbstkonsistenzgleichung in der letzten Version durch direkte Iteration. Präsentieren Sie numerische Lösungen für das Diagonalelement der Greenfunktion (bzw. die Zustandsdichte) und die Selbstenergie für eine binäre Legierung unter Benutzung der halb elliptischen Modell-Zustandsdichte (bzw. ungestörten Greenfunktion) gemäß Gleichung (9.14) bzw. Abbildung 9.6.

Lösungen

Lösung der Aufgaben zu Kapitel 1

Aufgabe 1.1 Direktes und reziprokes Gitter

a) Nach Gleichungen (1.1), (1.2) gilt:

$$\begin{aligned}\vec{b}_1 &= \frac{2\pi}{V_{pEZ}}(\vec{a}_2 \times \vec{a}_3), \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{V_{pEZ}}(\vec{a}_3 \times \vec{a}_1), \vec{b}_3 = \frac{2\pi}{V_{pEZ}}(\vec{a}_1 \times \vec{a}_2) \\ \text{mit } V_{pEZ} &= |\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)|\end{aligned}$$

und für das Volumen der Einheitszelle des reziproken Gitters gilt nach (1.6):

$$V_{rEZ} = |\vec{b}_1 \cdot (\vec{b}_2 \times \vec{b}_3)| = \frac{(2\pi)^3}{V_{pEZ}}$$

Dann gilt für das reziproke Gitter des reziproken Gitters:

$$\begin{aligned}\vec{c}_3 &= \frac{2\pi}{V_{rEZ}}(\vec{b}_1 \times \vec{b}_2) = \frac{V_{pEZ}}{(2\pi)^2} \frac{(2\pi)^2}{V_{pEZ}^2} ((\vec{a}_2 \times \vec{a}_3) \times (\vec{a}_3 \times \vec{a}_1)) = \\ \frac{1}{V_{pEZ}} &\left[\vec{a}_3 ((\vec{a}_2 \times \vec{a}_3) \vec{a}_1) - \vec{a}_1 \underbrace{((\vec{a}_2 \times \vec{a}_3) \vec{a}_3)}_{=0} \right] = \frac{1}{V_{pEZ}} \underbrace{(\vec{a}_1 (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3))}_{=V_{pEZ}} \vec{a}_3 = \vec{a}_3\end{aligned}$$

Also stimmt der reziproke Gittervektor \vec{c}_3 des reziproken Gitters mit dem ursprünglichen Gittervektor \vec{a}_3 des realen Gitters überein, analog folgt $\vec{c}_1 = \vec{a}_1$ $\vec{c}_2 = \vec{a}_2$.

b) Wähle als die primitive Einheitszelle des fcc-Gitters aufspannende Vektoren

$$\vec{a}_1 = \frac{a}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \vec{a}_2 = \frac{a}{2} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix} \quad \vec{a}_3 = \frac{a}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

(beachte: Numerierung anders als im Buch auf Seite 8, nämlich so gewählt, daß

$$\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3) = \frac{a^3}{8} \det \begin{pmatrix} 1 & 0 & 1 \\ 1 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 1 \end{pmatrix} = \frac{a^3}{4}$$

positiv). Dann gilt

$$\begin{aligned}\vec{b}_1 &= \frac{2\pi}{V_{pEZ}}(\vec{a}_2 \times \vec{a}_3) = \frac{8\pi}{a^3} \frac{a^2}{4} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \frac{2\pi}{a} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ -1 \end{pmatrix} \\ \vec{b}_2 &= \frac{2\pi}{V_{pEZ}}(\vec{a}_3 \times \vec{a}_1) = \frac{8\pi}{a^3} \frac{a^2}{4} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \frac{2\pi}{a} \begin{pmatrix} -1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix} \\ \vec{b}_3 &= \frac{2\pi}{V_{pEZ}}(\vec{a}_1 \times \vec{a}_2) = \frac{8\pi}{a^3} \frac{a^2}{4} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix} = \frac{2\pi}{a} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \\ 1 \end{pmatrix}\end{aligned}$$

Die Vektoren $\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3$ spannen gerade eine mögliche primitive Einheitszelle eines bcc-Gitters auf mit Volumen

$$V_{rEZ} = \vec{b}_1(\vec{b}_2 \times \vec{b}_3) = \frac{(2\pi)^3}{a^3} \det \begin{pmatrix} 1 & -1 & 1 \\ 1 & 1 & -1 \\ -1 & 1 & 1 \end{pmatrix} = 4 \frac{(2\pi)^3}{a^3} = \frac{(2\pi)^3}{V_{pEZ}}$$

Also ist das reziproke Gitter des fcc-Gitters ein bcc-Gitter. Die Umkehrung gilt wegen a).

Aufgabe 1.2 Zentriertes Rechteckgitter

Wenn die konventionelle Einheitszelle ein Rechteck mit Kantenlängen a und b ist, wird die primitive Einheitszelle des zentrierten Rechteckgitters aufgespannt durch

$$\vec{a}_1 = \begin{pmatrix} a \\ 0 \end{pmatrix} \quad \vec{a}_2 = \begin{pmatrix} \frac{a}{2} \\ \frac{b}{2} \end{pmatrix}$$

Das "Volumen" der primitiven Einheitszelle ist

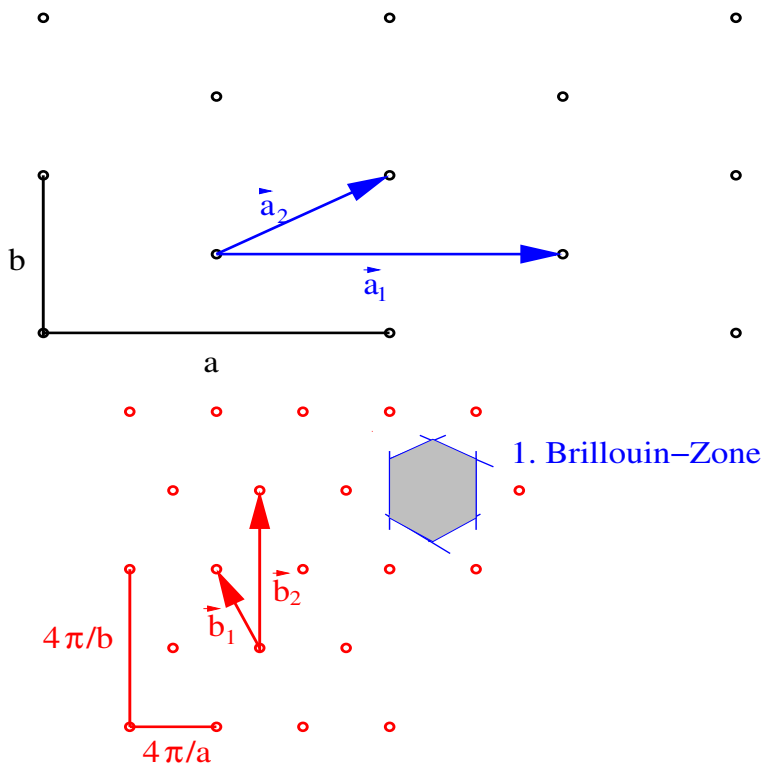
$$V_{pEZ} = |\vec{a}_1 \times \vec{a}_2| = \frac{ab}{2}$$

Das zugehörige reziproke Gitter wird aufgespannt durch

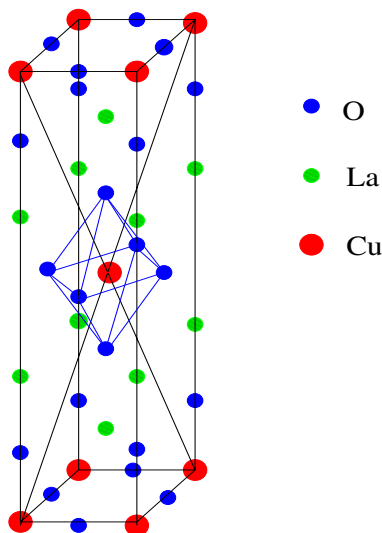
$$\begin{aligned} \vec{b}_1 &= \frac{2\pi}{V_{pEZ}} \begin{pmatrix} -\frac{b}{2} \\ \frac{a}{2} \end{pmatrix} = 2\pi \begin{pmatrix} -\frac{1}{b} \\ \frac{1}{a} \end{pmatrix} \\ \vec{b}_2 &= \frac{2\pi}{V_{pEZ}} \begin{pmatrix} 0 \\ a \end{pmatrix} = 4\pi \begin{pmatrix} 0 \\ \frac{1}{b} \end{pmatrix} \end{aligned}$$

Denn damit ist offenbar erfüllt:

$$\vec{a}_1 \cdot \vec{b}_1 = \vec{a}_2 \cdot \vec{b}_2 = 2\pi \quad \vec{a}_1 \cdot \vec{b}_2 = \vec{a}_2 \cdot \vec{b}_1 = 0$$



Aufgabe 1.3 Kristallstruktur von La_2CuO_4

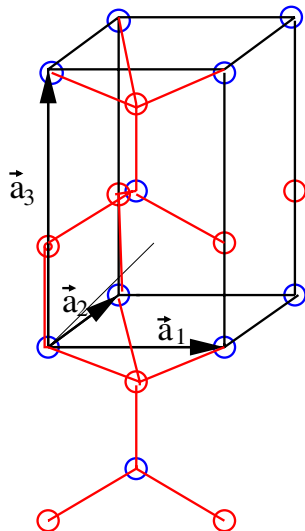


Wie aus der Aufgabenstellung schon hervorgeht, hat man 4 Lanthan-, 8 Sauerstoff- und 2 Kupfer-Ionen, also 2 Formeleinheiten La_2CuO_4 pro konventioneller Elementarzelle. Dies ist auch aus der Skizze ersichtlich: Die 8 Cu-Ionen in den Tetraeder-Ecken gehören jeweils 8 Quadern an und tragen daher mit dem Faktor $\frac{1}{8}$ zu der betrachteten Elementarzelle bei, das eine Cu-Ion im Zentrum gehört dagegen nur zu dieser Zelle, also $1 + 8 * \frac{1}{8} = 2$ Cu-Ionen, von den 22 eingezeichneten O-Ionen sind 16 auf Kanten und tragen daher mit dem Faktor $\frac{1}{4}$ bei, 4 auf Seitenflächen und tragen daher mit dem Faktor $\frac{1}{2}$ bei, und 2 gehören nur der gezeichneten Elementarzelle an, also $16 * \frac{1}{4} + 4 * \frac{1}{2} + 2 = 8$ O-Ionen pro Elementarzelle, und es gibt 8 La-Ionen auf Kanten und 2 ganz innerhalb der Zelle, also $8 * \frac{1}{4} + 2 = 4$ La-Ionen; somit 1 Formeleinheit pro primitiver Elementarzelle

Der Oktaeder ('Käfig') aus 6 O-Ionen um jedes Cu ist aus der Skizze ersichtlich, ebenso die Ausbildung von CuO_2 -Schichten. Diese bilden ein quadratisches Gitter mit Gitterkonstante $a = 3.8 \text{ \AA}$ und einer Basis bestehend aus einem Cu-Ion bei $(0,0)$ und 2 O-Ionen bei $(\frac{1}{2}, 0)$ und $(0, \frac{1}{2})$.

Aufgabe 1.4, Wurtzit-Struktur

Bei der Wurtzit-Struktur³ bilden sowohl die A-Atome als auch die B-Atome eine hcp-Struktur.



Es liegt also ein tetragonales Gitter vor. Wählt man die konventionelle Einheitszelle aufspannenden Einheitsvektoren $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ wie in nebenstehender Skizze (beachte: anders als in der Figur im Buch auf Seite 11), dann besteht die Basis also aus 2 A-Atomen bei $\vec{R}_1 = 0$ und $\vec{R}_2 = \frac{1}{3}\vec{a}_1 + \frac{1}{3}\vec{a}_2 + \frac{1}{2}\vec{a}_3$ und 2 B-Atomen bei $\vec{R}_3 = b\vec{a}_3$ und $\vec{R}_4 = \frac{1}{3}\vec{a}_1 + \frac{1}{3}\vec{a}_2 + (b + \frac{1}{2})\vec{a}_3$. Falls $|\vec{a}_1| = |\vec{a}_2| = a$ ist, gilt für die hcp-Struktur $|\vec{a}_3| = \sqrt{\frac{8}{3}}a$ und $b = \frac{3}{8}$. Dann bilden sowohl die A-Atome als auch die B-Atome je eine hcp-Struktur, die gegeneinander gerade um $b\vec{a}_3$ verschoben sind. Die Abstände zwischen einem A-Atom und den 4 benachbarten B-Atomen sind dann immer genau $b|\vec{a}_3| = \frac{3}{8}\sqrt{\frac{8}{3}}a = \sqrt{\frac{3}{8}}a$, es bilden sich also Tetraeder-Strukturen.

Dies rechnet man z.B. leicht nach, indem man ein kartesisches Koordinatensystem zugrunde legt und $a = 1$ setzt. Dann hat man

$$\vec{a}_1 = (1, 0, 0) \quad \vec{a}_2 = \left(\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2}, 0\right) \quad \vec{a}_3 = \left(0, 0, \sqrt{\frac{8}{3}}\right)$$

$$\vec{R}_1 = (0, 0, 0) \quad \vec{R}_2 = \left(\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{6}, \frac{1}{2}\sqrt{\frac{8}{3}}\right) \quad \vec{R}_3 = \left(0, 0, \sqrt{\frac{3}{8}}\right) \quad \vec{R}_4 = \left(\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{6}, \sqrt{\frac{2}{3}} + \sqrt{\frac{3}{8}}\right)$$

Es gilt dann: $|\vec{R}_3| = |\vec{R}_2 - \vec{R}_3| = |\vec{R}_3 + \vec{a}_2 - \vec{R}_2| = |\vec{R}_3 + \vec{a}_1 - \vec{R}_2| = \sqrt{\frac{3}{8}}$ u.s.w.

³benannt nach C.A.Wurtz, * 1817, † 1884, französischer Chemiker

Lösung der Aufgaben zu Kapitel 2

Aufgabe 2.1 Born-Oppenheimer-Näherung

- a) Mit $x_1 = \frac{\tilde{x}_1}{\sqrt{M}}$, $p_1 = \sqrt{M}\tilde{p}_1$, $x_2 = \frac{\tilde{x}_2}{\sqrt{m}}$, $p_2 = \sqrt{m}\tilde{p}_2$ sind \tilde{x}_i , \tilde{p}_i weiterhin kanonisch konjugiert zueinander und es gilt:

$$\begin{aligned} H &= \frac{p_1^2}{2M} + \frac{p_2^2}{2m} + \frac{K}{2}x_1^2 + \frac{k}{2}(x_1 - x_2)^2 \\ &= \frac{1}{2} \left(\tilde{p}_1^2 + \tilde{p}_2^2 + \frac{K}{M}\tilde{x}_1^2 + \frac{k}{m}\tilde{x}_2^2 - 2\frac{k}{\sqrt{Mm}}\tilde{x}_1\tilde{x}_2 + \frac{k}{m}\tilde{x}_2^2 \right) = \frac{1}{2} \left(\tilde{\mathbf{p}}^t \underline{\mathbf{1}} \tilde{\mathbf{p}} + \tilde{\mathbf{x}}^t \underline{\mathbf{\Omega}} \tilde{\mathbf{x}} \right) \end{aligned}$$

mit

$$\tilde{\mathbf{x}} = \begin{pmatrix} \tilde{x}_1 \\ \tilde{x}_2 \end{pmatrix}, \quad \tilde{\mathbf{p}} = \begin{pmatrix} \tilde{p}_1 \\ \tilde{p}_2 \end{pmatrix}, \quad \underline{\mathbf{\Omega}} = \begin{pmatrix} \frac{K+k}{M} & -\frac{k}{\sqrt{Mm}} \\ -\frac{k}{\sqrt{mM}} & \frac{k}{m} \end{pmatrix}$$

Diagonalisierung von $\underline{\mathbf{\Omega}}$ liefert die Eigenfrequenzen dieser gekoppelten harmonischen Oszillatoren:

$$\det(\underline{\mathbf{\Omega}} - \omega^2 \underline{\mathbf{1}}) = \det \begin{pmatrix} \frac{K+k}{M} - \omega^2 & -\frac{k}{\sqrt{Mm}} \\ -\frac{k}{\sqrt{mM}} & \frac{k}{m} - \omega^2 \end{pmatrix} = 0$$

Es ergibt sich

$$\omega_{1,2}^2 = \frac{1}{2} \left(\frac{K+k}{M} + \frac{k}{m} \right) \pm \sqrt{\frac{1}{4} \left(\frac{K+k}{M} - \frac{k}{m} \right)^2 + \frac{k^2}{Mm}}$$

Nach Diagonalisierung handelt es sich um entkoppelte harmonische Oszillatoren. Als Eigenenergien findet man somit

$$E_{n_1 n_2} = \hbar \omega_1 \left(n_1 + \frac{1}{2} \right) + \hbar \omega_2 \left(n_2 + \frac{1}{2} \right)$$

mit ganzzahligem n_1, n_2 .

- b) In Born-Oppenheimer-Näherung löst man zuerst das "elektronische" Problem

$$\frac{p_2^2}{2m} + \frac{K}{2}x_1^2 + \frac{k}{2}(x_1 - x_2)^2 = \frac{p_2^2}{2m} + \frac{k}{2}\tilde{x}_2^2 + \frac{K}{2}x_1^2$$

mit $\tilde{x}_2 = x_2 - x_1$, welches (mit x_2) ebenfalls konjugiert zu p_2 ist für feste "atomare" oder ("Kern"-) Position x_1 . Das ist offenbar ein einzelner harmonischer Oszillator mit (für festes x_1) konstantem Zusatzpotential $\frac{K}{2}x_1^2$. Als Eigenenergien ergeben sich daher:

$$\varepsilon_{n_1}(x_1) = \hbar \sqrt{\frac{k}{m}} \left(n_1 + \frac{1}{2} \right) + \frac{K}{2}x_1^2$$

Diese "elektronischen" Eigenenergien bilden das effektive Potential für die "Kern"-Dynamik. Man hat also von dem ersten Problem separiert die Eigenwerte des effektiven Hamilton-Operators

$$\frac{p_1^2}{2M} + \varepsilon_{n_1}(x_1) = \frac{p_1^2}{2M} + \frac{K}{2}x_1^2 + \hbar \sqrt{\frac{k}{m}} \left(n_1 + \frac{1}{2} \right)$$

zu bestimmen. Dies ist wieder ein einzelner harmonischer Oszillator mit konstantem Zusatzterm für jede "elektronische" Quantenzahl n_1 . Es ergeben sich daher die Eigenwerte:

$$E_{n_1 n_2} = \hbar \sqrt{\frac{K}{M}} \left(n_2 + \frac{1}{2} \right) + \hbar \sqrt{\frac{k}{m}} \left(n_1 + \frac{1}{2} \right)$$

mit ganzzahligem n_1, n_2 .

- c) Entwickeln der exakten Eigenfrequenzen aus a) nach dem kleinen Parameter $\frac{m}{M}$ liefert

$$\begin{aligned}\omega_{1,2}^2 &= \frac{1}{2} \left(\frac{K+k}{M} + \frac{k}{m} \right) \pm \sqrt{\frac{1}{4} \left(\frac{K+k}{M} - \frac{k}{m} \right)^2 + \frac{k^2}{Mm}} \\ &= \frac{1}{2} \left(\frac{K+k}{M} + \frac{k}{m} \right) \pm \frac{1}{2} \frac{k}{m} \sqrt{\left(1 - \frac{k+K}{k} \frac{m}{M} \right)^2 + 4 \frac{m}{M}} \\ &= \frac{1}{2} \left(\frac{K+k}{M} + \frac{k}{m} \pm \frac{k}{m} \left(1 - \frac{K+k}{k} \frac{m}{M} + 2 \frac{m}{M} \right) \right)\end{aligned}$$

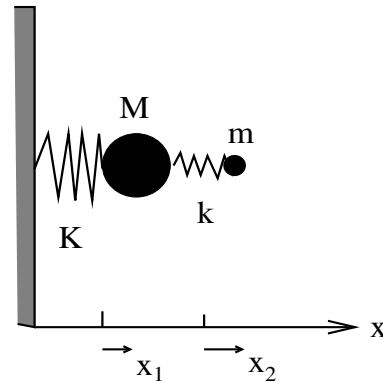
Dies ergibt in niedrigster Ordnung:

$$\omega_1^2 = \frac{k}{m} + \frac{k}{M} = \frac{k}{m} \left(1 + \frac{m}{M} \right), \quad \omega_2^2 = \frac{K}{M}$$

und somit für die Eigenenergien

$$E_{n_1 n_2} = \hbar \sqrt{\frac{k}{m}} \left(n_1 + \frac{1}{2} \right) + \hbar \sqrt{\frac{K}{M}} \left(n_2 + \frac{1}{2} \right)$$

physikalische Interpretation: "dicker" Oszillator schwingt für sich ohne kleinen Oszillator zu spüren, kleiner Oszillator schwingt relativ zum "dicken" als wenn dieser momentan in Ruhe wäre, also entkoppelte harmonische Oszillatoren.



Aufgabe 2.2 1-dimensionales "Wasserstoff-Molekül-Ion"

- a) Multipliziert man die Gleichung

$$-\frac{1}{2}\psi''(\tilde{x}) - \left(\frac{1}{|\tilde{x} - \tilde{a}| + \tilde{\delta}} + \frac{1}{|\tilde{x} + \tilde{a}| + \tilde{\delta}} \right) \psi(\tilde{x}) = \tilde{E}\psi(\tilde{x})$$

mit $e^2/a_0 = me^4/\hbar^2 = \hbar^2/(ma_0^2)$ ergibt sich offenbar wieder

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi(x) - \left(\frac{e^2}{|x - a| + \delta} + \frac{e^2}{|x + a| + \delta} \right) \psi(x) = E\psi(x)$$

- b) Nach Diskretisierung $x_i = a + (i - 1) \cdot h$ ist die 2.Ableitung zu ersetzen durch

$$\psi''(x_i) \rightarrow \frac{\psi(x_{i+1}) + \psi(x_{i-1}) - 2\psi(x_i)}{h^2}$$

Dann folgt die angegebene Differenzengleichung nach Multiplikation mit $2h^2$ für $h=0.1$.

- c) Das Eigenwertproblem für die angegebene Matrix $\underline{\underline{A}}$

$$\underline{\underline{A}} \underline{a} = E_w \underline{a}$$

ergibt für die i-te Zeile ($1 < i < 201$):

$$-a_{i-1} + h_i \cdot a_i - a_{i+1} = E_w a_i$$

was mit dem vorgegebenen h_i und $a_i = \psi(x_i)$ offenbar wieder der Differenzengleichung aus b) entspricht. Damit die Matrix $\underline{\underline{A}}$ tridiagonal ist, muß offenbar die Randbedingung $\psi(x_0) = \psi(-10.1) = \psi(x_{202}) = \psi(10.1) = 0$ angenommen werden.

d) Ein Fortran-Quelltext zur numerischen Diagonalisierung ist im folgenden angegeben:

```

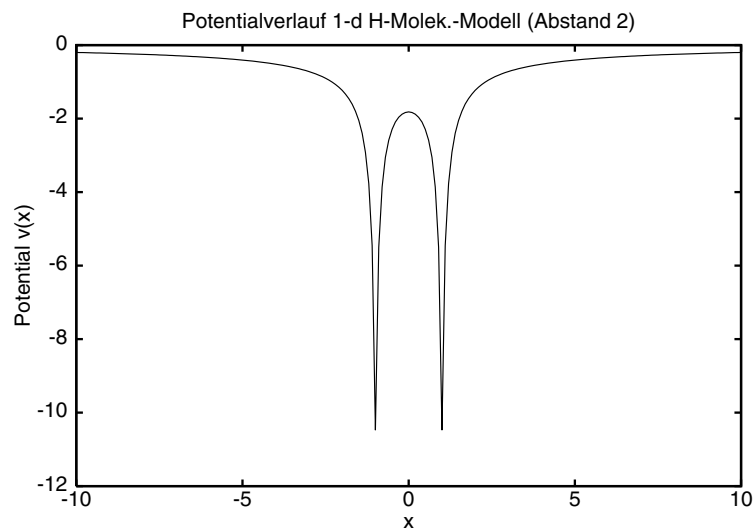
dimension zr(1000,1000),ar(1000,2),wr(1000),work(1000)
dimension v(1000),ew(20)
write(6,*)'enter a:'
read(5,*)a
do 1 i=1,201
x=-10.+(i-1)*0.1
v(i)=1./(abs(x-a)+0.1)+1./(abs(x+a)+0.1)
ar(i,2)=2.
ar(i,2)=ar(i,2)-0.02*v(i)
ar(i,1)=-1.
1 continue
call eisst1(1000,201,ar,wr,zr,ierr,work)
do 2 i=1,201
2 write(8,*)wr(i)
do 11 iw=1,20
ew(iw)=wr(iw)/0.02
11 write(6,*)ew(iw)
do 3 j=1,201
x=-10.+(j-1)*0.1
3 write(7,*)x, -v(j), zr(j,1), zr(j,2),zr(j,3),zr(j,4)
21 continue
stop
end

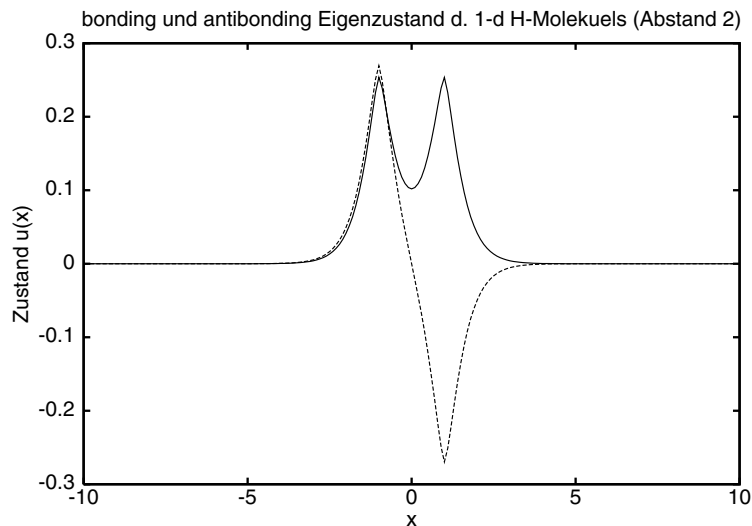
```

Dabei wird das Bibliotheksprogramm "eisst1(n,m,ar,wr,zr,ierr,work)" aus der EISPACK-Programmbibliothek (numerisches Standard-Programmpaket) zur Diagonalisierung von reellen Tridiagonal-Matrizen aufgerufen.

Für $a = 1$ (d.h. Kernabstand 2) ergeben sich als niedrigste 4 Eigenwerte:

$E_1 = -3.54214644$, $E_2 = -3.31417108$, $E_3 = -0.718614042$, $E_4 = -0.518598795$. Der Potentialverlauf und die Eigenzustände sind in den folgenden beiden Abbildungen dargestellt:





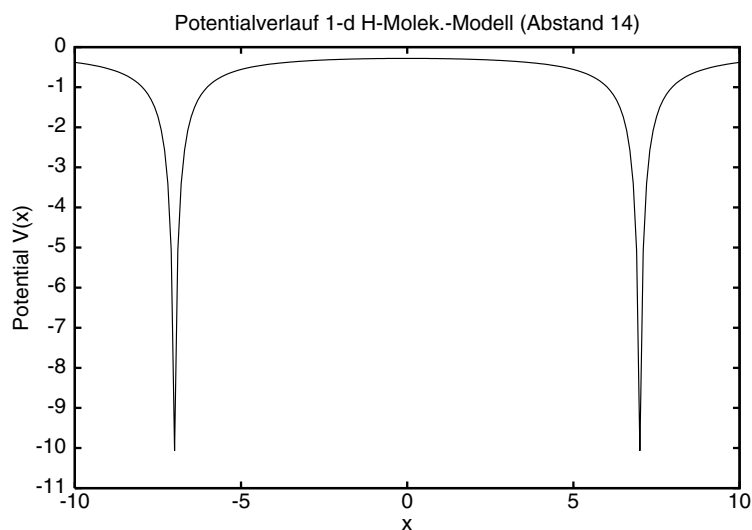
Der niedrigste ("bonding") Zustand ist symmetrisch, was eine hohe Aufenthaltswahrscheinlichkeit für Elektronen in diesem Zustand in der Mitte zwischen den beiden Atomkernen bewirkt. Der 2. ("antibonding") Zustand ist antisymmetrisch, die Aufenthaltswahrscheinlichkeit hat daher eine Nullstelle genau zwischen den Atomkernen.

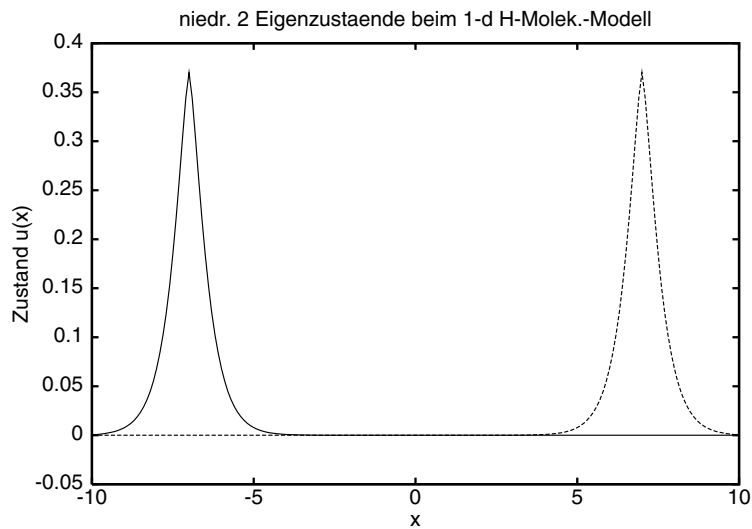
Für $a = 7$ (d.h. Atomabstand 14) ergeben sich als niedrigste 4 Eigenwerte:

$$E_1 = -3.01012731, E_2 = -3.01009822, E_3 = -0.435421586, E_4 = -0.432847828.$$

Der 1. und 2. Eigenwert sind also entartet (im Rahmen der numerischen Genauigkeit), der 3. und 4. fast entartet.

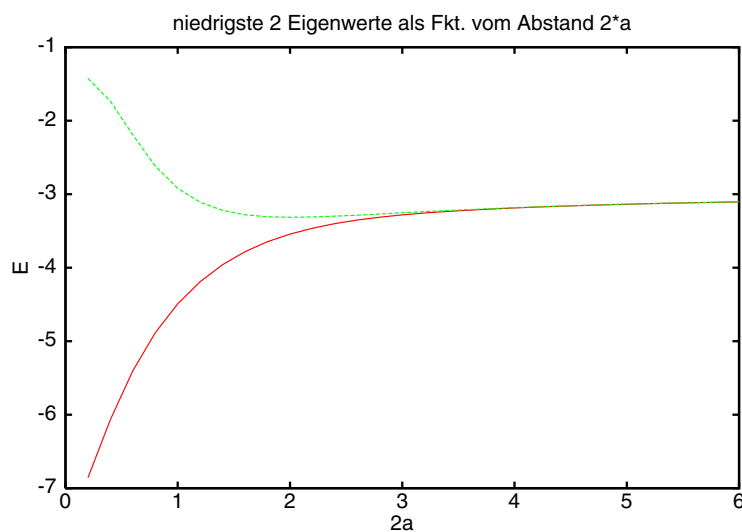
Die folgenden beiden Abbildungen zeigen wieder Potentialverlauf und die niedrigsten Eigenzustände.





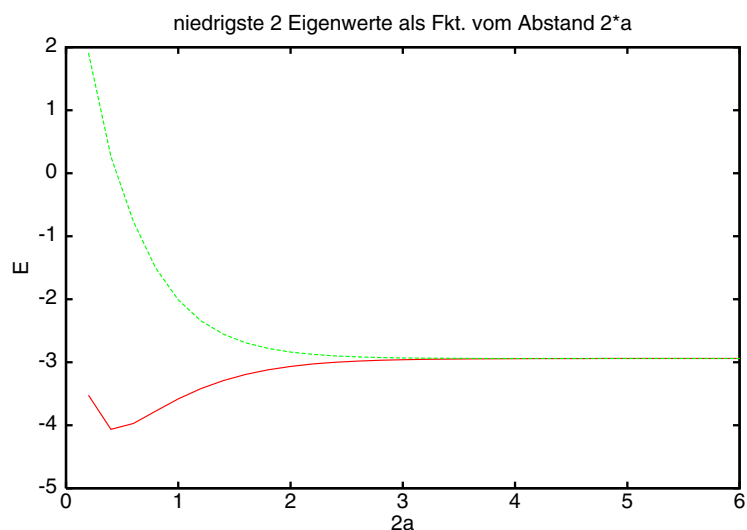
Die niedrigsten beiden (entarteten) Zustände entsprechen jetzt also den Eigenzuständen der separierten Atome; natürlich ist auch jede Linearkombination dieser beiden Zustände wieder Eigenzustand.

- d) Die folgende Abbildung zeigt die Abhängigkeit der niedrigsten 2 Eigenwerte vom Abstand der beiden Atome



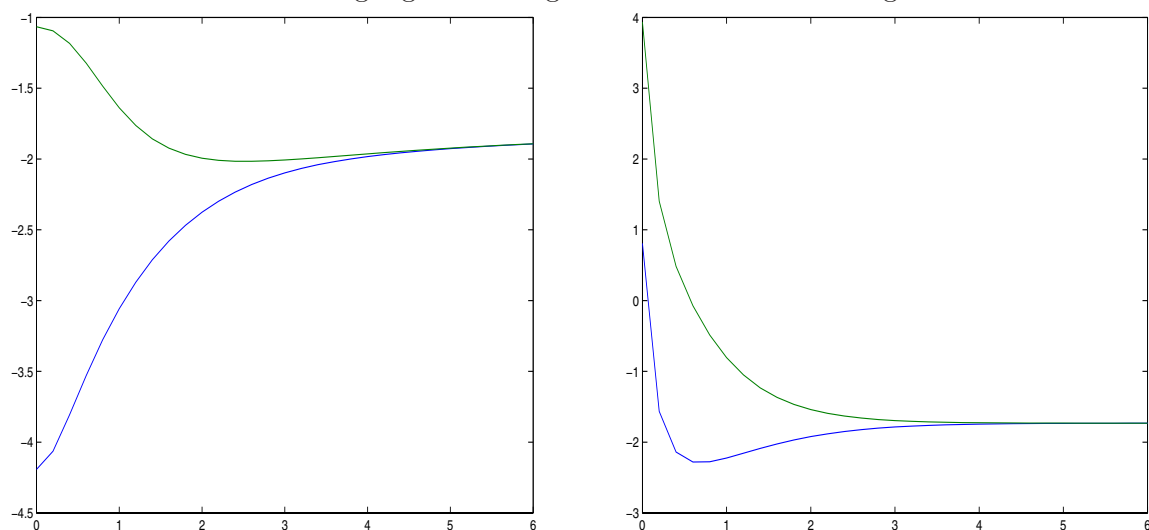
Offenbar werden die beiden Eigenwerte identisch für große a ; dann hat man zwei separierte gleichartige Atome vorliegen mit gleichem Eigenwert, also 2 entartete Zustände. Mit abnehmenden a spalten diese Zustände auf in einen "bonding" (bindenden) Zustand mit niedrigerer Energie als der Eigenenergie des einzelnen Atoms und einen "antibonding" Zustand mit gegenüber dem freien Atom erhöhter Energie. Die Aufspaltung wird mit abnehmendem a immer größer.

- d) Addiert man aber jetzt die Coulomb-Abstoßung der Kerne hinzu (welche in dem vorliegenden Ein-Elektronen-Problem der einzige Beitrag ist, der einer beliebig kleinen Annäherung entgegenwirkt), dann ergibt sich der in nachstehender Abbildung dargestellte Verlauf für die Bindungsenergie, welches gemäß der Born-Oppenheimer-Näherung das effektive Wechselwirkungs-Potential zwischen den beiden Kernen darstellt:



Nur für den niedrigsten bindenden Zustand ergibt sich also ein Minimum bei relativ kleinen Abständen (wohl weil die "Coulomb-Wechselwirkung" durch den Abschneideparameter $\delta = 0.1$ effektiv relativ klein ist). Die Abhängigkeit dieses Ergebnisses von diesem Abschneideparameter könnte noch untersucht werden.

Für $\delta = 0.2$ sind entsprechende Ergebnisse für die beiden niedrigsten Eigenenergien und das effektive Potential für die Kernbewegung in den folgenden beiden Bildern dargestellt:



Lösung der Aufgaben zu Kapitel 3

Aufgabe 3.1 Gitterwellen auf dem Quadratgitter

$$\begin{aligned}
 V &= \frac{\alpha}{2} \sum_{\vec{R}} \left[\vec{u}_{\vec{R}+\vec{a}_1}^2 + \vec{u}_{\vec{R}}^2 + \vec{u}_{\vec{R}+\vec{a}_2}^2 + \vec{u}_{\vec{R}}^2 - 2\vec{u}_{\vec{R}+\vec{a}_1} \vec{u}_{\vec{R}} - 2\vec{u}_{\vec{R}+\vec{a}_2} \vec{u}_{\vec{R}} \right] \\
 &= \frac{\alpha}{2} \sum_{\vec{R}_i} \left[4u_{\vec{R}_i}^2 - 2u_{\vec{R}+\vec{a}_1} u_{\vec{R}_i} - 2u_{\vec{R}+\vec{a}_2} u_{\vec{R}_i} \right] \\
 &= \frac{1}{2} \sum_{\vec{R}_i, \vec{R}'_{i'}} \Phi_{\vec{R}_i, \vec{R}'_{i'}} u_{\vec{R}_i} u_{\vec{R}'_{i'}} \\
 \text{mit } \Phi_{\vec{R}_i, \vec{R}'_{i'}} &= 4\alpha \delta_{ii'} \\
 \Phi_{\vec{R}_i, \vec{R}'_{i'}} &= \Phi_{ii'}(\vec{R}' - \vec{R}) = \begin{cases} -\alpha \delta_{ii'} & \text{für } \vec{R}' = \vec{R} \pm \vec{a}_l (l=1,2) \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}
 \end{aligned}$$

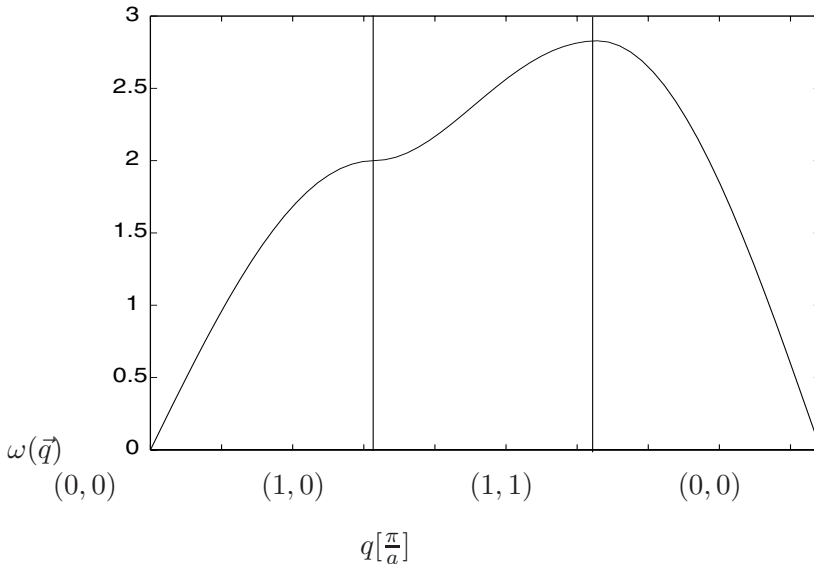
Beachte: Die Doppelsumme über alle \vec{R}, \vec{R}' läßt sich (bei Durchnummerierung der Plätze) schreiben als:

$$\sum_{nm} \Phi_{nm} u_n u_m = \sum_n \Phi_{nn} u_n^2 + \sum_n \sum_{m \neq n} \Phi_{nm} u_n u_m = \sum_n \Phi_{nn} u_n^2 + \sum_n \sum_{m > n} 2\Phi_{nm} u_n u_m$$

daher sind die Nichtdiagonalelemente von $\underline{\Phi}$ nur durch $-\alpha$ gegeben, wenn \vec{R}, \vec{R}' nächste Nachbarn sind. Dann ergibt sich die Fourier-transformierte dynamische Matrix zu

$$\begin{aligned}
 D_i(\vec{q}) &= \sum_{\vec{R}} \frac{1}{M} \Phi_{ii}(\vec{R}) e^{i\vec{q}\vec{R}} = 4\alpha - \alpha e^{iq_x a} - \alpha e^{-iq_x a} - \alpha e^{iq_y a} - \alpha e^{-iq_y a} \\
 &= 2\frac{\alpha}{M} (2 - \cos(q_x a) - \cos(q_y a)) = 4\frac{\alpha}{M} \left(\sin^2\left(\frac{q_x a}{2}\right) + \sin^2\left(\frac{q_y a}{2}\right) \right)
 \end{aligned}$$

Dies sind bereits die Quadrate der Eigenfrequenzen $\omega_i^2(\vec{q})$, die hier also bezüglich der kartesischen Komponente i entartet sind.



Längs spezieller Linien (von (0,0) nach (1,0), von (1,0) nach (1,1) und zurück längs der Diagonalen von (1,1) nach (0,0 in Einheiten von π/a) in der Brillouinzone ist die Dispersionsrelation in nebenstehender Abbildung dargestellt.

Aufgabe 3.2 Lineare Kette mit 2 Atomsorten pro Einheitszelle

- a) Das Vorgehen von Kapitel 3.2 kann auf dieses Beispiel angewendet werden. Wir betrachten ein eindimensionales Gitter mit Gitterkonstanten $2a$, periodischen Randbedingungen und 2 Atomen in der Elementarzelle, nämlich einem der Masse M bei 0 und einem der Masse m bei a . Die Ortsvektoren des i -ten Atoms in der n -ten Elementarzelle sind also $R_i = n * 2a + (i-1) * a + u_{n,i}$

($i = 1, 2$). Es gilt die Bewegungsgleichung:

$$\begin{aligned}
 M\ddot{u}_{n,1} &= K(u_{n,2} - u_{n,1} + u_{n-1,2} - u_{n,1}) = K(u_{n,2} + u_{n-1,2} - 2u_{n,1}) \\
 m\ddot{u}_{n,2} &= K(u_{n+1,1} - u_{n,2} + u_{n,1} - u_{n,2}) = K(u_{n+1,1} + u_{n,1} - 2u_{n,2}) \\
 \text{Ansatz: } u_{n,1} &= \frac{v_{n,1}}{\sqrt{M}} e^{i\omega t}, \quad u_{n,2} = \frac{v_{n,2}}{\sqrt{m}} e^{i\omega t} \\
 \sqrt{M}\omega^2 v_{n,1} &= \frac{2K}{\sqrt{M}} v_{n,1} - K \left(\frac{1}{\sqrt{m}} v_{n,2} + \frac{1}{\sqrt{m}} v_{n-1,2} \right) \\
 \sqrt{m}\omega^2 v_{n,2} &= K \left(\frac{2}{\sqrt{m}} v_{n,2} - \frac{1}{\sqrt{M}} v_{n+1,1} - \frac{1}{\sqrt{M}} v_{n,1} \right) \\
 \text{Ansatz: } v_{n,i} &= e^{iq2na} w_i \\
 \omega^2 e^{iq2na} w_1 &= 2 \frac{K}{M} e^{iq2na} w_1 - \frac{K}{\sqrt{Mm}} e^{iq2na} w_2 - \frac{K}{\sqrt{Mm}} e^{iq(n-1)2a} w_2 \\
 \omega^2 e^{iq2na} w_2 &= 2 \frac{K}{M} e^{iq2na} w_2 - \frac{K}{\sqrt{Mm}} e^{iq2(n+1)a} w_1 - \frac{K}{\sqrt{Mm}} e^{iqn2a} w_1 \\
 \omega^2 w_1 &= 2 \frac{K}{M} w_1 - \frac{K}{\sqrt{Mm}} w_2 - \frac{K}{\sqrt{Mm}} e^{-iq2a} w_2 \\
 \omega^2 w_2 &= 2 \frac{K}{m} w_2 - \frac{K}{\sqrt{Mm}} e^{iq2a} w_1 - \frac{K}{\sqrt{Mm}} w_1
 \end{aligned}$$

Dies ist gerade ein Eigenwertproblem für die dynamische Matrix

$$\underline{\underline{D}}(q) = \begin{pmatrix} 2\frac{K}{M} & -\frac{K}{\sqrt{Mm}} - \frac{K}{\sqrt{Mm}} e^{-iq2a} \\ -\frac{K}{\sqrt{Mm}} e^{iq2a} - \frac{K}{\sqrt{Mm}} & 2\frac{K}{m} \end{pmatrix}$$

Die Eigenwerte ergeben sich aus der Bedingung

$$\begin{aligned}
 0 &= \det \begin{pmatrix} 2\frac{K}{M} - \omega^2 & -\left(\frac{K}{\sqrt{Mm}} + \frac{K}{\sqrt{Mm}} e^{-iq2a}\right) \\ -\left(\frac{K}{\sqrt{Mm}} e^{iq2a} + \frac{K}{\sqrt{Mm}}\right) & 2\frac{K}{m} - \omega^2 \end{pmatrix} \\
 &= \left(2\frac{K}{M} - \omega^2\right)^2 \left(2\frac{K}{m} - \omega^2\right)^2 - \left(\frac{K}{\sqrt{Mm}} + \frac{K}{\sqrt{Mm}} e^{-iq2a}\right) \left(\frac{K}{\sqrt{Mm}} e^{iq2a} + \frac{K}{\sqrt{Mm}}\right)
 \end{aligned}$$

Die Lösung dieser quadratischen Gleichung liefert

$$\begin{aligned}
 \omega^2 &= \frac{K}{M} + \frac{K}{m} \pm \sqrt{2\frac{K^2}{Mm} \cos(2qa) - 2\frac{K^2}{Mm} + \left(\frac{K}{M} + \frac{K}{m}\right)^2} \\
 &= \frac{K}{Mm} \left(m + M \pm \sqrt{M^2 + m^2 + 2Mm \cos(2qa)} \right)
 \end{aligned}$$

Zu jedem q gibt es also 2 Eigenschwingungen, es gibt 2 Zweige (akustischen und optischen) der Phononen-Dispersionsrelation.

Für $q \rightarrow 0$ ist $\cos(2qa) \rightarrow 1$ und wir erhalten

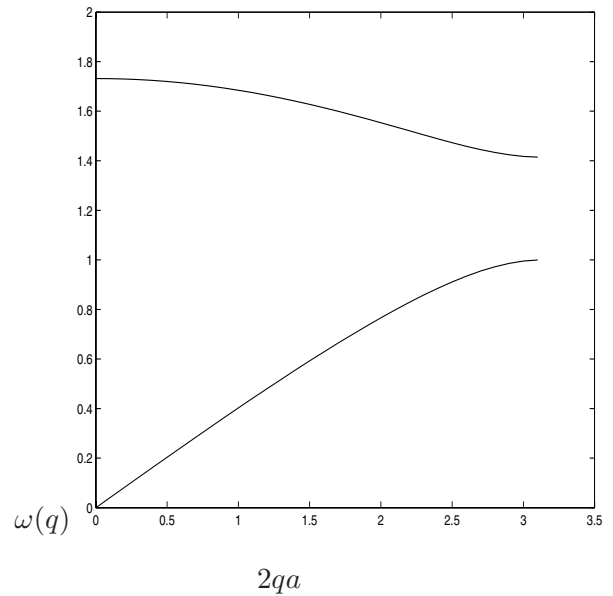
$$\omega^2 \rightarrow \begin{cases} \frac{2K(M+m)}{Mm} \\ 0 \end{cases}$$

Für $q \rightarrow \frac{\pi}{2a}$ ist $\cos(2qa) \rightarrow \cos(\pi) = -1$ und wir

b) erhalten

$$\omega^2 \rightarrow \begin{cases} \frac{2K}{m} \\ \frac{2K}{M} \end{cases}$$

Für $K = 1$ und ein Massenverhältnis $M/m = 2$ sind die Dispersionen $\omega_i(q)$ nebenstehend dargestellt.



c) Für $m = M$ ergibt sich

$$\omega^2 = \frac{K}{M} \left(2 \pm \sqrt{2 + 2 \cos(2qa)} \right) = \frac{K}{M} (2 \pm 2 \cos(qa))$$

Damit ergibt sich:

$$\begin{aligned} \omega_1(q) &= 2\sqrt{\frac{K}{M}} \left| \sin\left(\frac{qa}{2}\right) \right| \\ \omega_2(q) &= 2\sqrt{\frac{K}{M}} \left| \cos\left(\frac{qa}{2}\right) \right| \end{aligned}$$

Der 1. Zweig entspricht der üblichen Dispersionsrelation für eine einatomige Kette. Der 2. Zweig geht aus dem ersten hervor durch Addition eines reziproken Gittervektors des Übergitters wegen

$$\omega_1\left(\frac{\pi}{a} - q\right) = 2\sqrt{\frac{K}{M}} \left| \sin\left(-\frac{qa}{2} + \frac{\pi}{2}\right) \right| = 2\sqrt{\frac{K}{M}} \cos\left(\frac{qa}{2}\right)$$

Da bei gleichen Massen aber Translationsinvarianz bezüglich a herrscht, kann man statt 2 Dispersionsrelationen über der Brillouinzone des Übergitters mit Gitterkonstanten $2a$ auch eine Dispersionsrelation über der (doppelt so großen) Brillouinzone des eigentlichen Gitters mit Gitterkonstanten a betrachten.

Aufgabe 3.3 Lineare Kette mit starren Randbedingungen

Die Bewegungsgleichung lautet genau so wie bei der Kette mit periodischen Randbedingungen:

$$M\ddot{u}_n = K(u_{n+1} + u_{n-1} - 2u_n)$$

mit den Randbedingungen $u_0 = u_N = 0$. Der Ansatz

$$u_n = A \sin(nqa) e^{i\omega t}$$

erfüllt diese Randbedingungen, falls $Nqa = l\pi$ mit ganzzahligem l gilt. Einsetzen in die Bewegungsgleichung führt auf

$$\omega^2 A \sin(nqa) = \frac{K}{M} (2 \sin(nqa) - \sin((n+1)qa) - \sin((n-1)qa)) A$$

Anwendung des Additionstheorems $\sin(x+y) = \sin(x)\cos(y) + \cos(x)\sin(y)$ führt auf

$$\begin{aligned}
 \omega^2 \sin(nqa) &= \frac{K}{M} (2 \sin(nqa) - \sin(nqa) \cos(qa) - \cos(nqa) \sin(qa)) \\
 &\quad - \sin(nqa) \cos(-qa) - \cos(nqa) \sin(-qa)) \\
 &= \frac{K}{M} (2 \sin(nqa) - \sin(nqa) \cos(qa) - \cos(nqa) \sin(qa)) \\
 &\quad - \sin(nqa) \cos(qa) + \cos(nqa) \sin(qa)) \\
 &= \frac{K}{M} (2 - 2 \cos(qa)) \sin(nqa)
 \end{aligned}$$

Also findet man

$$\omega^2(q) = \frac{K}{M} (2 - 2 \cos(qa)) = 4 \frac{K}{M} \sin^2(qa/2)$$

also die gleiche Dispersionsrelation wie bei periodischen Randbedingungen. Nur die erlaubten q -Werte sind anders, nämlich

$q = \frac{l\pi}{Na}$ bei starren und $q = \frac{l2\pi}{Na}$ bei periodischen Randbedingungen. In beiden Fällen also N erlaubte q -Werte, bei periodischen Randbedingungen aber größerer q -Bereich zugelassen (von 0 bis $\frac{2\pi}{a}$ bzw. $-\frac{\pi}{a}$ bis $+\frac{\pi}{a}$ (1.Brillouin-Zone), bei starren Randbedingungen nur von 0 bis $\frac{\pi}{a}$, Grund: bei periodischen Randbedingungen existieren nach links und nach rechts laufende Wellen, bei starren aber liefert $-q$ nichts neues gegenüber $+q$ (egal, ob der Massenpunkt zuerst nach oben oder nach unten schwingt). Mit anderen Worten: Bei starren Randbedingungen müssen ganzzahlige Vielfache der halben Wellenlänge der Systemlänge entsprechen, d.h. $l\frac{\lambda}{2} = Na = l\frac{\pi}{q} \rightarrow q = \frac{l\pi}{Na}$, bei periodischen Randbedingungen müssen ganzzahlige Vielfache der vollen Wellenlänge ins System passen: $q = \frac{l2\pi}{Na}$. Am Argument mit den Wellenlängen kann man auch noch einmal erläutern, warum eine Beschränkung auf die 1.Brillouinzone oder Einheitszelle des reziproken Gitters ausreichend ist: Wellenlängen kleiner als die Gitterkonstante brauchen bei einem diskreten System nicht betrachtet zu werden,

Aufgabe 3.4 Innere Energie bei der linearen harmonischen Kette

$$\begin{aligned}
 \hbar\omega(q) &= 2\sqrt{\frac{k}{m}} \left| \sin\left(\frac{qa}{2}\right) \right| \\
 E(T) &= \sum_q \hbar\omega(q) \left(\frac{1}{e^{\beta\hbar\omega(q)} - 1} + \frac{1}{2} \right), \quad c_V(T) = \frac{\partial E(T)}{\partial T}
 \end{aligned}$$

- a) Hohe Temperaturen T bedeutet: $\hbar\omega(q) \ll k_B T$ für alle q , d.h. $\beta\hbar\omega(q) \ll 1$. Dann läßt sich die Exponentialfunktion entwickeln gemäß $e^{\beta\hbar\omega(q)} \approx 1 + \beta\hbar\omega(q)$ und es folgt:

$$\begin{aligned}
 E(T) &\approx \sum_q \left(\frac{\hbar\omega(q)}{1 + \beta\hbar\omega(q) - 1} + \frac{\hbar\omega(q)}{2} \right) \approx \sum_q k_B T = N k_B T \\
 c_V(T) &= N k_B
 \end{aligned}$$

b)

$$\begin{aligned}
 E &= \frac{L}{2\pi} \int_{-\frac{\pi}{a}}^{+\frac{\pi}{a}} dq \hbar\omega(q) \left(\frac{1}{e^{\beta\hbar\omega(q)} - 1} + \frac{1}{2} \right) \\
 &= \frac{Na}{\pi} \int_0^{+\frac{\pi}{a}} dq \hbar\omega(q) \left(\frac{1}{e^{\beta\hbar\omega(q)} - 1} + \frac{1}{2} \right)
 \end{aligned}$$

- c) Für tiefe Temperaturen T können Beiträge mit $\beta\hbar\omega(q) \gg 1$ vernachlässigt werden, weil dafür der Faktor $(e^{\beta\hbar\omega(q)} - 1)^{-1} \approx e^{-\beta\hbar\omega(q)}$ exponentiell klein ist. Wir nehmen an, daß T so niedrig

ist, daß für $\hbar\omega(q) \leq k_B T$ die Entwicklung

$$\hbar\omega(q) = 2\hbar\sqrt{\frac{k}{m}}\sin\left(\frac{qa}{2}\right) \approx \hbar\sqrt{\frac{k}{m}}aq = c_s q$$

$$\text{mit: } c_s = \hbar\sqrt{\frac{k}{m}}a$$

gültig wird. Dann ergibt sich

$$E(T) = \frac{Na}{\pi} \int_0^{\frac{\pi}{a}} dq c_s q \left(\frac{1}{e^{\beta c_s q} - 1} + \frac{1}{2} \right)$$

Mit der Substitution

$$x = \frac{c_s q}{k_B T}, \quad dx = \frac{c_s}{k_B T} dq$$

ergibt sich

$$E(T) - E_0 = \frac{Na}{\pi} \frac{(k_B T)^2}{c_s} \int_0^{c_s \pi / a k_B T} dx \frac{x}{e^x - 1} \approx \frac{Na}{\pi} \frac{(k_B T)^2}{c_s} \int_0^\infty dx \frac{x}{e^x - 1} = \frac{Na\pi}{6c_s} (k_B T)^2$$

Hierbei wurde benutzt

$$D_1(\infty) = \zeta(2) = \frac{\pi^2}{6}$$

mit der Riemannschen Zeta-Funktion

$$\zeta(s) = \sum_{k=0}^{\infty} k^{-s}$$

Die präzisere Bedingung für "tiefe" Temperatur lautet also:

$$k_B T \ll \frac{c_s \pi}{a}$$

Für die spezifische Wärme ergibt sich im Grenzfall tiefer T :

$$c_V(T) = \frac{Na\pi}{3c_s} k_B^2 T$$

Die spezifische Wärme verschwindet also linear mit der Temperatur für $T \rightarrow 0$, was allgemein für akustische Phononen in einer Dimension gilt.

d)

$$\begin{aligned} E(T) &= \frac{Na}{\pi} \left(\int_0^{\pi/a} dq \frac{c_s q}{e^{\beta c_s q} - 1} + \frac{c_s q}{2} \right) = \frac{Na}{\pi} \frac{(k_B T)^2}{c_s} \int_0^{\Theta_D/T} dx \frac{x}{e^x - 1} + \frac{Na c_s}{4\pi} \left(\frac{\pi}{a} \right)^2 \\ &= \frac{Na}{c_s \pi} (k_B T)^2 D_1\left(\frac{\Theta_D}{T}\right) + \frac{N\pi c_s}{4a} \end{aligned}$$

mit der Debye-Temperatur $\Theta_D = \frac{c_s \pi}{a k_B}$ und der Debye-Funktion:

$$D_n(x) = \int_0^x dt \frac{t^n}{e^t - 1}$$

Für tiefe T kann man $\Theta_D/T \approx \infty$ setzen und erhält

$$E(T) - E_0 = N \frac{a}{c_s \pi} (k_B T)^2 D_1(\infty) = \frac{N\pi a}{6c_s} (k_B T)^2$$

wegen $D_1(\infty) = \frac{\pi^2}{6}$, für hohe Temperaturen folgt

$$E(T) \rightarrow \frac{Na}{c_s \pi} (k_B T)^2 \frac{\Theta_D}{T} = N k_B T$$

also wird jeweils das exakte Hoch- und Tief-Temperaturverhalten reproduziert.

e) Die Substitution

$$\begin{aligned}
 x &= \hbar\omega(q)\beta = 2\hbar\sqrt{\frac{k}{m}}\sin\left(\frac{qa}{2}\right)\beta = \frac{2c_s}{ak_BT}\sin\left(\frac{qa}{2}\right) \\
 dx &= \hbar a\sqrt{\frac{k}{m}}\cos\left(\frac{qa}{2}\right)\beta dq = c_s\beta\sqrt{1-\sin^2\left(\frac{qa}{2}\right)}dq = c_s\beta\sqrt{1-\left(\frac{k_BT a}{2c_s}x\right)^2}dq
 \end{aligned}$$

führt auf

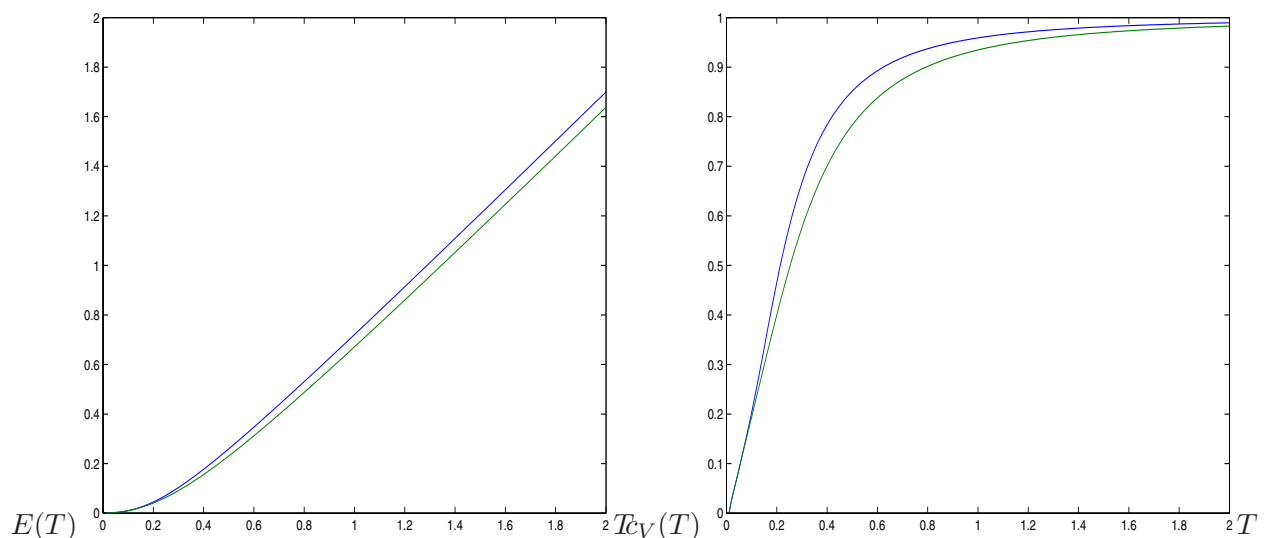
$$\begin{aligned}
 E - E_0 &= \frac{Na}{\pi} \frac{(k_BT)^2}{c_s} \int_0^{2c_s/ak_BT} \frac{dx}{\sqrt{1-\left(\frac{ak_BT}{2c_s}x\right)^2}} \frac{x}{e^x - 1} \\
 &= \frac{Na}{\pi c_s} (k_BT)^2 \left[\int dx \frac{x}{e^x - 1} + \frac{1}{8} \left(\frac{ak_BT}{c_s}\right)^2 \int dx \frac{x^3}{e^x - 1} \right] \\
 &= \frac{Na}{\pi c_s} (k_BT)^2 \left[\frac{\pi^2}{6} + \frac{1}{8} \left(\frac{ak_BT}{c_s}\right)^2 \frac{\pi^4}{15} \right]
 \end{aligned}$$

Bei der Entwicklung der Wurzel unter dem Integral handelt es sich nur um eine asymptotische Entwicklung, die nicht im ganzen Integrationsbereich gültig ist wegen der Divergenz des Integranden an der oberen Integrationsgrenze. Für niedrige T kann man die Entwicklung trotzdem näherungsweise machen, weil für größere x die (nicht mehr korrekten) Beiträge wegen des exponentiell kleinen 2.Faktors keine Rolle mehr spielen.

- f) Zur numerischen Berechnung kann man zu dimensionslosen Einheiten übergehen, indem man $a = 1$ und $2\hbar\sqrt{k/m} = 1$ und $k_B = 1$ (folglich $c_s = 0.5$) setzt und das Integral aus b) diskretisiert:

$$\begin{aligned}
 (E - E_0)/N &= \frac{1}{\pi} \sum_{n=1}^N \frac{\pi}{N} \sin\left(\frac{n}{2N}\pi\right) \frac{1}{e^{\sin(n\pi/2N)/T} - 1} = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N \frac{a_n}{e^{a_n/T} - 1} \\
 \text{mit: } a_n &= \sin\left(\frac{n\pi}{2N}\right)
 \end{aligned}$$

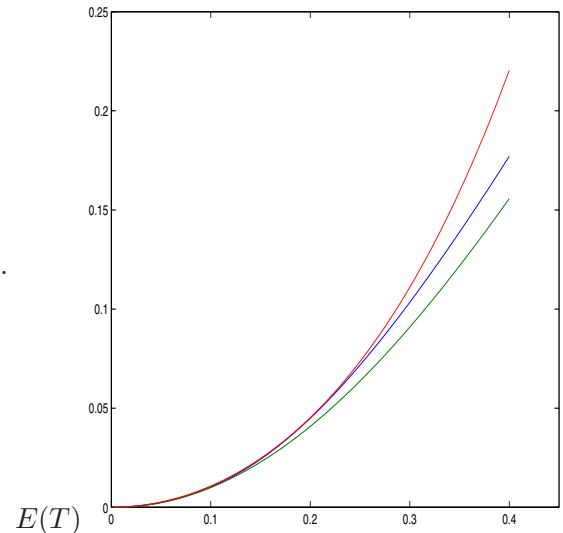
Die Debye-Funktionen kann man sich gemäß Definition (vgl. d)) berechnen und dann das Resultat der Debye-Näherung gemäß der in d) angegebenen Formel. In den nachfolgenden Abbildungen sind die exakten Resultate (blaue Kurven) für die innere Energie und spezifische Wärme mit denen der Debye-Näherung (grüne Kurven) verglichen.



Man erkennt deutlich, daß für tiefe und hohe T die Debye-Näherung korrekt wird, daß es aber Korrekturen im Bereich mittlerer Temperaturen gibt. Für niedrige Temperaturen ist die innere Energie auch noch mit der Korrekturformel aus e) berechnet worden; das entsprechende Ergebnis (rote Kurve) ist –mit dem exakten (blau) und dem Debye-Ergebnis (grün)– ebenfalls geplottet.

Man erkennt, daß für sehr tiefe T alle 3 Kurven übereinstimmen, das Ergebnis mit der Korrektur aber bis zu höheren T fast identisch mit dem exakten Resultat ist, für noch höhere T aber

natürlich "wegläuft" (wegen Beiträgen proportional T^2 bzw. T^4).



Aufgabe 3.5 Quantenkorrekturen zum Dulong-Petit-Gesetz

Geht man für hohe Temperaturen, d.h. $\beta\hbar\omega_j(q) \ll 1$ bis zur 3. Ordnung in der Entwicklung des Exponentialterms im Nenner der Bose-Funktion, ergibt sich

$$\begin{aligned}
 E(T) &= \sum_{\vec{q}j} \hbar\omega_j(\vec{q}) \left(\frac{1}{e^{\beta\hbar\omega_j(\vec{q})} - 1} + \frac{1}{2} \right) \\
 &= \sum_{\vec{q}j} \hbar\omega_j(\vec{q}) \left(\frac{1}{1 + \beta\hbar\omega_j(\vec{q}) + \frac{1}{2}(\beta\hbar\omega_j(\vec{q}))^2 + \frac{1}{6}(\beta\hbar\omega_j(\vec{q}))^3 + \dots} + \frac{1}{2} \right) \\
 &= \sum_{\vec{q}j} \hbar\omega_j(\vec{q}) \left(\frac{k_B T}{\hbar\omega_j(\vec{q})} \frac{1}{1 + \frac{1}{2}\beta\hbar\omega_j(\vec{q}) + \frac{1}{6}(\beta\hbar\omega_j(\vec{q}))^2} + \frac{1}{2} \right) \\
 &= \sum_{\vec{q}j} \hbar\omega_j(\vec{q}) \left[\frac{k_B T}{\hbar\omega_j(\vec{q})} \left(1 - \frac{1}{2}\beta\hbar\omega_j(\vec{q}) + \frac{1}{4}(\beta\hbar\omega_j(\vec{q}))^2 - \frac{1}{6}(\beta\hbar\omega_j(\vec{q}))^3 + \dots \right) + \frac{1}{2} \right] \\
 &= \sum_{\vec{q}j} \left[k_B T - \frac{1}{2}\hbar\omega_j(\vec{q}) + \frac{1}{12} \frac{(\hbar\omega_j(\vec{q}))^2}{k_B T} + \frac{\hbar\omega_j(\vec{q})}{2} \right] \\
 &= 3Nk_B T + \frac{1}{12} \frac{A}{k_B T}
 \end{aligned}$$

mit

$$A = \sum_{\vec{q}j} (\hbar\omega_j(\vec{q}))^2$$

Beachte: Die Nullpunktenergie wird also exakt durch den 2. Term in der Hochtemperatur-Entwicklung kompensiert (und bleibt nicht etwa als additive Konstante zum Dulong-Petit-Ergebnis bestehen), die ersten Korrekturen zum Dulong-Petit-Ergebnis sind proportional $1/T$.

Aufgabe 3.6 Phononen-Zustandsdichten

Die Aussage ist klar nach Definition der Zustandsdichte.

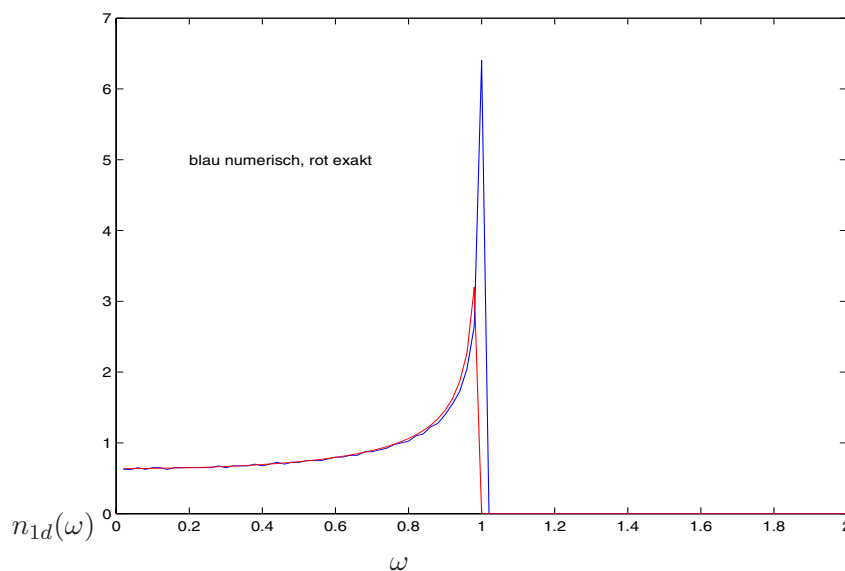
- a) Für 1 Dimension wurde numerisch $N_\omega = 100$, $\Omega_m = 2$. und $N_q = 2000$ gewählt und die q -Werte diskretisiert als $q = i \frac{\pi}{2a}$ ($i = 1, \dots, N_q$). Nachstehend das Matlab-Programm und die Figur mit dem Ergebnis für die eindimensionale Phononen-Zustandsdichte:

```
rho=zeros(100);
rhoex=zeros(100);
```

```

e=zeros(100);
for ie=1:100 e(ie)=ie*0.02;end
for ix=1:2000
qx=ix*pi/4000;
om=sin(qx);
ee=om;
ie=ceil(ee*50);
rho(ie)=rho(ie)+1;
end
for ie=1:100 rho(ie)=rho(ie)/40;
if e(ie) < 1 rhoex(ie)=2/(pi*sqrt(1-e(ie)*e(ie)));
end
end
plot(e,rho,'b',e,rhoex,'r')
text(0.2,5,'blau numerisch, rot exakt')

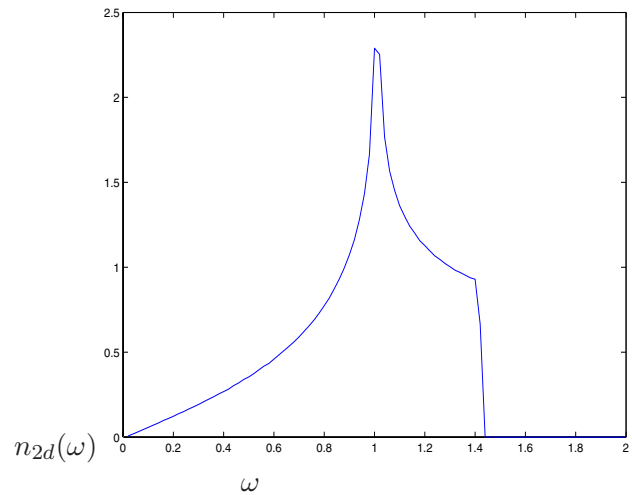
```



- b) Wegen der Symmetrie des Quadratgitters reicht es, \vec{q} auf den Bereich $0 \leq q_x \leq \frac{\pi}{a}$, $0 \leq q_y \leq q_x$ der 1. Brillouinzone zu beschränken, da die 4 Quadranten der Brillouinzone zu äquivalenten $\omega(\vec{q})$ -Werten führen und innerhalb jedes Quadranten eine Beschränkung auf einen Simplex (Dreieck) ausreichend ist, weil die Dispersion symmetrisch bei Vertauschung von q_x und q_y ist. Für die konkrete numerische Rechnung wurde wieder $N_\omega = 100$, $\Omega_m = 2$ gewählt und 500 Diskretisierungspunkte für q_x und damit noch 250 Diskretisierungspunkte für q_y .

Matlab-Code:

```
rho=zeros(100);
e=zeros(100);
for ie=1:100 e(ie)=ie*0.02;end
for ix=1:500
qx=ix*pi/1000;
for iy=1:ix
qy=iy*pi/1000;
om=sqrt(sin(qx)*sin(qx)+sin(qy)*sin(qy));
ee=om;
ie=ceil(ee*50);
rho(ie)=rho(ie)+1;
end
end
for ie=1:100 rho(ie)=rho(ie)/2500; end
s=0.;
for ie=1:100 s=s+0.02*rho(ie); end
s
plot(e,rho)
```



Man erkennt deutlich: ein lineares Verhalten der Zustandsdichte für kleine ω (wie auch beim Debye-Modell), eine logarithmische van-Hove-Singularität bei $\omega = 1$ und einen Sprung auf 0 am oberen Rand des Spektrums bei $\omega \approx 1.41 = \sqrt{2}$; dabei wurde ω in Einheiten von $2\sqrt{\alpha/M}$ gemessen.

Aufgabe 3.7 Phononen-Spektrum und -Zustandsdichte für fcc-Gitter

- a) Wenn a die Kantenlänge des Würfels der konventionellen Einheitszelle bezeichnet, sind die 12 Nächsten-Nachbar-Vektoren beim fcc-Gitter gegeben durch:
 $\vec{\Delta} = (\pm a/2, \pm a/2, 0), (\pm a/2, 0, \pm a/2), (0, \pm a/2, \pm a/2)$. Dann kann man z.B. aus (3.86) durch Vergleich mit (3.18) ablesen, daß die Matrixelemente der Kraftkonstantenmatrix gegeben sind durch:

$$\Phi_{ii}(0) = \frac{k}{\vec{\Delta}^2} \sum_{\vec{\Delta}} \Delta_i^2 = 4k$$

weil für festes i für 8 der 12 $\vec{\Delta}$ $0 \neq \Delta_i = a/2$ und $\vec{\Delta}^2 = a^2/2$ gilt. Für $i \neq j$ gilt

$$\Phi_{ij}(0) = -\frac{k}{a^2/2} \sum_{\vec{\Delta}} \Delta_i \Delta_j = 0$$

weil von den 4 $\vec{\Delta}$ mit $\Delta_i \neq 0$ und $\Delta_j \neq 0$ zwei $\Delta_i \Delta_j = +a^2/4$ und zwei $\Delta_i \Delta_j = -a^2/4$ ergeben, was sich bei Summation über alle $\vec{\Delta}$ kompensiert. Entsprechend gilt für festes $\vec{\Delta}$:

$$\Phi_{ii}(\vec{\Delta}) = -\frac{k}{2}$$

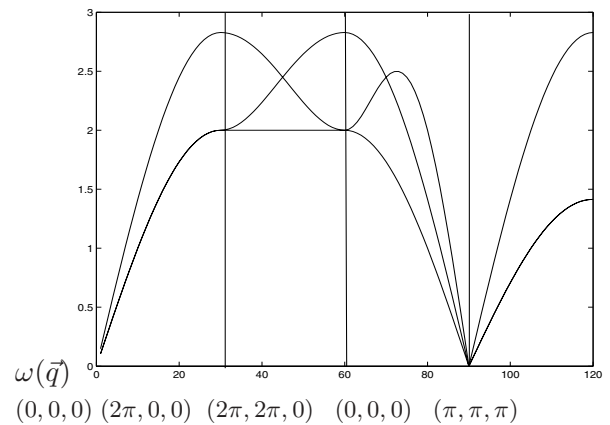
wegen $\Delta_i^2 = a^2/4$ und $\vec{\Delta}^2 = a^2/2$ und

$$\Phi_{ij}(\vec{\Delta}) = \pm \frac{k}{2}$$

weil $\Delta_i \Delta_j = \pm a^2/4$ gilt (für 2 der 4 $\vec{\Delta}$ mit $\Delta_i \neq 0$ und $\Delta_j \neq 0$ positiv, für 2 negativ). Die (Fourier-transformierte, \vec{q} -abhängige) dynamische Matrix ergibt sich damit aus der allgemeinen Relation (3.27)

$$D_{ij}(\vec{q}) = \frac{1}{M} \sum_{\vec{R}} \Phi_{ij}(\vec{R}) e^{-i\vec{q}\vec{R}} = \frac{1}{M} \left(\Phi_{ij}(0) + \sum_{\vec{\Delta}} \Phi_{ij}(\vec{\Delta}) e^{-i\vec{q}\vec{\Delta}} \right)$$

- b) Für nebenstehende Abbildung wurde \vec{q} in jeweils 30 Diskretisierungsschritten variiert vom Γ -Punkt zum X-Punkt gemäß $\vec{q} = (q, 0, 0)$, $q = 0, \dots, \frac{2\pi}{a}$, anschließend gemäß $\vec{q} = (\frac{2\pi}{a}, q, 0)$ vom X-Punkt zum Punkt $(\frac{2\pi}{a}, \frac{2\pi}{a}, 0)$, von diesem zurück zum Γ -Punkt gemäß $\vec{q} = (\frac{2\pi}{a} - q, \frac{2\pi}{a} - q, 0)$, $q = 0, \dots, \frac{2\pi}{a}$ und abschließend noch einmal vom Γ -Punkt zum L-Punkt gemäß $\vec{q} = (q, q, q)$, $q = 0, \dots, \frac{\pi}{a}$. Für jeden der (insgesamt 120) \vec{q} -Werte wird die dynamische Matrix gemäß 6.2.a aufgestellt und diagonalisiert. Die Wurzeln aus den drei Eigenwerten sind die Eigenfrequenzen

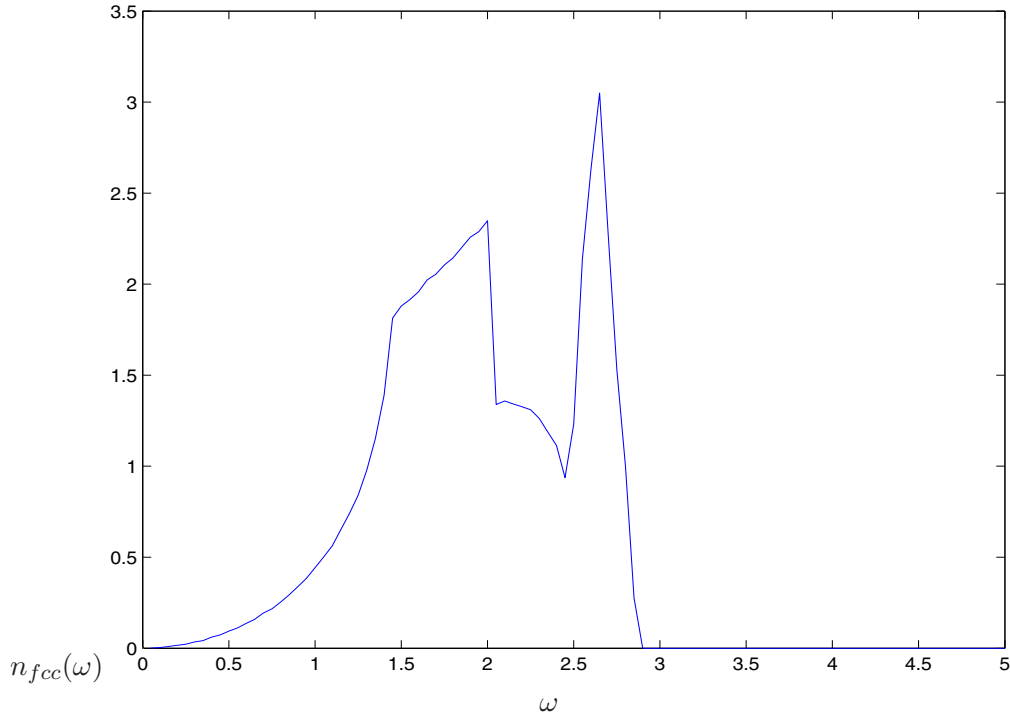


Kritische Punkte sind demnach zu erwarten bei $\omega_c \approx 2.8, 2.4, 2, 1.4 = \sqrt{2}$. Der Matlab-Code zur Berechnung dieser Dispersionskurven ist nachfolgend abgedruckt.

```
clear;
d=zeros(3,3);
qx=zeros(120);qy=zeros(120);qz=zeros(120);
x=zeros(120);
for j=1:120
x(j)=j;
if j_i=30
qx(j)=2.*pi*j/30;
qy(j)=0;qz(j)=0;
end
if j_i30 & j_i=60
qx(j)=2*pi;
qy(j)=2*pi*(j-30)/30;qz(j)=0;end
if 60_i j & j_i=90
qx(j)=2*pi-(j-60)*2*pi/30;
qy(j)=2*pi-(j-60)*2*pi/30;
qz(j)=0;end
if j_i90 & j_i=120
qx(j)=(j-90)*pi/30;qy(j)=qx(j);qz(j)=qx(j);
end
d(1,1)=2*(2-cos(0.5*qx(j))*cos(0.5*qy(j))-cos(0.5*qx(j))*cos(0.5*qz(j)));
d(1,2)=2*sin(0.5*qx(j))*sin(0.5*qy(j));
d(1,3)=2*sin(0.5*qx(j))*sin(0.5*qz(j));
d(2,1)=d(1,2);
d(2,2)=2*(2-cos(0.5*qy(j))*cos(0.5*qx(j))-cos(0.5*qy(j))*cos(0.5*qz(j)));
d(2,3)=2*sin(0.5*qy(j))*sin(0.5*qz(j));
d(3,1)=d(1,3);d(3,2)=d(2,3);
d(3,3)=2*(2-cos(0.5*qz(j))*cos(0.5*qx(j))-cos(0.5*qz(j))*cos(0.5*qy(j)));
[ev,ew]=eig(d);
for i=1:3
omega(j,i)=sqrt(ew(i,i));
end
end
plot(x,omega(:,1),x,omega(:,2),x,omega(:,3))
```

- c) Wegen der kubischen Symmetrie ist es hinreichend \vec{q} nur auf einem Simplex ($\frac{2\pi}{a} \geq q_x \geq q_y \geq q_z \geq 0$) eines Oktanten des \vec{q} -Raums zu betrachten.

Die Berechnung der Zustandsdichte erfolgt ansonsten analog wie bei Aufgabe 6.1, für jedes \vec{q} ist die dynamische Matrix zu diagonalisieren wie bei 6.2.a. Das Ergebnis ist für die Zustandsdichte ist nachfolgend dargestellt, ω wird natürlich wieder in Einheiten von $\sqrt{\frac{k}{M}}$ gemessen:



Hierbei wurden 80 Diskretisierungspunkte für $q_x \in [0, 2\pi]$ gewählt. Man erkennt das ω^2 -Verhalten für kleine ω und die van-Hove-Singularitäten bei $\omega_c \approx 1.4, 2, 2.4, 2.8$.

Aufgabe 3.8 van-Hove-Singularitäten in 2 Dimensionen

Analog wie in (3.113), (3.114) hat man in der Umgebung eines Maximums der Dispersion ω_c in 2 Dimensionen (mit $C_1, C_2 > 0$)

$$\omega = \omega_c - C_1 \kappa_1^2 - C_2 \kappa_2^2$$

Für die Zustandsdichte ergibt sich daher:

$$\begin{aligned} n(\omega) &\sim \int d^2\kappa \delta(\omega - \omega_c + C_1 \kappa_1^2 + C_2 \kappa_2^2) = \frac{1}{C_1 C_2} \int dx dy \delta(\omega - \omega_c + x^2 + y^2) \\ &\sim \int dr r \delta(\omega - \omega_c + r^2) \sim \int du \delta(\omega - \omega_c + u) = \begin{cases} \text{const.} & \text{für } \omega < \omega_c \\ 0 & \text{für } \omega > \omega_c \end{cases} \end{aligned}$$

Bei Maxima der Dispersion, insbesondere also am oberen Rand des Spektrums ist also bei 2-dimensionalen Systemen ein Sprung der Zustandsdichte zu erwarten, am oberen Rand von einem endlichen Wert auf 0.

Bei einem Sattelpunkt der Dispersion $\omega(\vec{q})$ hat man dagegen

$$\omega = \omega_c - C_1 \kappa_1^2 + C_2 \kappa_2^2$$

Dann ergibt sich

$$\begin{aligned} n(\omega) &\sim \int dx dy \delta(\omega - \omega_c + x^2 - y^2) \sim \int dx \frac{du}{\sqrt{u}} \delta(\omega - \omega_c + x^2 - u) = \int dx \frac{dx}{\sqrt{\omega - \omega_c + x^2}} \\ &= \ln(2\sqrt{\omega - \omega_c + x^2} + 2x) \Big|_0^{x_0} \sim \ln \frac{\sqrt{\omega - \omega_c + x_0^2} + 2x_0}{\sqrt{\omega - \omega_c}} \sim -\frac{1}{2} \ln(\omega - \omega_c) \end{aligned}$$

Also hat man eine logarithmische Singularität an inneren kritischen Punkten, an denen ein Sattelpunkt der Dispersion vorliegt.

Aufgabe 3.9 Kontinuuumslimes der linearen harmonischen Kette

$$\begin{aligned}
M\ddot{u}_n &= k(u_{n+1} + u_{n-1} - 2u_n) \\
u_{n'} = u(R_{n'}) &= u(R_n) + \left. \frac{du}{dx} \right|_{R_n} (R_{n'} - R_n) + \frac{1}{2} \left. \frac{d^2u}{dx^2} \right|_{R_n} (R_{n'} - R_n)^2 \\
M\ddot{u}(R_n) &= k \left(u(R_n) + \frac{du}{dx} a + \frac{1}{2} \frac{d^2u}{dx^2} a^2 + u(R_n) - \frac{du}{dx} a + \frac{1}{2} \frac{d^2u}{dx^2} a^2 - 2u(R_n) \right) \\
&= ka^2 \left. \frac{d^2u}{dx^2} \right|_{R_n}
\end{aligned}$$

Voraussetzung: langsame Variation von $u(R_n)$ über Längen von der Größenordnung Gitterkonstante. Fasse R_n als kontinuierliche Variable x auf und dividiere durch a :

$$\rho \frac{\partial^2 u(x, t)}{\partial t^2} = ka \frac{\partial^2 u(x, t)}{\partial x^2}$$

mit $\rho = M/a$ lineare Massendichte.

Kontinuuumslimes: Limes $M \rightarrow 0, a \rightarrow 0, N \rightarrow \infty, k \rightarrow \infty$ mit $\rho = M/a = \text{const.}$, $f = ka = \text{const.}$, $L = Na = \text{const.}$

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} - \frac{\rho}{f} \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = 0$$

eindimensionale Wellengleichung.

Ansatz für spezielle Lösung:

$$u(x, t) = u_0 e^{i(qx - \omega t)}$$

liefert

$$-q^2 + \frac{\rho}{f} \omega^2 = 0 \quad \text{also} \quad \omega = \sqrt{\frac{f}{\rho}} q = cq$$

mit $c = \sqrt{f/\rho}$ der Schallgeschwindigkeit.

Die exakte Dispersionsrelation für die lineare harmonische Kette

$$\omega(q) = 2\sqrt{\frac{k}{M}} \sin\left(\frac{qa}{2}\right) \approx \sqrt{\frac{ka^2}{M}} q = \sqrt{\frac{f}{\rho}} q$$

liefert im oben beschriebenen Kontinuuumslimes das gleiche.

Aufgabe 3.10 mittleres Auslenungsquadrat

$$H = \sum_{\vec{q}j} \hbar \omega_j(\vec{q}) \left(b_{\vec{q}j}^\dagger b_{\vec{q}j} + \frac{1}{2} \right)$$

a)

$$u_{n,j} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{q}} e^{i\vec{q}\vec{R}_n} \sqrt{\frac{\hbar}{2M\omega_j(\vec{q})}} (b_{\vec{q}j} + b_{-\vec{q}j}^\dagger)$$

folgt aus der Umkehrung der Definition der Phononen-Erzeuger und Vernichter:

$$\begin{aligned}
b_{qj} &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}} e^{-i\vec{q}\vec{R}} \left(\sqrt{\frac{M\omega_j(q)}{2\hbar}} u_{Rj} + i\sqrt{\frac{1}{2M\hbar\omega_j(q)}} p_{Rj} \right) \\
b_{qj}^\dagger &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{q}\vec{R}} \left(\sqrt{\frac{M\omega_j(q)}{2\hbar}} u_{Rj} - i\sqrt{\frac{1}{2M\hbar\omega_j(q)}} p_{Rj} \right)
\end{aligned}$$

b)

$$\langle \vec{u}_n \rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{q}} e^{i\vec{q}\vec{R}_n} \sqrt{\frac{\hbar}{2M\omega_j(\vec{q})}} \left(\langle b_{\vec{q}j} \rangle + \langle b_{-\vec{q}j}^\dagger \rangle \right) = 0$$

da die Gleichgewichtserwartungswerte bzgl. des harmonischen Hamilton-Operators zu nehmen sind und alle Diagonalelemente von Auf- und Absteigeoperatoren allein verschwinden in Eigenendarstellung, da die Anwendung dieser Operatoren jeweils einen Zustand mit einer um 1 vergrößerten bzw. verkleinerten Besetzungszahl liefert, also einen anderen Eigenzustand.

c)

$$\begin{aligned} \langle \vec{u}_n^2 \rangle &= \sum_j \langle u_{nj}^2 \rangle \\ &= \frac{1}{N} \sum_{\vec{q}\vec{q}'} e^{i\vec{q}\vec{R}_n + i\vec{q}'\vec{R}_n} \frac{\hbar}{2M} \frac{1}{\sqrt{\omega_j(\vec{q})\omega_j(\vec{q}')}} \left(\langle b_{\vec{q}j} b_{\vec{q}'j} \rangle + \langle b_{-\vec{q}j}^\dagger b_{-\vec{q}'j}^\dagger \rangle + \langle b_{\vec{q}j} b_{-\vec{q}'j}^\dagger \rangle + \langle b_{-\vec{q}j}^\dagger b_{\vec{q}'j} \rangle \right) \\ &= \frac{1}{N} \sum_{\vec{q}j} \frac{1}{2M\omega_j(\vec{q})} \left(2\langle b_{\vec{q}j}^\dagger b_{\vec{q}j} \rangle + 1 \right) = \frac{1}{2M} \int d\omega n(\omega) \left(2\frac{1}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} + 1 \right) \frac{1}{\omega} \\ &= \frac{1}{2M} \int d\omega n(\omega) \frac{1}{\omega} \coth\left(\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right) \end{aligned}$$

mit der Phononen-Zustandsdichte (vgl. (3.92))

$$n(\omega) = \frac{1}{N} \sum_{\vec{q}j} \delta(\omega - \omega_j(\vec{q}))$$

d) Es gilt für die Phonenzustandsdichte für kleine ω in Dimension d

$$n(\omega) \sim \omega^{d-1}$$

(vgl. (3.107-109)) Wegen $\coth(x) \sim \frac{1}{x}$ für kleine x ergibt sich

$$\langle \vec{u}_n^2 \rangle \sim \int_0^\infty d\omega \omega^{d-1} \frac{2}{\omega^2}$$

also divergiert dieses Integral für $d = 1, 2$ und damit auch $\langle \vec{u}_n^2 \rangle$, während es für $d = 3$ endlich bleibt. Eine Divergenz des Auslenkungsquadrates bedeutet aber Instabilität des Kristalls gegen solche Auslenkungen. Echte ein- und zwei-dimensionale Kristalle sind daher nicht stabil (!!). Es gibt streng genommen keine (thermodynamisch stabile) kristalline Ordnung in Dimension $d = 1$ und $d = 2$. Dies läßt sich allgemein beweisen (Spezialfall des sogenannten Mermin-Wagner-Theorems).

e) Für hohe Temperaturen gilt im gesamten Frequenzbereich (nicht verschwindender Zustandsdichte) die Asymptotik $\coth(\beta\hbar\omega/2) \approx \frac{2k_B T}{\hbar\omega}$. Dann folgt

$$\langle \vec{u}_n^2 \rangle = \frac{k_B T}{\hbar M} \int d\omega \frac{n(\omega)}{\omega^2}$$

f) Beim Debye-Modell gilt

$$n_D(\omega) = \frac{3a^3}{2\pi^2 c^3} \omega^2 \text{ für } \omega \leq \omega_D = c \left(6\pi^2 \frac{N}{V} \right)^{1/3}$$

(vgl. (3.69), (3.110)). Damit:

$$\langle \vec{u}_n^2 \rangle = \frac{k_B T}{\hbar M} \int_0^{\omega_D} d\omega n_D(\omega) \frac{1}{\omega^2} = \frac{k_B T}{\hbar M} \frac{3a^3}{2\pi^2 c^3} \omega_D = \frac{9k_B T}{\hbar M} \frac{1}{\omega_D^2}$$

g)

$$k_B T_s = M \hbar x_s^2 a^2 \frac{\omega_D^2}{9}$$

(sagt Abhängigkeit der Schmelztemperatur von Ionenmasse, Gitterkonstanten und Debye-Frequenz voraus).

Aufgabe 3.11 Anharmonische Korrekturen

$$H = \frac{p^2}{2M} + \frac{k}{2}x^2 - \alpha x^3 = \hbar\omega \left(b^\dagger b + \frac{1}{2} \right) - \alpha x^3 \text{ mit } \omega = \sqrt{\frac{k}{M}}$$

($\alpha > 0$)

a) Störungsrechnung für Zustand nach Quantenmechanik:

$$|n\rangle = |n\rangle^0 + \sum_{m \neq n} |m\rangle^0 \frac{{}^0\langle m | -\alpha x^3 | n \rangle^0}{E_n^0 - E_m^0}$$

Dann folgt (da alle Matricelemente reell sind beim Oszillator)

$$\begin{aligned} &= \langle n | x | n \rangle = -\frac{2\alpha}{\hbar\omega} \sum_{m \neq n} \frac{{}^0\langle n | x | m \rangle^0 {}^0\langle m | x^3 | n \rangle^0}{n - m} \\ &= \frac{2\alpha}{\hbar\omega} \left(\frac{\hbar}{2M\omega} \right)^2 \sum_{m \neq n} \frac{{}^0\langle n | (b + b^\dagger) | m \rangle^0 {}^0\langle m | (b + b^\dagger)^3 | n \rangle^0}{n - m} \\ &= -\frac{\alpha\hbar}{2M^2\omega^3} \left[\sqrt{n} {}^0\langle n-1 | (b + b^\dagger)^3 | n \rangle^0 - \sqrt{n+1} {}^0\langle n+1 | (b + b^\dagger)^3 | n \rangle^0 \right] \end{aligned}$$

Hierbei rührt der Faktor 2 daher, daß der gestörte Zustand $|n\rangle$ einmal als ket und einmal als bra auftritt bei der Erwartungswertbildung. Nun gilt

$$C := (b + b^\dagger)^3 = b^3 + b^{\dagger 3} + b^\dagger b^2 + b b^\dagger b + b^2 b^\dagger + b^{\dagger 2} b + b^\dagger b b^\dagger + b b^{\dagger 2}$$

Für die Matricelemente zwischen den ungestörten Oszillatorzuständen $|n \pm 1\rangle$ und $|n\rangle$ ergibt sich

$$\begin{aligned} {}^0\langle n-1 | C | n \rangle^0 &= \sqrt{n}(n-1) + n\sqrt{n} + (n+1)\sqrt{n} = 3n\sqrt{n} \\ {}^0\langle n+1 | C | n \rangle^0 &= \sqrt{n+1}n + (n+1)\sqrt{n+1}(n+2)\sqrt{n+1} = 3(n+1)\sqrt{n+1} \end{aligned}$$

Daraus resultiert schließlich:

$$\langle x \rangle_n = -\frac{\alpha\hbar}{2M^2\omega^3} [3n^2 - 3(n+1)^2] = \frac{3\alpha\hbar}{2M^2\omega^3}(2n+1) = \frac{3\alpha}{M^2\omega^4}(n + \frac{1}{2})\hbar\omega = \frac{3\alpha}{M^2\omega^4}E_n$$

b) Für den thermodynamischen Erwartungswert ergibt sich

$$\langle x \rangle = \frac{3\alpha}{M^2\omega^4} \frac{1}{\mathcal{Z}} \sum_n E_n e^{-\beta E_n} = \frac{3\alpha}{M^2\omega^4} \langle H_0 \rangle$$

Hierbei wurde berücksichtigt, daß nichtverschwindende Erwartungswerte bereits linear in der Störung sind, so daß der thermische Mittelwert mit dem ungestörten Hamilton-Operator gebildet werden kann. Somit ergibt sich

$$\langle x \rangle = \frac{3\alpha}{M^2\omega^4} \hbar\omega \left(\frac{1}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} + \frac{1}{2} \right)$$

Für hohe Temperaturen ergibt sich

$$\langle x \rangle = \frac{3\alpha}{M^2\omega^4} (k_B T)$$

Dies kann als einfachstes Modell für thermische Ausdehnung interpretiert werden. Eigentlich ist die Störungsentwicklung aber nur für Zustände $|n\rangle$ sinnvoll, deren Eigen-Energien unter dem Potentialmaximum liegen; ein x^3 -Potential im "dahinter" liegenden Bereich ist physikalisch nicht sinnvoll.

Lösung der Aufgaben zu Kapitel 4

Aufgabe 4.1 Attraktives Kronig-Penney-Modell

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} + V(x)\psi(x) = E\psi(x)$$

mit $V(x) = -v_0 \sum_n \delta(x - na) \quad (v_0 > 0)$

wird durch den vorgegebenen Ansatz gelöst mit

$$E = -\frac{\hbar^2 \kappa^2}{2m} < 0$$

da das Potential im Zwischenbereich $na < x < (n+1)a$ zwischen 2 "Atomen" verschwindet. Sprungbedingung bei na :

$$\begin{aligned} \psi'(na+0) - \psi'(na-0) &= -\frac{2mv_0}{\hbar^2} \psi(na) \\ \kappa C_n - \kappa D_n - C_{n-1} \kappa e^{\kappa a} + D_{n-1} e^{-\kappa a} &= -\frac{2mv_0}{\hbar^2} (C_n + D_n) \end{aligned}$$

Aus der Stetigkeit bei na folgt:

$$C_n + D_n = C_{n-1} e^{\kappa a} + D_{n-1} e^{-\kappa a}$$

Aus dem Bloch-Theorem folgt:

$$\begin{aligned} \psi(x+a) &= e^{ika} \psi(x) \rightarrow \psi'(x+a) = e^{ika} \psi'(x) \\ e^{ika} (C_{n-1} + D_{n-1}) &= C_n + D_n, \quad e^{ika} (C_{n-1} - D_{n-1}) = C_n - D_n \end{aligned}$$

Damit:

$$\begin{aligned} e^{ika} C_{n-1} - e^{ika} D_{n-1} - e^{\kappa a} C_{n-1} + e^{-\kappa a} D_{n-1} &= -\frac{2mv_0}{\hbar^2 \kappa} (e^{ika} C_{n-1} + e^{ika} D_{n-1}) \\ e^{ika} C_{n-1} + e^{ika} D_{n-1} &= e^{\kappa a} C_{n-1} + e^{-\kappa a} D_{n-1} \end{aligned}$$

also ein homogenes Gleichungssystem für die Koeffizienten C_{n-1}, D_{n-1} :

$$\begin{aligned} \left(e^{ika} - e^{\kappa a} + \frac{2mv_0}{\hbar^2 \kappa} e^{ika} \right) C_{n-1} + \left(e^{-\kappa a} - e^{ika} + \frac{2mv_0}{\hbar^2 \kappa} e^{ika} \right) D_{n-1} &= 0 \\ \left(e^{ika} - e^{\kappa a} \right) C_{n-1} + \left(e^{ika} - e^{-\kappa a} \right) D_{n-1} &= 0 \end{aligned}$$

Nichttriviale Lösungen existieren, wenn die Determinante verschwindet:

$$\begin{aligned} e^{2ika} - e^{ika} e^{\kappa a} - e^{ika} e^{-\kappa a} + 1 + \frac{2mv_0}{\hbar^2 \kappa} (e^{2ika} - e^{ika} e^{-\kappa a}) \\ - e^{ika} e^{-\kappa a} + 1 + e^{2ika} - e^{ika} e^{\kappa a} - \frac{2mv_0}{\hbar^2 \kappa} (e^{2ika} - e^{ika} e^{\kappa a}) = 0 \end{aligned}$$

Dies führt (nach Ausklammern und Kürzen von $4e^{ika}$) zu

$$\cos(ka) - \cosh(\kappa a) + \frac{mv_0}{\hbar^2 \kappa} \sinh(\kappa a) = 0$$

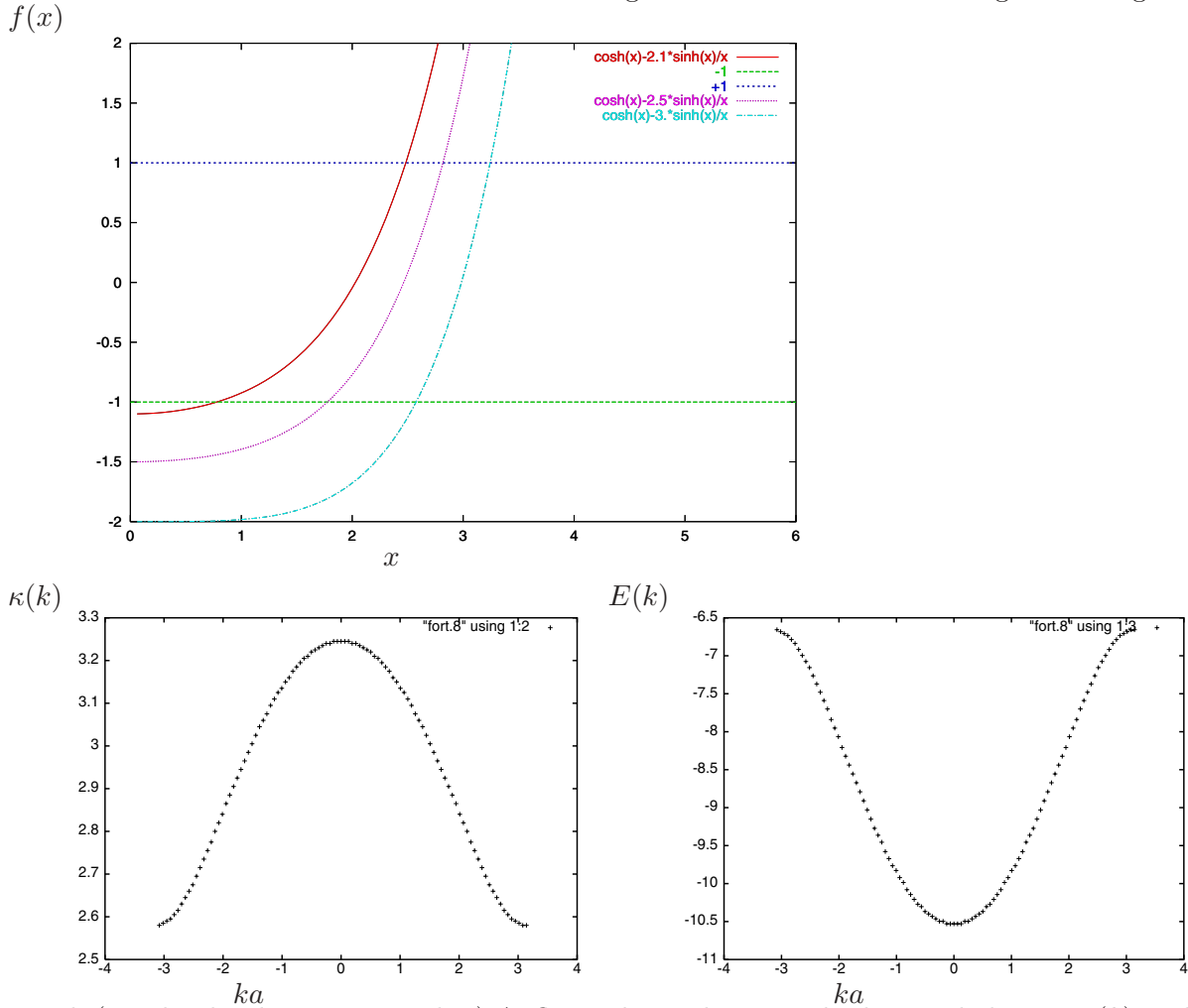
was äquivalent ist zu der angegebenen Beziehung

$$\kappa \cosh(\kappa a) - \frac{mv_0}{\hbar^2} \sinh(\kappa a) = \kappa \cos(ka)$$

Offenbar kann es nur dann gebundene Lösungen (zu negativen Energieeigenwerten) geben, wenn gilt:

$$|f(\kappa a)| = \left| \cosh(\kappa a) - \frac{\tilde{v}_0}{\kappa a} \sinh(\kappa a) \right| < 1$$

mit $\tilde{v}_0 = mv_0 a / \hbar^2$. Im Bereich $0 < x = \kappa a < 6$ ist die Funktion $f(x)$ für 3 verschiedene Werte von \tilde{v}_0 nachstehend aufgetragen. Man erkennt, daß es einen endlichen Bereich von κ -Werten und damit Energien gibt, für die $-1 < f(x) < 1$ gilt, so daß die Bedingungsungleichung für bestimmte k erfüllbar ist. Es gibt also genau ein Energieband von gebundenen Eigenenergien, dieses wird mit zunehmender Potentialstärke immer schmaler und wandert zu größeren κ und damit niedrigeren Energien.

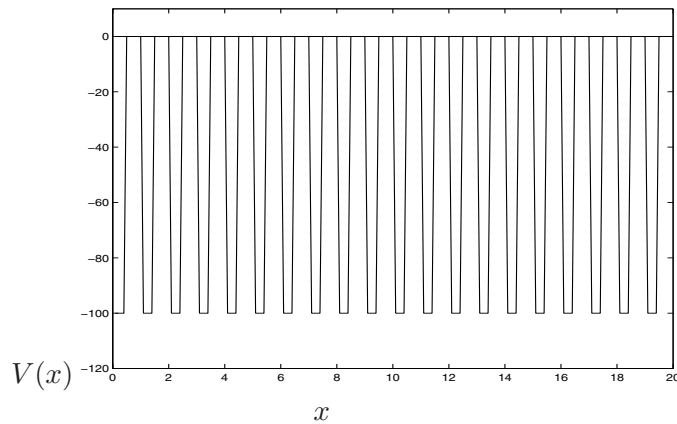


Durch (graphisches bzw. numerisches) Auflösen der Bedingungsungleichung erhält man $\kappa(k)$ und daraus $E(k)$, was in obigen beiden Plots für $\tilde{v}_0 = 3$ dargestellt ist.

Aufgabe 4.2 Kronig-Penney-Modell mit Potentialmulden endlicher Breite

$$V(x) = \begin{cases} -v_0 & \text{für } na < x < na + b \\ 0 & \text{für } na + b < x < (n+1)a \end{cases} \quad (b < a)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} + V(x)\psi(x) = E\psi(x)$$



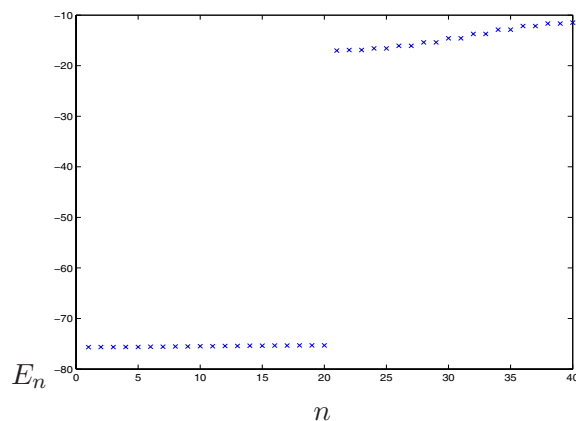
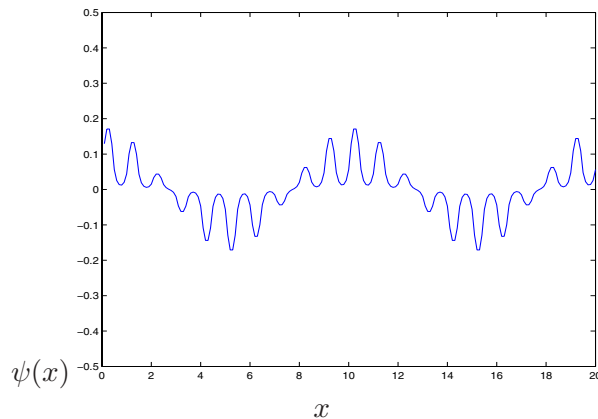
Diskretisierte Schrödinger-Gleichung:

$$-\psi_{i+1} - \psi_{i-1} + 2\psi_i + V(x_i) \cdot h \cdot \psi_i = E \cdot h \cdot \psi_i$$

mit $x_i = i \cdot h, i = 1, \dots, 200$

Matlab-Quelltext:

```
clear;
h=zeros(200,200);
v=zeros(200);
for i=1:200
x(i)=i*0.1;
end
for n=0:19
for i=1:4
v(10*n+i)=-100;
end
end
for i=1:200
h(i,i)=2*1+v(i)*0.01;
if i<=199 h(i,i+1)=-1; end
if i>=2 h(i,i-1)=-1; end
end
h(1,200)=-1;
h(200,1)=-1;
[ev,ew]=eig(h);
for j=1:40
k(j)=j;
eps(j)=ew(j,j)/0.02;
end
figure(1); plot(x,ev(:,5))
figure(2); plot(eps,'x')
figure(3); plot(x,v)
```



Die 5. Blochfunktion und die niedrigsten 40 Energie-Eigenwerte sind für $v_0 = 100$ in obigen Plots dargestellt. An der Blochfunktion erkennt man deutlich, daß sie sich aus ebener Welle mit Wellenlänge von etwa $10a$ multipliziert mit einem gitterperiodischen, auf die Einheitszelle lokalisierten Anteil (Blochfaktor) zusammensetzt. An den Eigenwerten ist die Ausbildung von 2 Bändern mit negativer Energie, einem tief liegenden und fast dispersionlosen und einem mit stärkerer Dispersion zu erkennen.

Aufgabe 4.3 Bloch-Faktoren für das Kronig-Penney-Modell

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 u_k}{dx^2} - \frac{\hbar^2 i k}{m} \frac{du_k}{dx} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m} u_k + V(x) u_k(x) = E_k u_k(x)$$

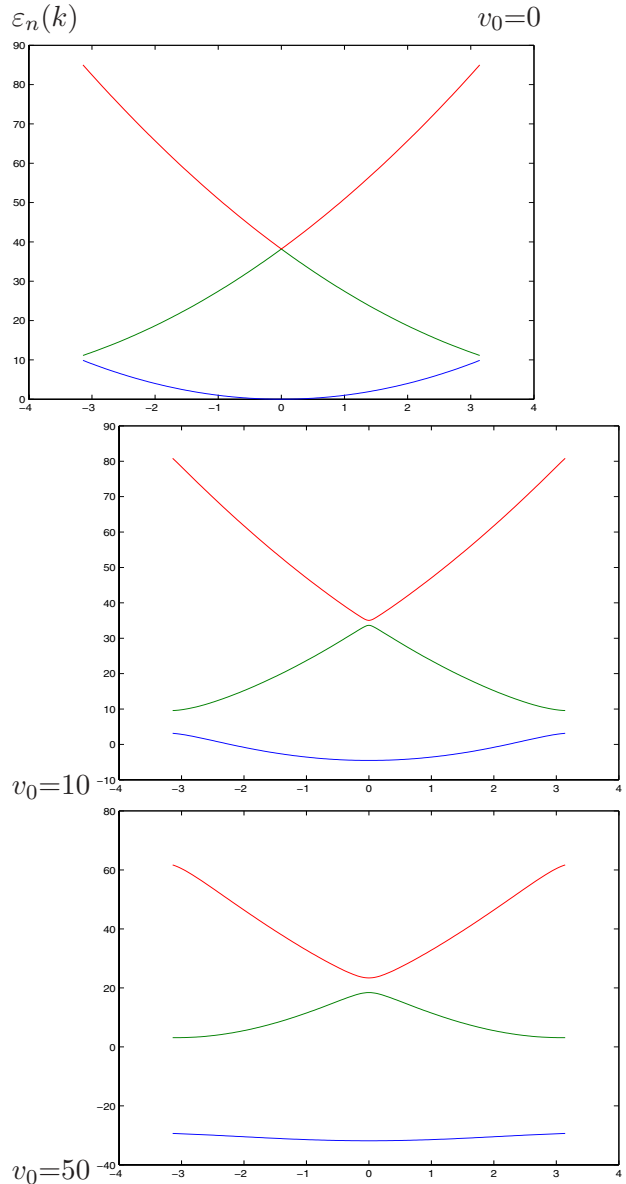
Diskretisierte Version:

$$-u_{n+1} - u_{n-1} + 2 * u_n - i k * (u_{n+1} - u_{n-1}) * h + (k^2 + V(x_n)) * u_n * h * h = E * u_n * h * h$$

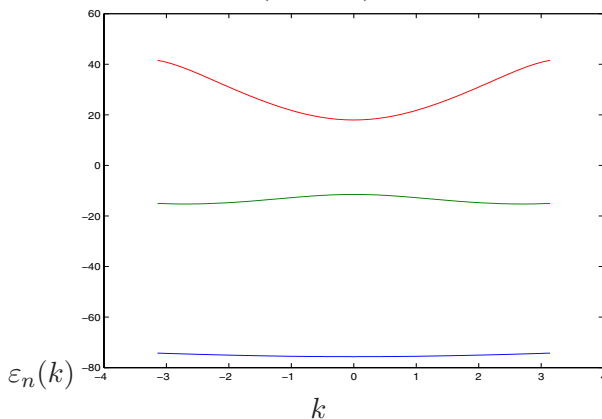
Matlab-Quelltext für Dispersionen:

```
clear;
xx=zeros(400);
im=1.0i;
h=zeros(10,10);
v=zeros(10);
for i=1:10
x(i)=i*0.1;
end
for i=1:4
v(i)=-100;
end
%ik=110
for ik=1:200
k(ik)=-pi+(ik-1)*2*pi/200;
kim=k(ik)*im;
for i=1:10
h(i,i)=-2-(v(i)+k(ik)*k(ik))*0.01;
if i<=9 h(i,i+1)=1+kim*0.1; end
if i>=2 h(i,i-1)=1-kim*0.1; end
end
h(1,10)=1-kim*0.1;
h(10,1)=1+kim*0.1;
[ev,ew]=eig(h);
eps(ik,1)=-ew(10,10)/0.01;
eps(ik,2)=-ew(9,9)/0.01;
eps(ik,3)=-ew(8,8)/0.01;
end
figure(1); plot(k,eps(:,1),k,eps(:,2),k,eps(:,3))
figure(2); plot(x,ev(:,9))
```

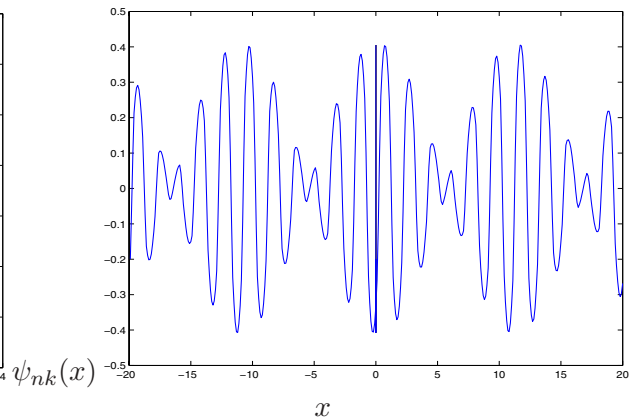
3 niedrigste Bänder für verschiedene v_0 :



Bänder für $v_0=100$ (vgl. 8.2):



Blochfunktion für $v_0 = 30$:



Aufgabe 4.4 Kosinuspotential

$$V(x) = \frac{v_0}{2} \left(e^{iG_a x} + e^{-iG_a x} \right) \text{ mit } G_a = \frac{2\pi}{a}$$

Das Potential hat also genau zwei nichtverschwindende Fourier-Koeffizienten. Aus (4.34) folgt daher in diesem Spezialfall:

$$\left(\frac{\hbar^2}{2m} (k - G_0)^2 - \varepsilon \right) c_{k-G_0} + \frac{v_0}{2} c_{k-G_0+G_a} + \frac{v_0}{2} c_{k-G_0-G_a} = 0$$

Explizit ausgeschrieben für $G_0 = 0, \pm G_a$ ergibt:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\hbar^2}{2m} (k - G_a)^2 - \varepsilon \right) c_{k-G_a} + \frac{v_0}{2} c_k + \frac{v_0}{2} c_{k-2G_a} &= 0 \\ \left(\frac{\hbar^2}{2m} k^2 - \varepsilon \right) c_k + \frac{v_0}{2} c_{k-G_a} + \frac{v_0}{2} c_{k+G_a} &= 0 \\ \left(\frac{\hbar^2}{2m} (k + G_a)^2 - \varepsilon \right) c_{k+G_a} + \frac{v_0}{2} c_k + \frac{v_0}{2} c_{k+2G_a} &= 0 \end{aligned}$$

Vernachlässigt man hier die Koeffizienten $c_{k\pm 2G_a}$ zu "höheren" Bändern, ergibt sich:

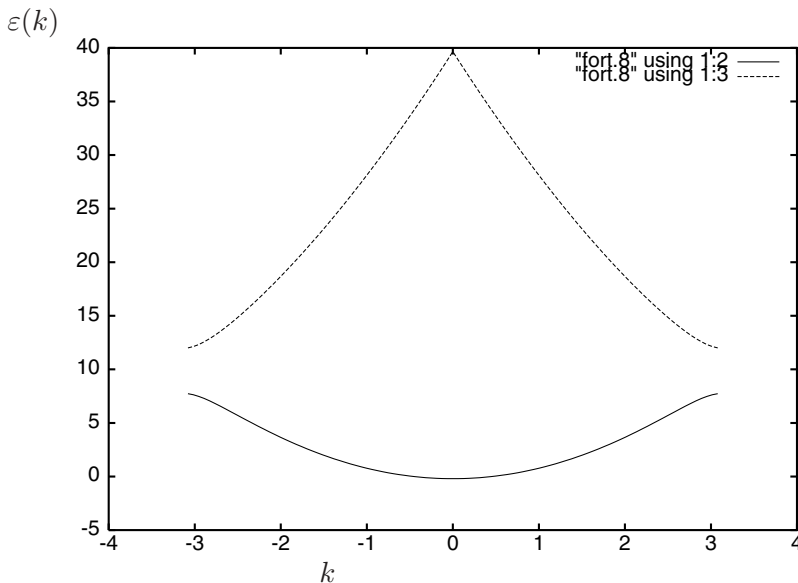
$$c_{k\pm G_a} = - \frac{v_0}{2 \left(\frac{\hbar^2}{2m} (k \pm G_a)^2 - \varepsilon \right)} c_k$$

und damit

$$\varepsilon = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \frac{v_0^2}{4} \frac{1}{\frac{\hbar^2 (k+G_a)^2}{2m} - \varepsilon} - \frac{v_0^2}{4} \frac{1}{\frac{\hbar^2 (k-G_a)^2}{2m} - \varepsilon}$$

Im Bereich $k < 0$ ($k > 0$) läßt sich im Summanden mit $k + G_a$ ($k - G_a$) im Nenner ε durch die nullte Näherung $\hbar^2 k^2 / 2m$ ersetzen und es bleibt eine quadratische Gleichung mit Lösung:

$$\begin{aligned} \varepsilon &= \frac{1}{2} \left(a_{kG_a} \pm \sqrt{a_{kG_a}^2 + 4b_{kG_a}} \right) \\ \text{mit } a_{kG_a} &= \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \frac{\hbar^2 (k + G_a)^2}{2m} - \frac{mv_0^2}{\hbar^2 (2G_a^2 - 4kG_a)} \\ \text{und } b_{kG_a} &= \frac{v_0^2}{4} \frac{2G_a^2 + k^2}{G_a^2 - 2kG_a} - \frac{\hbar^4}{4m^2} k^2 (k + G_a)^2 \end{aligned}$$



Nebstehend sind die beiden untersten Bänder des Kosinuspotentials für Potentialstärke $v_0 = 2$ dargestellt.

Aufgabe 4.5 Symmetrie der Bandstruktur

Es gilt zunächst:

$$\hat{D}Hf(\vec{r}) = \hat{D}\left(\frac{\vec{p}^2}{2m} + V(\vec{r})\right)f(\vec{r}) = \left(\frac{\vec{p}^2}{2m} + V(\underline{\underline{D}}\vec{r})\right)f(\underline{\underline{D}}\vec{r}) = H\hat{D}f(\vec{r})$$

Dabei wurde benutzt, daß die orthogonale Transformation (Drehung etc.) $\underline{\underline{D}}$ Skalare und damit auch Skalarprodukte invariant läßt, so daß gilt:

$$V(\underline{\underline{D}}\vec{r}) = \sum_{\vec{R}} v(|\underline{\underline{D}}\vec{r} - \vec{R}|) = \sum_{\vec{R}} v(|\underline{\underline{D}}(\vec{r} - \underline{\underline{D}}^{-1}\vec{R})|) = \sum_{\vec{R}'} v(|\underline{\underline{D}}(\vec{r} - \vec{R}')|) = \sum_{\vec{R}'} v(|\vec{r} - \vec{R}'|) = V(\vec{r})$$

Dabei wurde benutzt, daß für jeden Gittervektor \vec{R} auch $\vec{R}' = \underline{\underline{D}}\vec{R}$ Gittervektor ist nach Voraussetzung. Also gilt:

$$H\psi_{\vec{k}}(\underline{\underline{D}}\vec{r}) = H\hat{D}\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \hat{D}H\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \varepsilon(\vec{k})\hat{D}\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \varepsilon(\vec{k})\psi_{\vec{k}}(\underline{\underline{D}}\vec{r})$$

Also ist $\psi_{\vec{k}}(\underline{\underline{D}}\vec{r})$ mit $\psi_{\vec{k}}(\vec{r})$ Eigenzustand von H zum gleichen Eigenwert $\varepsilon(\vec{k})$.

Die Bloch-Funktion soll aber gemeinsamer Eigenzustand von H und Translationsoperator $T_{\vec{R}}$ sein. Anwendung von diesem Operator liefert:

$$T_{\vec{R}}\psi_{\vec{k}}(\underline{\underline{D}}\vec{r}) = \psi_{\vec{k}}(\underline{\underline{D}}(\vec{r} + \vec{R})) = \psi_{\vec{k}}(\underline{\underline{D}}\vec{r} + \vec{R}') = e^{i\vec{k}\vec{R}'}\psi_{\vec{k}}(\underline{\underline{D}}\vec{r})$$

mit $\vec{R}' = \underline{\underline{D}}\vec{R}$ einem anderen (gedrehten) Gittervektor. Nun gilt aber:

$$\vec{k}\vec{R}' = \vec{k}\underline{\underline{D}}\vec{R} = \underline{\underline{D}}\vec{k}'\underline{\underline{D}}\vec{R} = \vec{k}'\vec{R} = \underline{\underline{D}}^{-1}\vec{k}\vec{R}$$

wobei $\vec{k}' = \underline{\underline{D}}\vec{k}$ gelten soll. Also:

$$T_{\vec{R}}\psi_{\vec{k}}(\underline{\underline{D}}\vec{r}) = e^{i\underline{\underline{D}}^{-1}\vec{k}\vec{R}}\psi_{\vec{k}}(\underline{\underline{D}}\vec{r})$$

Also ist

$$\psi_{\vec{k}}(\underline{\underline{D}}\vec{r})$$

gemeinsame Eigenfunktion von H und $T_{\vec{R}}$ zum Wellenvektor $\underline{\underline{D}}^{-1}\vec{k}$, also

$$\psi_{\vec{k}}(\underline{\underline{D}}\vec{r}) = \psi_{\underline{\underline{D}}^{-1}\vec{k}}(\vec{r}) \quad \varepsilon(\vec{k}) = \varepsilon(\underline{\underline{D}}^{-1}\vec{k})$$

Aufgabe 4.6 Kronig-Penney-Modell in Tight-Binding-Näherung

Atomares Problem:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\phi''(x) - v_0\delta(x)\phi(x) = E\phi(x)$$

Ansatz:

$$\phi(x) = Ae^{-\kappa|x|}$$

löst die Schrödinger-Gleichung mit:

$$E = -\frac{\hbar^2\kappa^2}{2m}$$

, falls die Anschlußbedingung

$$\phi'(0+\delta) - \phi'(0-\delta) = -\frac{2mv_0}{\hbar^2}\phi(0)$$

erfüllt ist, also für

$$\kappa = \frac{mv_0}{\hbar^2} \quad \text{oder} \quad E = -\frac{m}{2\hbar^2}v_0^2$$

Aus Normierung ergibt sich

$$A = \sqrt{\kappa}$$

Also atomare Wellenfunktion des (einen) gebundenen Zustands:

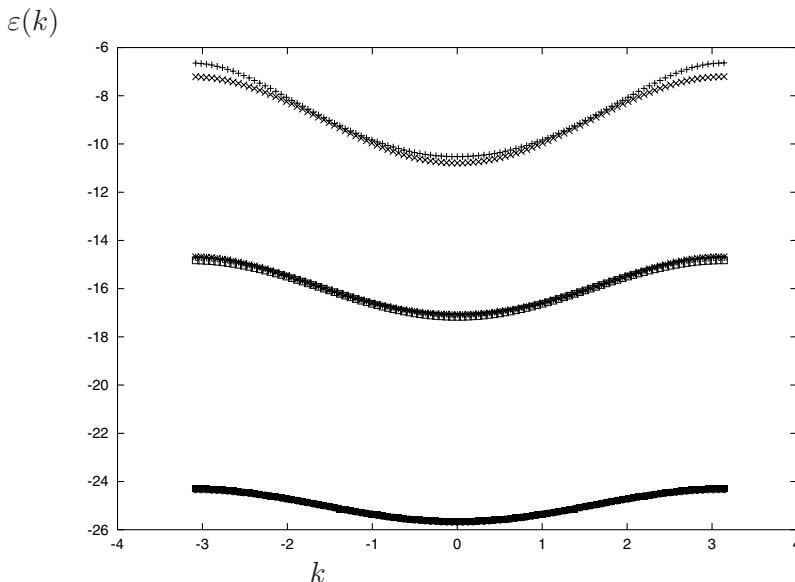
$$\phi(x) = \sqrt{\kappa} e^{-\kappa|x|}$$

Bei einer periodischen Anordnung der atomaren Potentiale sind in Tight-Binding-Näherung nach (4.81-84) insbesondere die Überlapp-Matrixelemente zwischen atomaren Wellenfunktionen bei 0 und bei a zu berechnen.

$$\begin{aligned} \beta &= \int dx \phi(x) \sum_{n \neq 0} (-v_0 \delta(x - na)) \phi(x) = -2v_0 \kappa \sum_{n > 0} e^{-2\kappa na} = \frac{-2v_0 \kappa e^{-2\kappa a}}{1 - e^{-2\kappa a}} \\ \lambda(a) &= \int dx \phi(x - a) v(x - a) \phi(x) = \kappa \int dx e^{-\kappa|x-a|} (-v_0 \delta(x - a)) e^{-\kappa|x|} = -v_0 \kappa e^{-\kappa a} \\ \alpha &= \int dx \phi(x - a) \phi(x) = \kappa \int dx e^{-\kappa|x-a|} e^{-\kappa|x|} \\ &= \kappa \left[\int_{-\infty}^0 dx e^{\kappa(x-a)} e^{\kappa x} + \int_0^a dx e^{\kappa(x-a)} e^{-\kappa x} + \int_a^{\infty} dx e^{-\kappa(x-a)} e^{-\kappa x} \right] \\ &= \kappa \left[\frac{e^{-\kappa a}}{2\kappa} + e^{-\kappa a} + \frac{e^{-\kappa a}}{2\kappa} \right] = e^{-\kappa a} (1 + \kappa a) \end{aligned}$$

In führender Ordnung in $e^{-\kappa a}$ ergibt sich als Energieband:

$$E(k) = -\frac{\hbar^2 \kappa^2}{2m} - 2v_0 \kappa e^{-\kappa a} \cos(ka) = -\frac{mv_0^2}{\hbar^2} \left(\frac{1}{2} + 2e^{-\kappa a} \cos(ka) \right)$$



Nebstehend sind die exakten Bänder (Lösung der impliziten Gleichung aus Aufgabe 8.1) und die Tight-Binding-Bänder für 3 verschiedene Werte von $\frac{mv_0}{\hbar^2} = 3, 4, 5$ dargestellt. Man erkennt, daß die Bänder niedriger liegen (d.h. die Elektronen sind stärker gebunden) und schmaler werden mit zunehmender Stärke (Tiefe) der attraktiven Potentiale v_0 und daß die Übereinstimmung von exakter und Tight-Binding-Bandstruktur ebenfalls um so besser wird je stärker v_0 ist.

Aufgabe 4.7 Tight-Binding-Bandstrukturen

12 Nächste-Nachbar-Vektoren für fcc-Struktur:

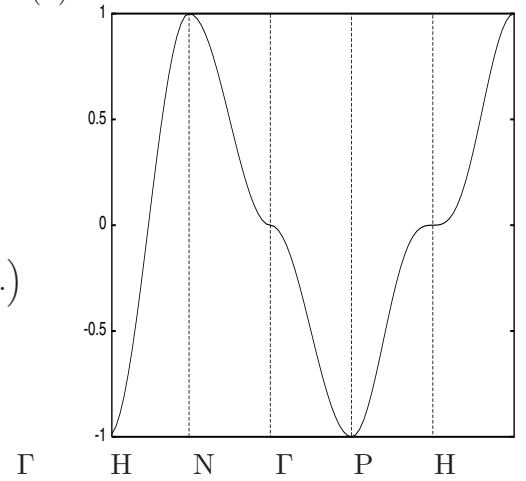
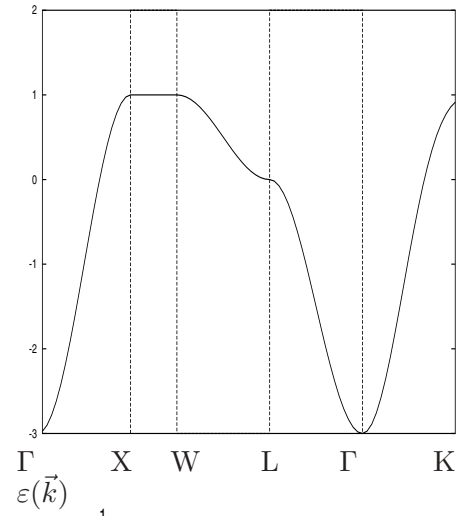
$$\vec{\Delta} = (\pm a/2, \pm a/2, 0), (\pm a/2, 0, \pm a/2), (0, \pm a/2, \pm a/2)$$

$$\begin{aligned} E(\vec{k}) &= E_0 + t \sum_{\vec{\Delta}_{n.N.}} e^{-i\vec{k}\vec{\Delta}} \\ &= E_0 + t \left(e^{ik_x a/2} e^{ik_y a/2} + e^{ik_x a/2} e^{-ik_y a/2} \right. \\ &\quad \left. + e^{-ik_x a/2} e^{ik_y a/2} + e^{-ik_x a/2} e^{-ik_y a/2} + \dots \right) \\ &= E_0 + 4t \left(\cos(k_x \frac{a}{2}) \cos(k_y \frac{a}{2}) \right. \\ &\quad \left. + \cos(k_x \frac{a}{2}) \cos(k_z \frac{a}{2}) + \cos(k_y \frac{a}{2}) \cos(k_z \frac{a}{2}) \right) \end{aligned}$$

8 nächste Nachbarn für bcc-Struktur:

$$\vec{\Delta} = (\pm a/2, \pm a/2, \pm a/2)$$

$$\begin{aligned} E(\vec{k}) &= E_0 + t \left(e^{ik_x a/2} e^{ik_y a/2} e^{ik_z a/2} + e^{ik_x a/2} e^{ik_y a/2} e^{-ik_z a/2} \right. \\ &\quad \left. + e^{ik_x a/2} e^{-ik_y a/2} e^{ik_z a/2} + e^{ik_x a/2} e^{-ik_y a/2} e^{-ik_z a/2} + \dots \right) \\ &= E_0 + 8t \cos(k_x \frac{a}{2}) \cos(k_y \frac{a}{2}) \cos(k_z \frac{a}{2}) \end{aligned}$$

 $\varepsilon(\vec{k})$ 

Aufgabe 4.8 Wannier-Funktionen

Die gitterperiodischen Bloch-Faktoren $u_{nk}(x)$ können wie in Aufgabe 8.3 durch numerisches Lösen der effektiven Schrödinger-Gleichung (4.20) bestimmt werden, dann sind die Bloch-Funktionen gemäß (4.19) gegeben durch

$$\psi_{nk}(x) = \frac{1}{\sqrt{N}} e^{ikx} u_{nk}(x)$$

Die Bloch-Funktionen sind allerdings nicht eindeutig sondern können einen beliebigen Phasenfaktor $e^{i\phi_k}$ bekommen; genauso wie im Reellen die Eigenzustände nur bis auf das Vorzeichen (d.h. einen Faktor ± 1) eindeutig sind, sind sie im Komplexen nur bis auf diesen Phasenfaktor eindeutig. Wenn die verschiedenen Blochfunktionen aber zufällig gewählte Phasenfaktoren bekommen, sind die gemäß Definition

$$w_n(x - R) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k e^{-ikR} \psi_{nk}(x)$$

berechneten Wannier-Funktionen eventuell gar nicht um den Gitterplatz R herum lokalisiert. Man muß daher die Bloch-Funktionen zuerst geeignet "eichen", d.h. geeignete Phasenfaktoren wählen. Die einfachste Möglichkeit⁴ besteht darin, die Phasenfaktoren für die verschiedenen k so zu wählen, daß sie für das gleiche x_0 reell werden. Bestimme also aus den numerisch (mit eventuell noch zufälligen Phasen) berechneten $\psi_{nk}(x)$

$$e^{i\phi_k} = \frac{\psi_{nk}(x_0)}{|\psi_{nk}(x_0)|}$$

Dann erfüllen die modifizierten ("umgeeeichten") Blochfunktionen

$$\tilde{\psi}_{nk}(x) = e^{-i\phi_k} \psi_{nk}(x)$$

speziell bei x_0

$$\tilde{\psi}_{nk}(x_0) = |\psi_{nk}(x_0)|$$

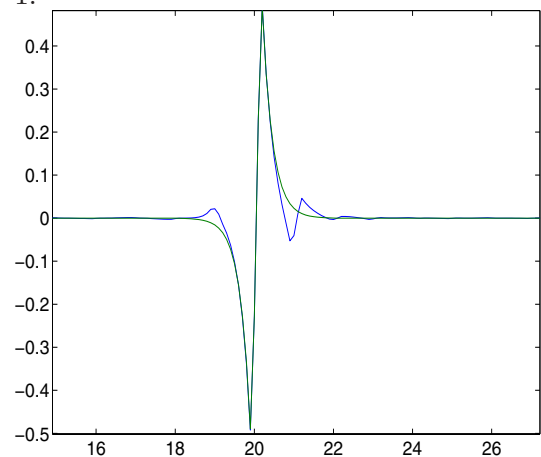
sie sind also für alle k reell am gleichen Ort x_0 . Mit diesen umgeeeichten Bloch-Funktionen kommt man zu lokalisierten Wannier-Funktionen.

⁴s.auch Ilan Schnell, Studienarbeit und Diplomarbeit Uni Bremen (1998/99)

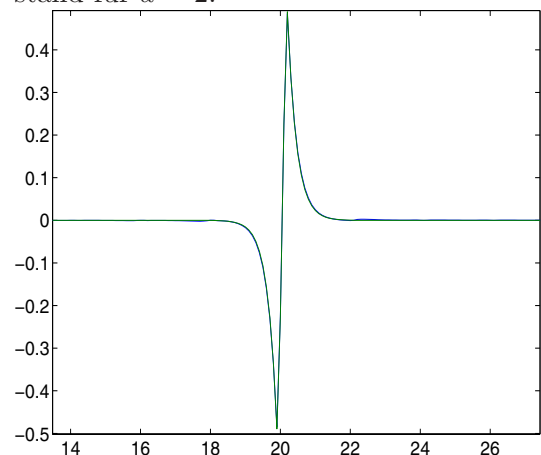
Matlab-Quelltext:

```
clear;
im=1i;
x=zeros(400);
% n Zahl der Einheitszellen, ix*0.1 Gitterkonstante
ix=20;n=20;v0=-100;
% Lösung von (4.20) für jedes k auf der Einheits-
zelle for nk=1:n
k(nk)=-pi+nk*2*pi/n;
kim=k(nk)*im;
h=zeros(ix,ix);
v=zeros(ix);
v(1)=v0; v(2)=v0; v(ix-1)=v0;v(ix)=v0;
for iix=1:ix
xx(iix)=iix*0.1;
h(iix,iix)=2+(v(iix)+k(nk)*k(nk))*0.01;
if iix >= 2 h(iix,iix-1)=-1+kim*0.1; end
if iix <= ix-1 h(iix,iix+1)=-1-kim*0.1; end
end
h(1,ix)=-1+kim*0.1;
h(ix,1)=-1-kim*0.1;
[ev,ew]=eig(h);
for iix=1:ix
eps(nk,iix)=ew(iix,iix)/0.01;
u(nk,iix)=ev(iix,2);
end
end
% Energie-Eigenwerte (Bänder)  $\varepsilon_n(k)$  in eps(nk,iix)
% Bestimmung der ungeeichten Blochfunktionen
for nk=1:n
for nx=1:n
for iix=1:ix
jx=(nx-1)*ix+iix;
x(jx)=jx*0.1;
psi0(nk,jx)=exp(im*k(nk)*x(jx))*u(nk,iix)/sqrt(n);
end
end
end
% Umeichung der Blochfunktionen for nk=1:n
cphas(nk)=psi0(nk,1)/abs(psi0(nk,1)); end
for nk=1:n
for jx=1:400
psi(nk,jx)=psi0(nk,jx)/cphas(nk); end
end
figure(1); plot(k,eps(:,1),k,eps(:,2),k,eps(:,3))
figure(2); plot(x,psi(1,:))
% Bestimmung der Wannier-Funktion for jx=1:400
wann(jx)=0;
for nk=1:n
wann(jx)=wann(jx)+exp(-
im*k(nk)*20)*psi(nk,jx)/sqrt(n);
end
end
```

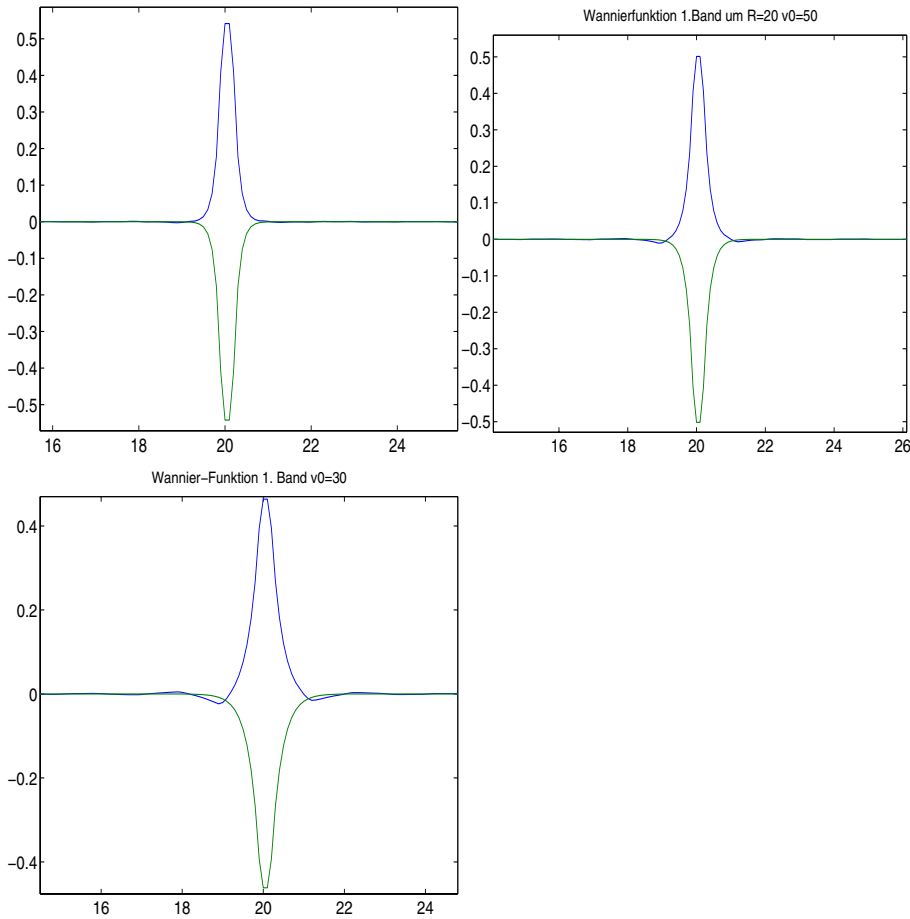
```
% Lösung des "atomaren" Problems:
h1=zeros(40,40);
v1=zeros(40);
v1(19)=v0; v1(20)=v0;
v1(21)=v0;v1(22)=v0;
for iix=1:40
h1(iix,iix)=2+v1(iix)*0.01;
if iix >= 2 h1(iix,iix-1)=-1; end
if iix <= 39 h1(iix,iix+1)=-1; end
end
[ev1,ew1]=eig(h1);
for iix=1:400;
atom(iix)=0; end
for iix=1:40
atom(180+iix)=ev1(iix,2); end
figure(3); plot(x,real(wann),x,atom)
Wannier-Funktion und "atomarer" Eigen-
zustand um n=20 für Gitterkonstante a =
1:
```



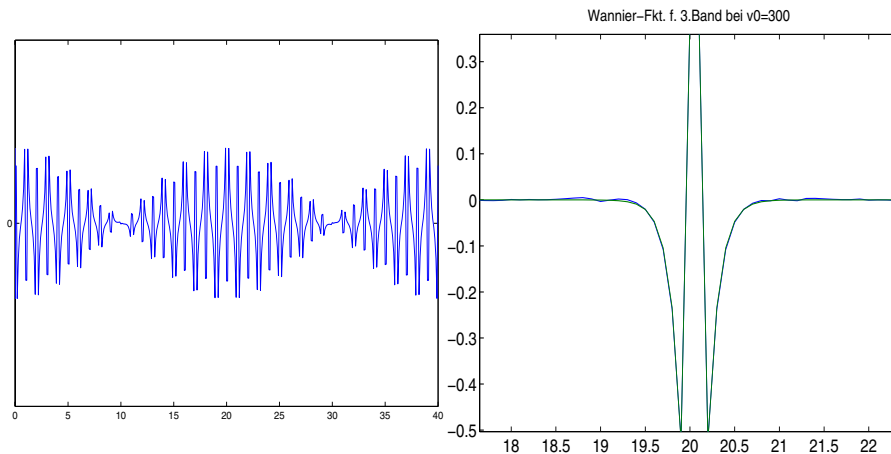
Wannier-Funktion und atomarer Eigenzu-
stand für $a = 2$:



Weil es so schön funktioniert, noch ein paar mehr Wannier-Funktionen auch für andere Werte von v_0 :



und für ein stärkeres $v_0 = 300$, so daß 3 Bänder gebundenen Zuständen entsprechen, Bloch-Funktion und Wannier-Funktion des 3. Bandes:



Diese gut lokalisierten Wannier-Funktionen stimmen also meist schon recht gut mit den atomaren Funktionen überein, sie unterscheiden sich insbesondere dadurch, daß sie noch Oszillationen in den benachbarten Potentialtöpfen haben, was sein muß, damit sie zu den um diese Töpfe lokalisierten Wannierfunktionen orthogonal sind. Die Orthonormiertheit kann auch numerisch geprüft werden und stimmt mit einer Genauigkeit von 10^{-16} .

Aufgabe 4.9 Tight-Binding-Zustandsdichte für fcc- und bcc-Gitter

a) fcc-Struktur:

$$\begin{aligned}\varepsilon(\vec{k}) &= -\cos(k_x) \cos(k_y) - \cos(k_x) \cos(k_z) - \cos(k_y) \cos(k_z) \\ \frac{\partial \varepsilon}{\partial \vec{k}} &= (\sin(k_x) \cos(k_y) \cos(k_z), \sin(k_y) \cos(k_x) \cos(k_z), \sin(k_z) \cos(k_x) \cos(k_y))\end{aligned}$$

Kritische Punkte bei:

$$(0, 0, 0), (\pi, \pi, \pi), (0, 0, \pi), (0, \pi, 0), (\pi, 0, 0), (\pi, \pi, 0), (\pi, 0, \pi), (0, \pi, \pi), \left(\frac{\pi}{2}, \frac{\pi}{2}, \frac{\pi}{2}\right)$$

Zugehörige kritische Energien mit van-Hove-Singularitäten bei:

$$\varepsilon_1 = -3, \varepsilon_2 = +1, \varepsilon_3 = 0$$

bcc-Struktur:

$$\begin{aligned}\varepsilon(\vec{k}) &= -\cos(k_x) \cos(k_y) \cos(k_z) \\ \frac{\partial \varepsilon}{\partial k} &= (\sin(k_x) \cos(k_y) \cos(k_z), \sin(k_y) \cos(k_x) \cos(k_z), \sin(k_z) \cos(k_x) \cos(k_y))\end{aligned}$$

kritische Punkte bei:

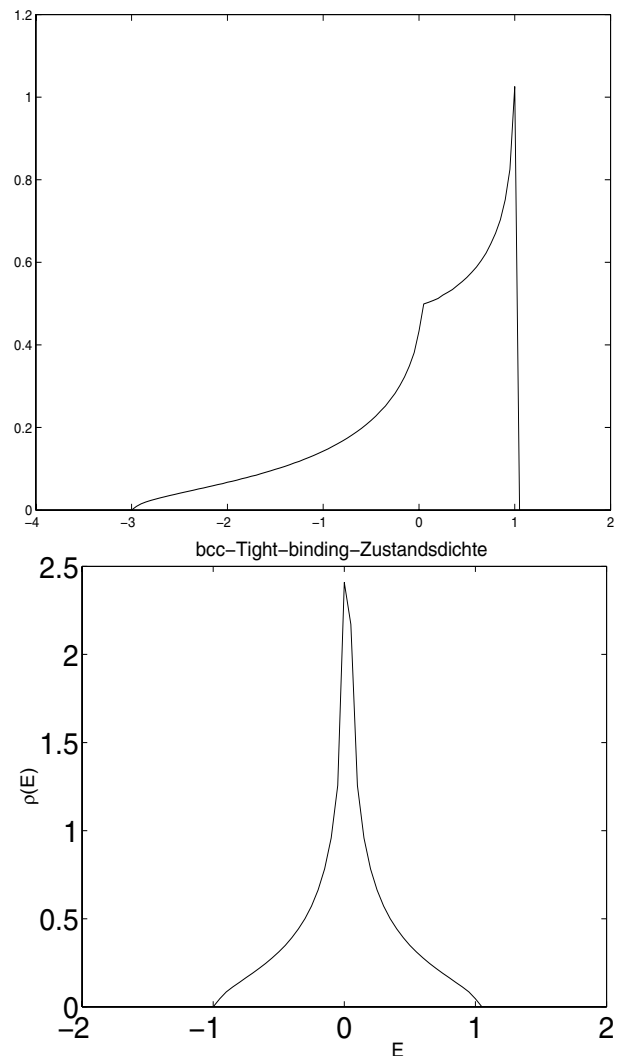
$$(0, 0, 0), (\pi, \pi, \pi), \left(\frac{\pi}{2}, \frac{\pi}{2}, \frac{\pi}{2}\right)$$

zugehörige kritische Energien:

$$\varepsilon_1 = -1, \varepsilon_2 = +1, \varepsilon_3 = 0$$

b) Matlab-Source für bcc (fcc analog, aber von -4 bis +2 darstellen und andere Dispersion benutzen):

```
clear;
rho=zeros(120);
e=zeros(120);
for ie=1:80 e(ie)=-2.+ie*0.05;end
n=0;
for ix=1:250
qx=ix*pi/250;
for iy=1:ix
qy=iy*pi/250;
for iz=1:iy
n=n+1;
qz=iz*pi/250;
ee=-cos(qx)*cos(qy)*cos(qz);
ie=ceil((ee+2.)*20);
rho(ie)=rho(ie)+1;
end
end
end
for ie=1:80
rho(ie)=rho(ie)/(0.05*n); end
s=0.;
for ie=1:80 s=s+0.05*rho(ie); end
s
plot(e,rho)
```



Aufgabe 4.10 Freie Elektronen in 2 Dimensionen

freie Elektronen mit Dispersion

$$\varepsilon(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2)$$

in 2 Dimensionen.

a)

$$N = 2 \sum_{k < k_F} 1 = 2 \frac{F}{(2\pi)^2} \int_{k < k_F} d^3k = \frac{2F}{4\pi^2} 2\pi \int_0^{k_F} k dk = \frac{F}{\pi} \frac{k_F^2}{2}$$

$$\text{also : } k_F^2 = 2\pi \frac{N}{F} = 2\pi n, \quad E_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} = \frac{\pi \hbar^2}{m} n$$

b)

$$\rho(E) = \frac{1}{N} \sum_{\vec{k}\sigma} \delta(E - \frac{\hbar^2 k^2}{2m}) = \frac{2F}{N 4\pi^2} \int d^3k \delta(E - \frac{\hbar^2 k^2}{2m}) = \frac{F}{\pi N} \int k dk \delta(E - \frac{\hbar^2 k^2}{2m}) = \frac{Fm}{\pi \hbar^2 N}$$

Die Zustandsdichte ist also konstant für $E > 0$.

c) Zahl der Elektronen pro Einheitszelle Z_e

$$Z_e = \int dE \rho(E) f(E) = \frac{Fm}{\pi \hbar^2 N} \int_0^\infty dE f(E) = \frac{Fm}{\pi \hbar^2 N} k_B T \int_{-\mu/(k_B T)}^\infty dx \frac{1}{e^x + 1}$$

$$= \frac{Fm}{\pi \hbar^2 N} k_B T \ln \left[1 + e^{\mu(T)/k_B T} \right]$$

Falls $Z_e = 1$ gilt (1 Elektron pro Elementarzelle oder N Elektronenzahl) gilt mit a):

$$E_F = k_B T \ln \left[1 + e^{\mu(T)/k_B T} \right]$$

oder

$$e^{\mu/k_B T} = e^{E_F/k_B T} - 1 = e^{E_F/k_B T} (1 - e^{-E_F/k_B T})$$

$$\mu(T) = E_F + k_B T \ln(1 - e^{-E_F/k_B T})$$

d) Nach (4.173) gilt, da die Zustandsdichte $\rho(E)$ konstant ist:

$$u = U/N = \int_0^\mu dE E \rho(E) + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \rho(\mu) = \frac{Fm}{\pi \hbar^2 N} \left(\frac{\mu^2}{2} + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \right)$$

$$= \frac{1}{2E_F} \left(\left[E_F + k_B T \ln(1 - e^{-E_F/k_B T}) \right]^2 + \frac{\pi^2}{3} (k_B T)^2 \right)$$

$$= \frac{E_F}{2} \left(1 - 2 \frac{k_B T}{E_F} e^{-E_F/(k_B T)} + \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k_B T}{E_F} \right)^2 \right)$$

Aufgabe 4.11 Temperaturabhängigkeit von chemischem Potential und innerer Energie

Für $T = 0$ gilt:

$$\int_0^{E_F} dE \sqrt{E} = \frac{2}{3} E_F^{3/2} = 1 \rightarrow \mu(T=0) = E_F = \left(\frac{3}{2} \right)^{\frac{2}{3}} = 1,31037$$

und

$$U(T=0) = E_0 = \int_0^{E_F} dE E \sqrt{E} = \frac{2}{5} E_F^{5/2} = 0,78622$$

Dies kann als Startwert für die Berechnung von $\mu(T)$ aus

$$1 = \int_0^\infty dE \frac{\sqrt{E}}{e^{(E-\mu)/T} + 1}$$

und $U(T)$ aus

$$U(T) = \int_0^\infty dE E \frac{\sqrt{E}}{e^{(E-\mu)/T} + 1}$$

benutzt werden. In der (numerischen) Praxis kann die obere Integrationsgrenze durch $\mu + 12 \cdot T$ ersetzt werden. Ist das 1. Integral größer als 1, wird μ in diskreten Schritten verkleinert, bis es mit vorgegebener Genauigkeit 1 ist. Ein Fortran-Programm, das als Integrationsroutine die Simpson-Regel benutzt, ist auf der nächsten Seite abgedruckt. Die numerischen Ergebnisse für $\mu(T)$ und $U(T)$ sind daneben dargestellt für $0 < T < 3$. Man erkennt deutlich, daß das chemische Potential mit zunehmender Temperatur abnimmt, daß für kleine T eine T^2 -Abhängigkeit besteht, die für große T in ein etwa lineares T -Verhalten übergeht und daß $\mu(T)$ negativ wird, hier konkret für $T \approx 1.3$. Die innere Energie beginnt bei der endlichen Grundzustandsenergie $E_0 = 0.78622$, wächst für kleine T quadratisch $\sim T^2$, was für große T in ein lineares T -Verhalten übergeht.

Für große T und somit $\mu \ll 0$ kann man wie folgt auch analytisch abschätzen:

$$1 = \int_0^\infty dE \frac{\sqrt{E}}{e^{(E-\mu)/T} + 1} \approx e^{\mu/T} \int_0^\infty dE \sqrt{E} e^{-E/T} = 2e^{\mu/T} T^{3/2} \int_0^\infty dx x^2 e^{-x^2} = e^{\mu/T} T^{3/2} \frac{\sqrt{\pi}}{2}$$

$$e^{\mu/T} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} T^{-3/2} \rightarrow \mu = T \ln \left(\frac{2}{\sqrt{\pi}} T^{-3/2} \right) = T \left(\ln \left(\frac{2}{\sqrt{\pi}} \right) - \frac{3}{2} \ln T \right)$$

und

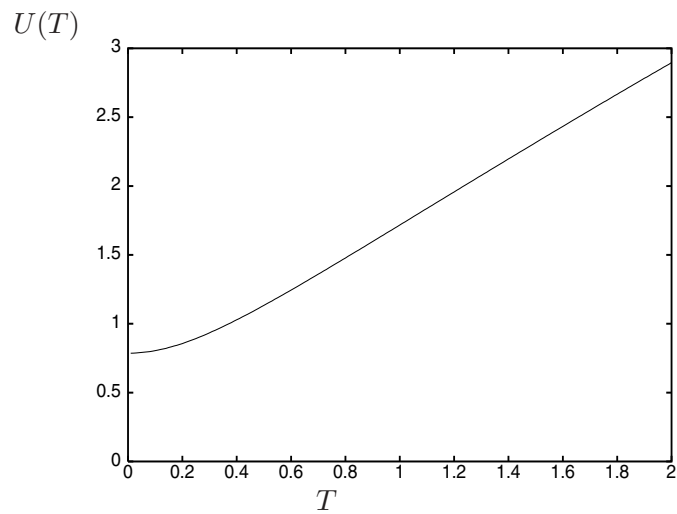
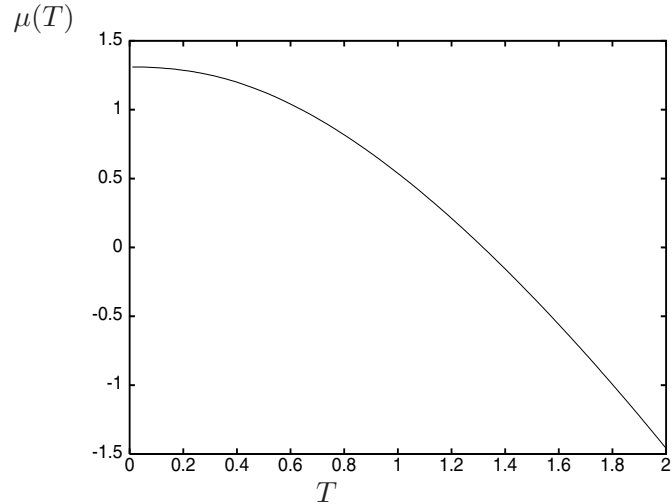
$$U(T) = e^{\mu/T} \int_0^\infty dE E^{3/2} e^{-E/T} = 2e^{\mu/T} T^{5/2} \int_0^\infty dx x^4 e^{-x^2} = 2e^{\mu/T} T^{5/2} \frac{3}{8} \sqrt{\pi} = \frac{3}{2} T$$

Dies ist nichts anderes als das Ergebnis für das klassische ideale Gas, auch ein Fermi-Gas geht für große T in ein klassisches ideales Gas über, wenn μ negativ wird, für Elektronen sind dies aber in der Praxis unerreichbar große T .

```

common t,emue
external f1,f2
emue=1.31
do 1 it=1,200
t=0.01*it
n1=1
n=n1
2  eo=emue+5.*t
   s=simpson(f1,0.,eo,1.e-4,n)
   if(abs(s-1.).lt.0.001)go to 3
   emue=emue-0.001
   go to 2
3  write(6,*)t,emue,s,n
   en=simpson(f2,0.,eo,1.e-4,n)
   write(7,*)t,emue,en
1  continue
stop
end
function f1(x)
common t,emue
fh=1./(exp((x-emue)/t)+1.)
f1=fh*sqrt(x)
return
end
function f2(x)
common t,emue
fh=1./(exp((x-emue)/t)+1.)
f2=x*sqrt(x)*fh
return
end
function simpson(f,a,b,aerr,n)
dimension simps(2)
n=2
2  do 3 it=1,2
   h=(b-a)/(2*n)
   s=f(a)
   do 1 i=1,n
   x1=a+(2*i-1)*h
   x2=a+2*i*h
   s=s+4.*f(x1)
1  s=s+2.*f(x2)
   s=s-f(b)
   n=2*n
3  simps(it)=h*s/3.
   if(n.gt.4096)return
   if(abs(simps(2)-simps(1)).gt.aerr)go to 2
   simpson=simps(2)
   return
end

```



Aufgabe 4.12 spezifische Wärme von Halbleitern

- a) Der Schritt von (4.200) auf (4.201) ist klar, wenn man in (4.200) den 2. Term in den Klammern gegenüber dem ersten vernachlässigt (weil der erste um Faktor $1/T$ größer ist bei tiefen T) und μ durch E_F ersetzt. Setzt man in (4.201) $E_F = \frac{1}{2}(E_c + E_v) = E_v + \frac{\Delta}{2} = E_c - \frac{\Delta}{2}$ ein, ergibt sich:

$$c_V = \frac{e^{-\frac{\Delta}{2k_B T}}}{k_B T^2} \left(\int_0^{E_v} dE E (E - E_v - \frac{\Delta}{2}) \rho_v(E) e^{-\beta(E_v - E)} + \int_{E_c}^{\infty} dE E (E - E_c + \frac{\Delta}{2}) \rho_c(E) e^{-\beta(E - E_c)} \right)$$

Setze

$$\rho_v(E) = C_v \sqrt{E_v - E} \quad \rho_c(E) = C_c \sqrt{E - E_c} \quad \text{mit } C_{c,v} = \frac{V}{2\pi^2 \hbar^3 N} (2m_{e,v})^{3/2}$$

Mit den Substitutionen

$$\begin{aligned} x^2 &= \frac{E_v - E}{k_B T} \quad E = E_v - k_B T x^2 \quad dE = -2k_B T x dx \quad \sqrt{E_v - E} = \sqrt{k_B T} x \\ x^2 &= \frac{E - E_c}{k_B T} \quad E = E_c + k_B T x^2 \quad dE = 2k_B T x dx \quad \sqrt{E - E_c} = \sqrt{k_B T} x \end{aligned}$$

folgt:

$$\begin{aligned} c_V &= \frac{e^{-\frac{\Delta}{2k_B T}}}{k_B T^2} \left(C_v \int_0^{E_v/k_B T} 2k_B T x dx (E_v - k_B T x^2) (-k_B T x^2 - \frac{\Delta}{2}) \sqrt{k_B T} x e^{-x^2} \right. \\ &\quad \left. + C_c \int_0^{\infty} 2k_B T x dx (E_c + k_B T x^2) (k_B T x^2 + \frac{\Delta}{2}) \sqrt{k_B T} x e^{-x^2} \right) \\ &= \frac{e^{-\frac{\Delta}{2k_B T}}}{\sqrt{k_B T}} k_B \Delta (C_c E_c - C_v E_v) \int_0^{\infty} dx x^2 e^{-x^2} \\ &= \frac{e^{-\frac{\Delta}{2k_B T}}}{\sqrt{k_B T}} k_B \frac{V}{N} \Delta \frac{\sqrt{\pi}}{8\pi^2 \hbar^3} \left((2m_e)^{3/2} E_c - (2m_v)^{3/2} E_v \right) = \frac{e^{-\frac{\Delta}{2k_B T}}}{\sqrt{k_B T}} k_B \frac{V}{N} \Delta^2 \left(\frac{m}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2} \end{aligned}$$

wobei letztere Gleichheit nur bei gleicher Valenz- und Leitungsband-Masse gilt. Dies unterscheidet sich von (4.202), (4.203) durch einen Faktor von k_B , der im Buch eigentlich hinzugehört, wie man sich schon aus Dimensionsgründen überlegen kann.

- b) Die Zustandsdichte

$$\rho(E) = \begin{cases} \frac{1}{E_0} & \text{für } 0 < E < E_0 \text{ und } E_0 + \Delta < E < 2E_0 + \Delta \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$$

ist offenbar symmetrisch um $E_0 + \frac{\Delta}{2}$, daher ist dort die Fermi-Energie und das chemische Potential ist T-unabhängig, also konstant $\mu(T) = E_0 + \frac{\Delta}{2}$. Für die spezifische Wärme gilt:

$$\begin{aligned} c_V &= \int dE \rho(E) E \frac{\partial f}{\partial T} = \int dE E \rho(E) \frac{E - \mu}{k_B T^2} \frac{1}{(e^{\beta(E-\mu)} + 1)(e^{-\beta(E-\mu)} + 1)} \\ &= \frac{1}{T} \int k_B T dx (\mu + k_B T x) \frac{x}{(e^x + 1)(e^{-x} + 1)} \rho(\mu + k_B T x) \\ &= \frac{2}{T E_0} (k_B T)^2 \int_{\Delta/2k_B T}^{(E_0 + \Delta/2)/2k_B T} dx \frac{x^2}{(e^x + 1)(e^{-x} + 1)} \approx \frac{2}{T E_0} (k_B T)^2 \int_{\Delta/2k_B T}^{(E_0 + \Delta/2)/2k_B T} dx x^2 e^{-x} \\ &= \frac{2}{T E_0} (k_B T)^2 (-x^2 - 2x - 2) e^{-x} \Big|_{\Delta/2k_B T}^{\infty} \\ &\approx \frac{2k_B^2 T}{E_0} \left(\frac{\Delta}{2k_B T} \right)^2 e^{-\Delta/2k_B T} = \frac{\Delta^2}{2T E_0} e^{-\Delta/2k_B T} \end{aligned}$$

in führender, nicht verschwindender Ordnung.

Lösung der Aufgaben zu Kapitel 5

Aufgabe 5.1 Einteilchen-Operatoren in Besetzungszahldarstellung ("2.Quantisierung")

Die genannten Operatoren haben in 1.Quantisierung die folgende Form:

$$\begin{aligned}\vec{p} &= \sum_{i=1}^N \vec{p}_i \\ \rho(\vec{r}) &= \sum_{i=1}^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \\ \vec{j}(\vec{r}) &= \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^N (\vec{p}_i \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) + \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \vec{p}_i)\end{aligned}$$

sind also alles Einteilchen-Operatoren. In 2.Quantisierung bezüglich ebener Wellen (als Eigenzuständen freier Teilchen in Ortsdarstellung) ergibt sich:

$$\begin{aligned}\vec{p} &= \sum_{\vec{k}} \hbar \vec{k} c_{\vec{k}}^\dagger c_{\vec{k}} \\ \rho(\vec{r}) &= \frac{1}{V} \sum_{\vec{k}, \vec{k}'} e^{i(\vec{k}' - \vec{k})\vec{r}} c_{\vec{k}}^\dagger c_{\vec{k}'} \\ \vec{j}(\vec{r}) &= \frac{1}{V} \frac{1}{2m} \sum_{\vec{k}, \vec{k}'} e^{i(\vec{k}' - \vec{k})\vec{r}} (\vec{k} + \vec{k}') c_{\vec{k}}^\dagger c_{\vec{k}'}\end{aligned}$$

Aufgabe 5.2 2-Niveau-System und Besetzungszahldarstellung

a) In Besetzungszahldarstellung gibt es 4 (linear) unabhängige Zustände:

$$|0, 0\rangle ; |1, 0\rangle ; |0, 1\rangle ; |1, 1\rangle$$

Der Fockraum ist also 4-dimensional, der 2-Teilchen-Hilbertraum 1-dimensional. Als Slaterdeterminante ist der 2-Teilchenzustand gegeben durch:

$$|1, 1\rangle \equiv \frac{1}{\sqrt{2}} (|\varphi_1\rangle^{(1)} |\varphi_2\rangle^{(2)} - |\varphi_2\rangle^{(1)} |\varphi_1\rangle^{(2)})$$

b) Es gilt:

$$\begin{aligned}c_1^\dagger |0, 0\rangle &= |1, 0\rangle ; c_2^\dagger |0, 0\rangle = |0, 1\rangle ; c_1^\dagger |1, 0\rangle = 0 ; c_2^\dagger |1, 0\rangle = -|1, 1\rangle \\ c_1^\dagger |0, 1\rangle &= |1, 1\rangle ; c_2^\dagger |0, 1\rangle = 0 ; c_1^\dagger |1, 1\rangle = 0\end{aligned}$$

Bei Übergang zur Matrix-Darstellung entsprechen die Zustände Spaltenvektoren:

$$|0, 0\rangle \equiv \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} ; |1, 0\rangle \equiv \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} ; |0, 1\rangle \equiv \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} ; |1, 1\rangle \equiv \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

Matrix-Darstellung von c_i, c_i^\dagger :

$$\begin{aligned}c_1^\dagger &= \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} c_2^\dagger = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \end{pmatrix} c_1 = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} c_2 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \\ n_1 &= c_1^\dagger c_1 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} n_2 = c_2^\dagger c_2 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}\end{aligned}$$

c)

$$\begin{aligned}
c_1^\dagger c_2^\dagger &= \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \\
c_2^\dagger c_1^\dagger &= \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \\
&\rightarrow c_1^\dagger c_2^\dagger = -c_2^\dagger c_1^\dagger
\end{aligned}$$

Die anderen Antikommutator-Relationen gehen analog, betrachte speziell noch

$$\begin{aligned}
c_1 c_1^\dagger &= \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \\
&= \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = 1 - c_1^\dagger c_1
\end{aligned}$$

und

$$(c_1^\dagger)^2 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} = 0$$

d)

$$H = \varepsilon(c_1^\dagger c_1 + c_2^\dagger c_2) + t(c_1^\dagger c_2 + c_2^\dagger c_1) + U c_1^\dagger c_2^\dagger c_2 c_1 + J c_1^\dagger c_2^\dagger c_1 c_2$$

Matrixdarstellung:

$$H = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon & t & 0 \\ 0 & t & \varepsilon & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 2\varepsilon + U - J \end{pmatrix}$$

Der Einteilchenanteil läßt sich diagonalisieren durch Übergang zu neuen Basiszuständen

$$|\psi_{1,2}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\varphi_1\rangle \pm |\varphi_2\rangle) \text{ mit Eigen-Energien } E_{1,2} = \varepsilon \pm t$$

e) Führt man Erzeuger und Vernichter d_i, d_i^\dagger bezüglich der Einteilchen-Eigenzustände $|\psi_i\rangle$ von H_0 ein, gilt

$$H = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon - t & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon + t & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 2\varepsilon + U - J \end{pmatrix} = (\varepsilon - t)d_1^\dagger d_1 + (\varepsilon + t)d_2^\dagger d_2 + (U - J)d_1^\dagger d_2^\dagger d_2 d_1$$

Die neuen Erzeuger und Vernichter d_i, d_i^\dagger gehen aus den alten c_i, c_i^\dagger durch die gleiche kanonische Transformation wie die Einteilchen-Eigenzustände aus den ursprünglichen Einteilchen-Basiszuständen hervor, also

$$d_i = \frac{1}{\sqrt{2}}(c_1 \pm c_2); \quad d_i^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2}}(c_1^\dagger \pm c_2^\dagger)$$

Durch Einsetzen der kanonischen Transformation kann man –unter Ausnutzung der Anti-Kommutator-Regeln– die beiden Versionen von H in 2. Quantisierung in e) und d) direkt ineinander überführen.

Aufgabe 5.3 Wicksches Theorem

a) Da der Hamilton-Operator

$$H = \sum_{\alpha} \varepsilon_{\alpha} c_{\alpha}^{\dagger} c_{\alpha}$$

diagonal ist, treten auch bei der Berechnung von (groß-)kanonischen Erwartungswerten nur Diagonalelemente bzgl. dieser Besetzungszahldarstellung auf, daher muß man sich nach Wirkung des Operators $c_{\alpha_1}^{\dagger} c_{\alpha_2}^{\dagger} c_{\alpha_3} c_{\alpha_4}$ wieder im gleichen Zustand in Besetzungszahldarstellung wie dem Ausgangszustand befinden, damit es überhaupt einen nicht verschwindenden Beitrag zum Erwartungswert gibt. Daher müssen die Elektronen, die "vernichtet" werden auch wieder erzeugt werden, d.h. es muß $\alpha_4 = \alpha_1$ und $\alpha_2 = \alpha_3$ gelten oder $\alpha_4 = \alpha_2$ und $\alpha_1 = \alpha_3$. Also hat man

$$\langle c_{\alpha_1}^{\dagger} c_{\alpha_2}^{\dagger} c_{\alpha_3} c_{\alpha_4} \rangle = \langle n_{\alpha_1}^{\dagger} n_{\alpha_2} \rangle \delta_{\alpha_1 \alpha_4} \delta_{\alpha_2 \alpha_3} - \langle n_{\alpha_1} n_{\alpha_2} \rangle \delta_{\alpha_1 \alpha_3} \delta_{\alpha_2 \alpha_4}$$

Nun gilt in der großkanonischen Gesamtheit für einen in Besetzungszahl-Darstellung diagonalen Einteilchen-Hamilton-Operator:

$$\begin{aligned} \langle n_{\alpha_2} \rangle &= \frac{1}{\sum_{\{n_{\alpha}\}} e^{-\beta \sum_{\alpha} n_{\alpha} (\varepsilon_{\alpha} - \mu)}} \sum_{\{n_{\alpha}\}} n_{\alpha_2} e^{-\beta \sum_{\alpha} n_{\alpha} (\varepsilon_{\alpha} - \mu)} = -k_B T \frac{\partial}{\partial \varepsilon_{\alpha_2}} \ln \sum_{\{n_{\alpha}\}} e^{-\beta \sum_{\alpha} n_{\alpha} (\varepsilon_{\alpha} - \mu)} \\ &= -k_B T \frac{\partial}{\partial \varepsilon_{\alpha_2}} \ln Z_{gk} = -k_B T \frac{\partial}{\partial \varepsilon_{\alpha_2}} \ln \left(\prod_{\alpha} (1 + e^{-\beta(\varepsilon_{\alpha} - \mu)}) \right) \\ &= -k_B T \frac{\partial}{\partial \varepsilon_{\alpha_2}} \sum_{\alpha} \ln(1 + e^{-\beta(\varepsilon_{\alpha} - \mu)}) = -k_B T \frac{-\beta e^{-\beta(\varepsilon_{\alpha_2} - \mu)}}{(1 + e^{-\beta(\varepsilon_{\alpha_2} - \mu)})} = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_{\alpha_2} - \mu)} + 1} \end{aligned}$$

Dies ist gerade die Herleitung der Fermi-Verteilung aus der großkanonischen Zustandssumme. Aus der ersten Gleichheit sieht man:

$$\begin{aligned} -k_B T \frac{\partial}{\partial \varepsilon_{\alpha_1}} \langle n_{\alpha_2} \rangle &= -k_B T \frac{\partial}{\partial \varepsilon_{\alpha_1}} \left(\frac{1}{\sum_{\{n_{\alpha}\}} e^{-\beta \sum_{\alpha} n_{\alpha} (\varepsilon_{\alpha} - \mu)}} \sum_{\{n_{\alpha}\}} n_{\alpha_2} e^{-\beta \sum_{\alpha} n_{\alpha} (\varepsilon_{\alpha} - \mu)} \right) \\ &= \frac{1}{\sum_{\{n_{\alpha}\}} e^{-\beta \sum_{\alpha} n_{\alpha} (\varepsilon_{\alpha} - \mu)}} \sum_{\{n_{\alpha}\}} n_{\alpha_1} n_{\alpha_2} e^{-\beta \sum_{\alpha} n_{\alpha} (\varepsilon_{\alpha} - \mu)} \\ &\quad - \left(\frac{1}{\sum_{\{n_{\alpha}\}} e^{-\beta \sum_{\alpha} n_{\alpha} (\varepsilon_{\alpha} - \mu)}} \right)^2 \left(\sum_{\{n_{\alpha}\}} n_{\alpha_1} e^{-\beta \sum_{\alpha} n_{\alpha} (\varepsilon_{\alpha} - \mu)} \right) \left(\sum_{\{n_{\alpha}\}} n_{\alpha_2} e^{-\beta \sum_{\alpha} n_{\alpha} (\varepsilon_{\alpha} - \mu)} \right) \\ &= \langle n_{\alpha_1} n_{\alpha_2} \rangle - \langle n_{\alpha_1} \rangle \langle n_{\alpha_2} \rangle \end{aligned}$$

Andererseits gilt für $\alpha_1 \neq \alpha_2$:

$$\frac{\partial}{\partial \varepsilon_{\alpha_1}} \langle n_{\alpha_2} \rangle = \frac{\partial}{\partial \varepsilon_{\alpha_1}} \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_{\alpha_2} - \mu)} + 1} = 0$$

Also gilt

$$\langle n_{\alpha_1} n_{\alpha_2} \rangle - \langle n_{\alpha_1} \rangle \langle n_{\alpha_2} \rangle = 0$$

und daraus folgt die Behauptung.

b)

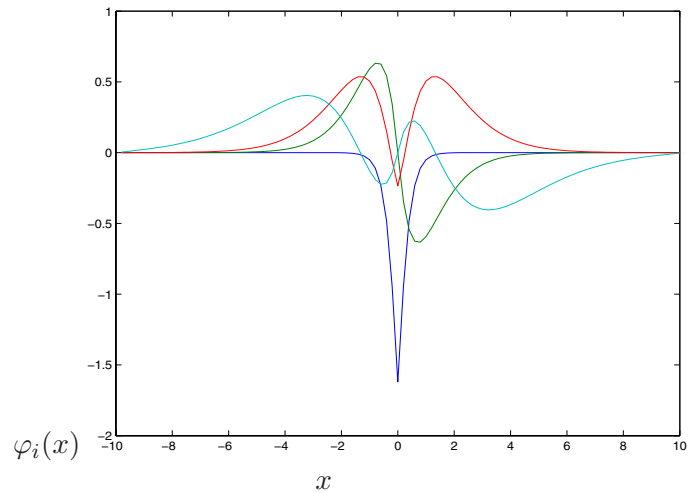
$$\begin{aligned}
\langle c_{n_1}^\dagger c_{n_2}^\dagger c_{n_3} c_{n_4} \rangle &= \sum_{\alpha_1} \sum_{\alpha_2} \sum_{\alpha_3} \sum_{\alpha_4} u_{n_1 \alpha_1}^* u_{n_2 \alpha_2}^* u_{n_3 \alpha_3} u_{n_4 \alpha_4} \langle c_{\alpha_1}^\dagger c_{\alpha_2}^\dagger c_{\alpha_3} c_{\alpha_4} \rangle \\
&= \sum_{\alpha_1} \sum_{\alpha_2} \sum_{\alpha_3} \sum_{\alpha_4} u_{n_1 \alpha_1}^* u_{n_2 \alpha_2}^* u_{n_3 \alpha_3} u_{n_4 \alpha_4} \left(\langle c_{\alpha_1}^\dagger c_{\alpha_4} \rangle \langle c_{\alpha_2}^\dagger c_{\alpha_3} \rangle - \langle c_{\alpha_1}^\dagger c_{\alpha_3} \rangle \langle c_{\alpha_2}^\dagger c_{\alpha_4} \rangle \right) \\
&= \langle c_{n_1}^\dagger c_{n_4} \rangle \langle c_{n_2}^\dagger c_{n_3} \rangle - \langle c_{n_1}^\dagger c_{n_3} \rangle \langle c_{n_2}^\dagger c_{n_4} \rangle
\end{aligned}$$

Aufgabe 5.4 Wechselwirkendes 2-Teilchen-Modell in einer Dimension

a) Numerisch wird die eindimensionale Einteilchen-Schrödinger-Gleichung

$$\left(-\frac{d^2}{dx^2} - 2V(|x|) \right) \varphi_i(x) = \varepsilon_i \varphi_i(x)$$

gelöst. Daraus ergibt sich für die niedrigsten (gebundenen) Energie-Eigenwerte (speziell für $\delta = 0.1$) $\varepsilon_1 = -19.0809$, $\varepsilon_2 = -2.6670$, $\varepsilon_3 = -1.7042$, $\varepsilon_4 = -0.8100$. Die zugehörigen Eigenfunktionen $\varphi_i(x)$ sind nebenstehend abgebildet.



Bei Beschränkung nur auf die niedrigsten beiden Zustände $i \in \{1, 2\}$ lautet der Hamilton-Operator in 2.Quantisierung

$$H = \sum_{i=1,2;\sigma} \varepsilon_i c_{i\sigma}^\dagger c_{i\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{i_1, i_2, i_3, i_4=1,2;\sigma\sigma'} u_{i_1 i_2, i_3 i_4} c_{i_1 \sigma}^\dagger c_{i_2 \sigma'}^\dagger c_{i_3 \sigma'} c_{i_4 \sigma}$$

mit den Coulomb-Matrixelementen

$$u_{ij,kl} = \int dx \int dx' \varphi_i(x) \varphi_j(x') \varphi_k(x') \varphi_l(x) V(|x - x'|)$$

mit $i, j, k, l \in \{1, 2\}$; im Eindimensionalen können alle Eigenfunktionen reell gewählt werden. Dann bleiben nur 6 verschiedene Coulomb-Matrixelemente:

$$U_1 = u_{11,11} = 10.4594, \quad U_2 = u_{22,22} = 3.2442, \quad V = u_{12,21} = u_{21,12} = 2.6134$$

$$J = u_{12,12} = u_{21,21} = u_{22,11} = u_{11,22} = 0.3977$$

$$X_1 = u_{12,22} = u_{21,22} = u_{22,12} = u_{22,21} = 0 = X_2 = u_{21,11} = u_{12,11} = u_{11,21} = u_{11,12}$$

Da die letzteren $X_{1,2}$ zumindest für das hier diskutierte Beispiel numerisch verschwinden, läßt sich der Vielteilchen-Hamilton-Operator in folgende Form bringen:

$$\begin{aligned}
H &= \sum_{\sigma} \left(\varepsilon_1 c_{1\sigma}^{\dagger} c_{1\sigma} + \varepsilon_2 c_{2\sigma}^{\dagger} c_{2\sigma} \right) + U_1 c_{1\uparrow}^{\dagger} c_{1\uparrow} c_{1\downarrow}^{\dagger} c_{1\downarrow} + U_2 c_{2\uparrow}^{\dagger} c_{2\uparrow} c_{2\downarrow}^{\dagger} c_{2\downarrow} \\
&+ V \sum_{\sigma, \sigma'} c_{1\sigma}^{\dagger} c_{1\sigma} c_{2\sigma'}^{\dagger} c_{2\sigma'} + J \sum_{\sigma, \sigma'} c_{1\sigma}^{\dagger} c_{2\sigma'}^{\dagger} c_{1\sigma'} c_{2\sigma} \\
&= \varepsilon_1 c_{1\uparrow}^{\dagger} c_{1\uparrow} + \varepsilon_1 c_{1\downarrow}^{\dagger} c_{1\downarrow} + \varepsilon_2 c_{2\uparrow}^{\dagger} c_{2\uparrow} + \varepsilon_2 c_{2\downarrow}^{\dagger} c_{2\downarrow} \\
&+ U_1 c_{1\uparrow}^{\dagger} c_{1\uparrow} c_{1\downarrow}^{\dagger} c_{1\downarrow} + U_2 c_{2\uparrow}^{\dagger} c_{2\uparrow} c_{2\downarrow}^{\dagger} c_{2\downarrow} + V (c_{1\uparrow}^{\dagger} c_{1\uparrow} c_{2\downarrow}^{\dagger} c_{2\downarrow} + c_{1\downarrow}^{\dagger} c_{1\downarrow} c_{2\uparrow}^{\dagger} c_{2\uparrow}) \\
&+ J (c_{1\uparrow}^{\dagger} c_{2\downarrow}^{\dagger} c_{1\downarrow} c_{2\uparrow} + c_{1\downarrow}^{\dagger} c_{2\uparrow}^{\dagger} c_{1\uparrow} c_{2\downarrow}) + (V - J) (c_{1\uparrow}^{\dagger} c_{1\uparrow} c_{2\uparrow}^{\dagger} c_{2\uparrow} + c_{1\downarrow}^{\dagger} c_{1\downarrow} c_{2\downarrow}^{\dagger} c_{2\downarrow}) \\
&+ J (c_{1\uparrow}^{\dagger} c_{1\downarrow}^{\dagger} c_{2\downarrow} c_{2\uparrow} + c_{2\uparrow}^{\dagger} c_{2\downarrow}^{\dagger} c_{1\downarrow} c_{1\uparrow})
\end{aligned}$$

b) Für antiparallele Spins gibt es die folgenden 4 2-Teilchen-Zustände:

$$c_{1\uparrow}^{\dagger} c_{1\downarrow}^{\dagger} |0\rangle, c_{2\uparrow}^{\dagger} c_{2\downarrow}^{\dagger} |0\rangle, c_{1\uparrow}^{\dagger} c_{2\downarrow}^{\dagger} |0\rangle, c_{2\uparrow}^{\dagger} c_{1\downarrow}^{\dagger} |0\rangle$$

Bezüglich dieser Zustände hat der Hamilton-Operator die folgende Matrixdarstellung:

$$H = \begin{pmatrix} 2\varepsilon_1 + U_1 & J & 0 & 0 \\ J & 2\varepsilon_2 + U_2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + V & J \\ 0 & 0 & J & \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + V \end{pmatrix}$$

Diese Matrix hat die Eigenwerte

$$\begin{aligned}
E_{1,2} &= \frac{1}{2} \left(2\varepsilon_1 + U_1 + 2\varepsilon_2 + U_2 \pm \sqrt{(2\varepsilon_1 + U_1 - 2\varepsilon_2 - U_2)^2 + 4J^2} \right) \\
E_{3,4} &= \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + V \pm J
\end{aligned}$$

Numerisch ergibt sich speziell:

$$E_1 = -27.7085, E_3 = -19.5322, E_4 = -18.7368, E_2 = -2.0836$$

Für parallele Spin-z-Komponenten gibt es nur die beiden Zweiteilchen-Zustände $c_{1\uparrow}^{\dagger} c_{2\uparrow}^{\dagger} |0\rangle, c_{1\downarrow}^{\dagger} c_{2\downarrow}^{\dagger} |0\rangle$, diese sind bereits Eigenzustände von H mit Eigenenergien

$$E_{5,6} = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + V - J = E_3 = -19.5322$$

.

Die drei Eigenzustände $c_{1\uparrow}^{\dagger} c_{2\uparrow}^{\dagger} |0\rangle, c_{1\uparrow}^{\dagger} c_{2\downarrow}^{\dagger} |0\rangle, \frac{1}{2}(c_{1\uparrow}^{\dagger} c_{2\downarrow}^{\dagger} - c_{2\uparrow}^{\dagger} c_{1\downarrow}^{\dagger}) |0\rangle$ sind entartet zum Eigenwert E_3 und bilden das Triplet von Zuständen zum Gesamtspin 1 (mit Spin-z-Komponenten 1, -1, 0).

Der Grundzustand dieses "eindimensionalen Helium-Atoms" ist also ein Singlett-Zustand ("Ortho-Helium") mit Grundzustandsenergie $E_1 = -27.7085$, der erste angeregte Zustand der Triplet-Zustand ("Para-Helium") mit der Energie $E_3 = -19.5322$.

In Hartree-Fock-Näherung lautet der effektive Hamilton-Operator (unter der Annahme der Diagonalität bezüglich der gleichen Einteilchen-Eigenzustände)

$$\begin{aligned}
H_{HF} &= \left(\varepsilon_1 + U_1 \langle c_{1\downarrow}^{\dagger} c_{1\downarrow} \rangle + (V - J) \langle c_{2\uparrow}^{\dagger} c_{2\uparrow} \rangle + V \langle c_{2\downarrow}^{\dagger} c_{2\downarrow} \rangle \right) c_{1\uparrow}^{\dagger} c_{1\uparrow} \\
&+ \left(\varepsilon_1 + U_1 \langle c_{1\uparrow}^{\dagger} c_{1\uparrow} \rangle + (V - J) \langle c_{2\downarrow}^{\dagger} c_{2\downarrow} \rangle + V \langle c_{2\uparrow}^{\dagger} c_{2\uparrow} \rangle \right) c_{1\downarrow}^{\dagger} c_{1\downarrow} \\
&+ \left(\varepsilon_2 + U_2 \langle c_{2\downarrow}^{\dagger} c_{2\downarrow} \rangle + (V - J) \langle c_{1\uparrow}^{\dagger} c_{1\uparrow} \rangle + V \langle c_{1\downarrow}^{\dagger} c_{1\downarrow} \rangle \right) c_{2\uparrow}^{\dagger} c_{2\uparrow} \\
&+ \left(\varepsilon_2 + U_2 \langle c_{2\uparrow}^{\dagger} c_{2\uparrow} \rangle + (V - J) \langle c_{1\downarrow}^{\dagger} c_{1\downarrow} \rangle + V \langle c_{1\uparrow}^{\dagger} c_{1\uparrow} \rangle \right) c_{2\downarrow}^{\dagger} c_{2\downarrow}
\end{aligned}$$

Der energetisch günstigste 2-Teilchen-Singlett-Zustand ist wieder $c_{1\uparrow}^\dagger c_{1\downarrow}^\dagger |0\rangle$; dafür gilt $\langle c_{1\sigma}^\dagger c_{1\sigma} \rangle = 1$ und es ergibt sich als Hartree-Fock-Grundzustandsenergie (unter Vermeidung der Doppel-Zählung!)

$$E_1^{HF} = 2\varepsilon_1 + U_1 = -27.7024$$

also ein Wert, der nur geringfügig höher als die wahre Grundzustandsenergie liegt.

Für den Triplett-Zustand $c_{1\uparrow}^\dagger c_{2\uparrow}^\dagger |0\rangle$ ergibt sich in Hartree-Fock-Näherung als Energie, da für diesen Zustand $\langle c_{i\uparrow}^\dagger c_{i\uparrow} \rangle = 1$ und alle anderen Besetzungszahlen verschwinden:

$$E_3^{HF} = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + V - J = -19.5322$$

also das exakte Resultat.

Aufgabe 5.5 1-dimensionales Helium-Atom-Modell

zu a) Ein Matlab-Programm zur numerischen Lösung dieses Problems wird nachfolgend abgedruckt:

```
clear;
h=zeros(100,100);
h0=zeros(100,100);
v=zeros(100);
vhar=zeros(100);
eps=zeros(100);
for i=1:100
x(i)=-10+i*0.2;
v(i)=-4/(abs(x(i))+0.1);
end
for i=1:100
h0(i,i)=2+v(i)*0.04;
if i<=99 h0(i,i+1)=-1; end
if i>=2 h0(i,i-1)=-1; end
end
[ev,ew]=eig(h0);
ev(:,1)*ev(:,1)
ev(:,1)*ev(:,2)
for i=1:100
eps(i)=ew(i,i)/0.04;
end
eps(1)
eps(2)
u1111=0;u2222=0;u1221=0;u1212=0;
for i=1:100
for j=1:100
u1111=u1111+2*ev(i,1)^2*ev(j,1)^2/(abs(x(i)-x(j))+0.1);
u2222=u2222+2*ev(i,2)^2*ev(j,2)^2/(abs(x(i)-x(j))+0.1);
u1221=u1221+2*ev(i,1)^2*ev(j,2)^2/(abs(x(i)-x(j))+0.1);
u1212=u1212+2*ev(i,1)*ev(i,2)*ev(j,1)*ev(j,2)/(abs(x(i)-x(j))+0.1);
end
end
u1111
u2222
u1221
u1212
x1=2*eps(1)+u1111
x2=2*eps(2)+u2222;
en1=0.5*(x1+x2-sqrt((x1-x2)^2+4*u1212^2))
```

```

en2=eps(1)+eps(2)+u1221-u1212
en3=eps(1)+eps(2)+u1221+u1212
en4=0.5*(x1+x2+sqrt((x1-x2)^2+4*u1212^2))
figure(1); plot(x,ev(:,1),x,ev(:,2),x,ev(:,3),x,ev(:,4))
evh=ev;
for iter=1:15
for i=1:100
vhar(i)=0;
for j=1:100
vhar(i)=vhar(i)+2*evh(j,1)^2/(abs(x(i)-x(j))+0.1);
end
end
vg=v+vhar;
for i=1:100
h(i,i)=2+vg(i)*0.04;
if i<=99 h(i,i+1)=-1; end
if i>=2 h(i,i-1)=-1; end
end
[evh, ewh]=eig(h);
for i=1:100
epshf(i)=ewh(i,i)/0.04;
end
iter
ehf0=epshf(1)
end
hfpot11=0;hfpot22=0;hfpot12=0;
for i=1:100
hfpot11=hfpot11+evh(i,1)*evh(i,1)*vhar(i);
hfpot22=hfpot22+evh(i,2)*evh(i,2)*vhar(i); hfpot12=hfpot12+evh(i,1)*evh(i,2)*vhar(i);
end
enhf1=2*epshf(1)-hfpot11
u1111=0;u2222=0;u1221=0;u1212=0;
for i=1:100
for j=1:100
u1111=u1111+2*evh(i,1)^2*evh(j,1)^2/(abs(x(i)-x(j))+0.1);
u2222=u2222+2*evh(i,2)^2*evh(j,2)^2/(abs(x(i)-x(j))+0.1);
u1221=u1221+2*evh(i,1)^2*evh(j,2)^2/(abs(x(i)-x(j))+0.1);
u1212=u1212+2*evh(i,1)*evh(i,2)*evh(j,1)*evh(j,2)/(abs(x(i)-x(j))+0.1);
end
end
u1111
u2222
u1221
u1212
enh011=evh(:,1)'\*h0*evh(:,1)/0.04
enh022=evh(:,2)'\*h0*evh(:,2)/0.04
enh012=evh(:,1)'\*h0*evh(:,2)/0.04
enh021=evh(:,2)'\*h0*evh(:,1)/0.04
x1=2*enh011+u1111;
x2=2*enh022+u2222;
enh1=0.5*(x1+x2-sqrt((x1-x2)^2+4*u1212^2))
enh2=eps(1)+eps(2)+u1221-u1212
enh3=eps(1)+eps(2)+u1221+u1212
enh4=0.5*(x1+x2+sqrt((x1-x2)^2+4*u1212^2))

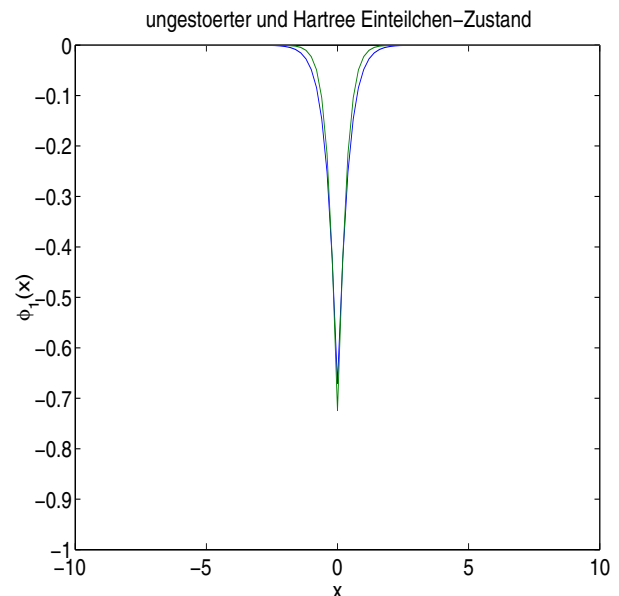
```

```
figure(2); plot(x,evh(:,1),x,ev(:,1))
figure(3); plot(x,evh(:,2),x,ev(:,2))
```

Die Hartree-Fock-Gleichungen, die sich in diesem Fall auf die Hartree-Gleichungen reduzieren, weil der Fock-Term nur zwischen Elektronen von gleichem Spin wirkt, hier aber von vorneherein verschiedener Spin der beiden beteiligten Elektronen angenommen werden kann, können durch direkte Iteration gelöst werden. Die niedrigsten Hartree-Fock Einteilchen-Energien sind gegeben durch:

$$\epsilon_{HF1} = -9.5729$$

Dieser Einteilchen-Energieeigenwert liegt natürlich deutlich höher als der Einteilchen-Energieeigenwert des ungestörten Hamilton-Operators H_0 , weil das Hartree-Potential eben nicht nur das attraktive Kern-Potential sondern auch noch den repulsiven Anteil des 2. Elektrons enthält, das gesamte effektive Einteilchen-Potential also weniger attraktiv ist. Der Hartree-Einteilchen-Grundzustand ist entsprechend etwas weniger stark lokalisiert als der zum ungestörten Hamilton-Operator H_0 gehörige Einteilchen-Grundzustand $\phi_1(x)$, was in nebenstehender Figur zu sehen ist.



Als Hartree-Fock Grundzustands-Energie ergibt sich daraus

$$E_{HF0} = 2\epsilon_{HF1} - \int dx \int dx' \frac{2|\phi_{HF1}(x)|^2 |\phi_{HF1}(x')|^2}{|x - x'| + \delta} = -28.3318$$

was energetisch niedriger liegt als das Ergebnis aus der 2.Quantisierung bezüglich der Eigenzustände von H_0 aus Aufgabe 13.1. Das Arbeiten in der Hartree-Einteilchenbasis ist demnach also günstiger als das Arbeiten in der Einteilchen-Eigenbasis von H_0 .

- b) Natürlich kann die 2.Quantisierung auch bezüglich der Hartree-Fock-Einteilchenbasis durchgeführt werden. Beschränkt man sich wie in Aufgabe 13.1 nur auf die 2 niedrigsten Einteilchenzustände, hat der Hamilton-Operator in 2. Quantisierung wieder die Form

$$H = \sum_{i=1,2;\sigma} \epsilon_i c_{i\sigma}^\dagger c_{i\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{i_1,i_2,i_3,i_4=1,2;\sigma\sigma'} u_{i_1 i_2, i_3 i_4} c_{i_1 \sigma}^\dagger c_{i_2 \sigma'}^\dagger c_{i_3 \sigma'} c_{i_4 \sigma}$$

mit

$$\begin{aligned} \epsilon_i &= \int dx \phi_{HF i}(x) \left(-\frac{d^2}{dx^2} - \frac{2}{|x| + \delta} \right) \phi_{HF i}(x) \\ u_{ij,kl} &= \int dx \int dx' \phi_{HF i}(x) \phi_{HF j}(x') \phi_{HF k}(x') \phi_{HF l}(x) \frac{2}{|x - x'| + \delta} \end{aligned}$$

Es stellt sich heraus, daß der Einteilchen-Hamilton-Operator auch bezüglich der Hartree-Fock Einteilchen-Zustände näherungsweise diagonal ist (Nichtdiagonalelemente von der Größenordnung 10^{-5} und daß gilt:

$$\begin{aligned} \epsilon_1 &= -18.7589, \quad \epsilon_2 = -1.9562, \quad u_{11,11} = 9.1860 \\ u_{22,22} &= 1.9355, \quad u_{12,21} = 1.2994, \quad u_{12,12} = 0.1086 \end{aligned}$$

Bei Beschränkung auf diese 2 niedrigsten Einteilchen-Zustände und für antiparallele Spins der beiden Elektronen wird der 2-Teilchen-Hilbertraum wieder 4-dimensional (vgl. Aufgabe 13.1) und man erhält als 2-Teilchen Eigenenergien

$$-28.3322, -20.5571, -20.3399, -1.9764$$

Die Grundzustandsenergie liegt also noch etwas niedriger als in einfacher Hartree-Fock-Rechnung, aber beide liegen noch ca. 2 % niedriger als in der entsprechenden Rechnung in 2. Quantisierung bezüglich der Einteilchen-Eigenzustände des wechselwirkungsfreien Hamilton-Operators H_0 .

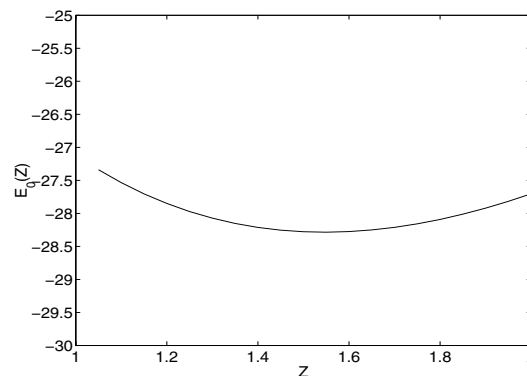
- c) Für gegebenes $Z \in [1, 2]$ kann man $\varphi_Z(x)$ bestimmen durch (numerisches) Lösen der Schrödinger-Gleichung

$$\left(-\frac{d^2}{dx^2} - ZV(|x|) \right) \varphi_Z(x) = \epsilon_{Z0} \varphi_Z(x)$$

Dann hat man mit diesen $\varphi_Z(x)$ den Erwartungswert des ursprünglichen 2-Teilchen-Hamilton-Operators zu berechnen. Als Näherung für die Grundzustandsenergie im Rahmen dieses Variationsansatzes ergibt sich:

$$E_0(Z) = 2 \int dx \varphi_Z(x) \left(-\frac{d^2}{dx^2} - 2V(|x|) \right) \varphi_Z(x) + \int dx \int dx' \frac{2|\varphi_Z(x)|^2 |\varphi_Z(x')|^2}{|x - x'| + \delta}$$

$E_0(Z)$ ist nebenstehend dargestellt; es ergibt sich offenbar ein Minimum für $Z_0 \approx 1.55$ und der zugehörige Energiewert, also die Näherung für die Grundzustandsenergie im Rahmen des Ansatzes, ergibt sich zu $E_0(Z_0) = -28.2844$, was dem Hartree(-Fock)-Ergebnissen aus a) und b) recht nahe kommt.



Aufgabe 5.6 Zweiplatz-Hubbard-Modell

$$H = \epsilon_0 (c_{1\uparrow}^\dagger c_{1\uparrow} + c_{1\downarrow}^\dagger c_{1\downarrow} + c_{2\uparrow}^\dagger c_{2\uparrow} + c_{2\downarrow}^\dagger c_{2\downarrow}) + t (c_{1\uparrow}^\dagger c_{2\uparrow} + c_{1\downarrow}^\dagger c_{2\downarrow} + c_{2\uparrow}^\dagger c_{1\uparrow} + c_{2\downarrow}^\dagger c_{1\downarrow}) + U (c_{1\uparrow}^\dagger c_{1\uparrow} c_{1\downarrow}^\dagger c_{1\downarrow} + c_{2\uparrow}^\dagger c_{2\uparrow} c_{2\downarrow}^\dagger c_{2\downarrow})$$

- a) Die Matrixdarstellung des 2-Platz-Hubbard-Modells im durch die Zustände

$$c_{1\uparrow}^\dagger c_{1\downarrow}^\dagger |0\rangle, c_{2\uparrow}^\dagger c_{2\downarrow}^\dagger |0\rangle, c_{1\uparrow}^\dagger c_{2\downarrow}^\dagger |0\rangle, c_{2\uparrow}^\dagger c_{1\downarrow}^\dagger |0\rangle$$

aufgespannten 4-dimensionalen Unterraum zur Spin-z-Komponente 0 und Teilchenzahl 2 lautet:

$$H = \begin{pmatrix} 2\epsilon_0 + U & 0 & t & t \\ 0 & 2\epsilon_0 + U & t & t \\ t & t & 2\epsilon_0 & t \\ t & t & t & 2\epsilon_0 \end{pmatrix}$$

Für diese simple 4*4-Matrix kann man Eigenzustände erraten, nämlich

$$\begin{pmatrix} 1 \\ -1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \\ -1 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} x \\ x \\ y \\ y \end{pmatrix}$$

Die ersten beiden Spaltenvektoren sind Eigenzustände zu den Eigenwerten $2\epsilon_0 + U$ und $2\epsilon_0$, der 3. Ansatz führt zur 2-dimensionalen Eigenwert-Gleichung:

$$\begin{aligned}(2\epsilon_0 + U)x + 2ty &= \lambda x \\ 2tx + 2\epsilon_0 y &= \lambda y\end{aligned}$$

was zu den Eigenwerten

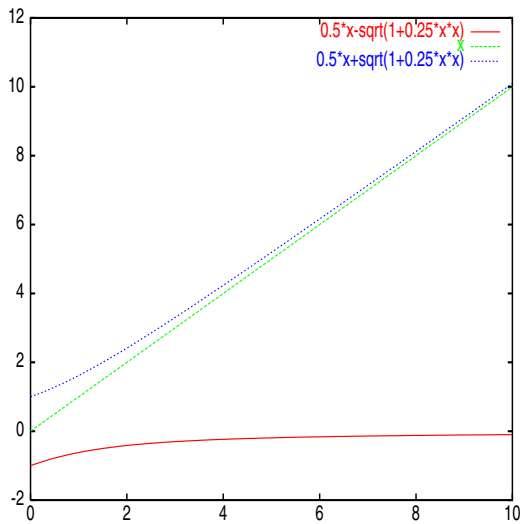
$$\lambda = 2\epsilon_0 + \frac{U}{2} \pm \sqrt{4t^2 + \frac{U^2}{4}}$$

führt. Zwei weitere 2-Teilchen-Eigenzustände zu paralleler Spin-z-Komponente sind durch $c_{1\uparrow}^\dagger c_{2\uparrow}^\dagger |0\rangle$, $c_{1\downarrow}^\dagger c_{2\downarrow}^\dagger |0\rangle$ gegeben mit Eigenwerten $2\epsilon_0$.

Zusammengefaßt hat man also 6 2-Teilchen-Eigenwerte:

$$\begin{aligned}E_1 &= 2\epsilon_0 + \frac{U}{2} - \sqrt{4t^2 + \frac{U^2}{4}} \text{ zum Eigenzustand } \left[x \left(c_{1\uparrow}^\dagger c_{1\downarrow}^\dagger + c_{2\uparrow}^\dagger c_{2\downarrow}^\dagger \right) + y \left(c_{1\uparrow}^\dagger c_{2\downarrow}^\dagger + c_{2\uparrow}^\dagger c_{1\downarrow}^\dagger \right) \right] |0\rangle \\ E_2 &= 2\epsilon_0 \text{ zum Eigenzustand } c_{1\uparrow}^\dagger c_{2\uparrow}^\dagger |0\rangle \\ E_3 &= 2\epsilon_0 \text{ zum Eigenzustand } \frac{1}{\sqrt{2}} \left[c_{1\uparrow}^\dagger c_{2\downarrow}^\dagger - c_{2\uparrow}^\dagger c_{1\downarrow}^\dagger \right] |0\rangle \\ E_4 &= 2\epsilon_0 \text{ zum Eigenzustand } c_{1\downarrow}^\dagger c_{2\downarrow}^\dagger |0\rangle \\ E_5 &= 2\epsilon_0 + U \text{ zum Eigenzustand } \frac{1}{\sqrt{2}} \left[c_{1\uparrow}^\dagger c_{1\downarrow}^\dagger - c_{2\uparrow}^\dagger c_{2\downarrow}^\dagger \right] |0\rangle \\ E_6 &= 2\epsilon_0 + \frac{U}{2} + \sqrt{4t^2 + \frac{U^2}{4}} \text{ zum Eigenzustand } \left[y \left(c_{1\uparrow}^\dagger c_{1\downarrow}^\dagger + c_{2\uparrow}^\dagger c_{2\downarrow}^\dagger \right) - x \left(c_{1\uparrow}^\dagger c_{2\downarrow}^\dagger + c_{2\uparrow}^\dagger c_{1\downarrow}^\dagger \right) \right] |0\rangle\end{aligned}$$

Die Abhängigkeit der Eigenenergien von U ist für $2t = 1$ und $\epsilon_0 = 0$ unten dargestellt.



b) In Hartree-Fock-Näherung lautet der effektive Hamilton-Operator

$$\begin{aligned}H &= (\epsilon_0 + U \langle c_{1\downarrow}^\dagger c_{1\downarrow} \rangle) c_{1\uparrow}^\dagger c_{1\uparrow} + (\epsilon_0 + U \langle c_{1\uparrow}^\dagger c_{1\uparrow} \rangle) c_{1\downarrow}^\dagger c_{1\downarrow} \\ &+ (\epsilon_0 + U \langle c_{2\downarrow}^\dagger c_{2\downarrow} \rangle) c_{2\uparrow}^\dagger c_{2\uparrow} + (\epsilon_0 + U \langle c_{2\uparrow}^\dagger c_{2\uparrow} \rangle) c_{2\downarrow}^\dagger c_{2\downarrow} \\ &+ t \left(c_{1\uparrow}^\dagger c_{2\uparrow} + c_{1\downarrow}^\dagger c_{2\downarrow} + c_{2\uparrow}^\dagger c_{1\uparrow} + c_{2\downarrow}^\dagger c_{1\downarrow} \right)\end{aligned}$$

Wenn die Gesamt-Teilchenzahl 2 beträgt, also

$$\sum_{i=1,2,\sigma} \langle c_{i\sigma}^\dagger c_{i\sigma} \rangle = 2$$

gilt, muß wegen der Gleichberechtigung aller 4 Einteilchenzustände

$$\langle c_{i\sigma}^\dagger c_{i\sigma} \rangle = \frac{1}{2}$$

gelten. Dann ergibt sich für die Zweiteilchen-Grundzustandsenergie in Hartree-Fock-Näherung:

$$E_0^{HF} = 2\epsilon_0 + \frac{U}{2} - 2t$$

was offenbar für sehr kleine U korrekt wird (bis zur linearen Ordnung in U), für größere aber nicht mehr.

Aufgabe 5.7 homogenes Elektronengas

a)

$$\begin{aligned} \frac{1}{V} \sum_{\vec{k}', k' < k_F} \frac{1}{|\vec{k} - \vec{k}'|^2} &= \frac{1}{(2\pi)^2} \int_0^{k_F} dk' k'^2 \int_{-1}^{+1} \frac{du}{k^2 + k'^2 - 2kk'u} \\ &= \frac{1}{4\pi^2} \int_0^{k_F} dk' k'^2 \frac{1}{2kk'} \ln \frac{k^2 + k'^2 + 2kk'}{k^2 + k'^2 - 2kk'} = \frac{2\pi}{k} \int_0^{k_F} dk' k' \ln \left| \frac{k+k'}{k-k'} \right| \\ &= \frac{1}{4\pi^2 k} \left[-\frac{1}{4} k'^2 + \frac{kk'}{2} + \frac{k'^2 - k^2}{2} \ln(k+k') + \frac{1}{4} k'^2 + \frac{kk'}{2} + \frac{k^2 - k'^2}{2} \ln(k-k') \right]_0^{k_F} \\ &= \frac{1}{4\pi^2 k} \left[kk_F + \frac{k_F^2 - k^2}{2} \ln \frac{k+k_F}{k-k_F} + \frac{k^2}{2} \ln \frac{k+0}{k-0} \right] = \frac{k_F}{2\pi^2} \left[\frac{1}{2} + \frac{1 - (k/k_F)^2}{4(k/k_F)} \ln \left| \frac{1+k/k_F}{1-k/k_F} \right| \right] \end{aligned}$$

b)

$$\begin{aligned} \sum_{k < k_F} \frac{k_F^2 - k^2}{kk_F} \ln \left| \frac{k+k_F}{k-k_F} \right| &= \frac{V}{2\pi^2 k_F} \int_0^{k_F} dk (k_F^2 k - k^3) (\ln(k_F + k) - \ln(k_F - k)) \\ &= \frac{V}{2\pi^2 k_F} \int_{-k_F}^{+k_F} dk (k_F^2 k - k^3) \ln(k_F + k) \\ &= \frac{V}{2\pi^2 k_F} \left[\frac{k_F^2}{2} (k^2 - k_F^2) \ln(k_F + k) - \frac{k_F^2}{2} \frac{k^2}{2} + k_F^2 \frac{kk_F}{2} \right. \\ &\quad \left. - \frac{1}{4} (k^4 - k_F^4) \ln(k_F + k) + \frac{k^4}{16} - \frac{k_F k^3}{12} + \frac{k_F^2 k^2}{8} - \frac{k_F^3 k}{4} \right]_{-k_F}^{+k_F} \\ &= \frac{V}{2\pi^2 k_F} \left[k_F^4 - \frac{k_F^4}{6} - \frac{k_F^4}{2} \right] = \frac{V}{6\pi^2} k_F^3 \end{aligned}$$

Aufgabe 5.8 Thomas-Fermi-Näherung in der Atomphysik $\hbar = 1$

a) Für konstantes Potential

$$\frac{\vec{p}^2}{2m}\psi_k(\vec{r}) + V_0\psi_k(\vec{r}) = E_k\psi_k(\vec{r})$$

hat Lösungen

$$E_k = \frac{k^2}{2m} + V_0$$

mit konstanter Teilchendichte

$$n_0 = \sum_{\vec{k}\sigma, k < k_F} 1 = \frac{1}{\pi^2} \int_0^{k_F} dk k^2 = \frac{1}{\pi^2} \frac{k_F^3}{3} = \frac{1}{\pi^2} [2m(\epsilon_F - V_0)]^{3/2}$$

Am Ort \vec{r} näherungsweise konstantes Potential, daher Teilchendichte bei \vec{r}

$$n(\vec{r}) = \frac{1}{3\pi^2} [2m(\epsilon_F - V(\vec{r}))]^{3/2}$$

b) Atom ist neutral, d.h. Gesamtladung der negativen Elektronenhülle ist betragsmäßig gleich Ladung des positiven Kerns, außerhalb des Atoms, wo keine Elektronendichte mehr und daher $n(r) = 0$ ist, muß daher auch $V(r) = 0$ sein, daher auch

$$\epsilon_F = 0$$

c) Aus (1) folgt unter Benutzung von $\nabla^2 \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} = -4\pi\delta(\vec{r} - \vec{r}')$:

$$\nabla^2 V(\vec{r}) = -4\pi e^2 n(\vec{r}) + 4\pi Z e^2 \delta(\vec{r})$$

Wenn Ladungsdichte und Potential kugelsymmetrisch sind, kann man hier den Laplace-Operator in Kugelkoordinaten einsetzen und erhält für $r > 0$:

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dV(r)}{dr} \right) = 4\pi e^2 n(r) = \frac{4e^2}{3\pi} [-2mV(r)]^{3/2}$$

d) Mit den angegebenen Substitutionen ergibt sich

$$\frac{dV(r)}{dr} = \frac{Ze^2}{r^2} \Phi(x) - \frac{Ze^2}{r} \frac{d\Phi}{dx} \frac{dx}{dr}$$

$$\begin{aligned} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dV}{dr} \right) &= \frac{d}{dr} \left(Ze^2 \Phi(x) - Ze^2 r \frac{d\Phi}{dx} \frac{dx}{dr} \right) = Ze^2 \left(\frac{d\Phi}{dx} \frac{dx}{dr} - \frac{d\Phi}{dx} \frac{dx}{dr} - r \frac{d^2\Phi}{dx^2} \left(\frac{dx}{dr} \right)^2 \right) \\ &= -\frac{Z^{5/3} e^2}{b^2} r \frac{d^2\Phi}{dx^2} \end{aligned}$$

Daher

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dV(r)}{dr} \right) = -\frac{Z^{5/3} e^2}{b^2} \frac{1}{r} \frac{d^2\Phi}{dx^2} = \frac{4e^2}{3\pi} \frac{(2m)^{3/2} e^3 Z^{3/2}}{r^{3/2}} (\Phi(x))^{3/2}$$

$$-\frac{Z^{6/3} e^2}{b^3} \frac{1}{x} \frac{d^2\Phi}{dx^2} = \frac{4}{3\pi} \frac{(2m)^{3/2} e^5 Z^2}{b^{3/2} x^{3/2}} \Phi^{3/2}(x)$$

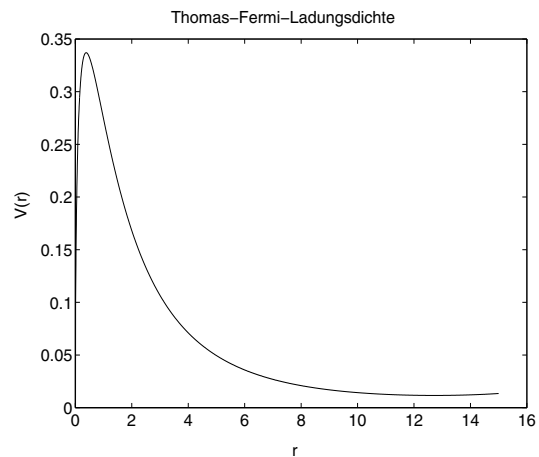
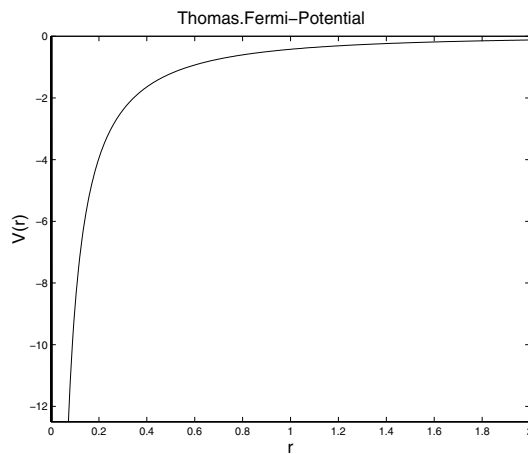
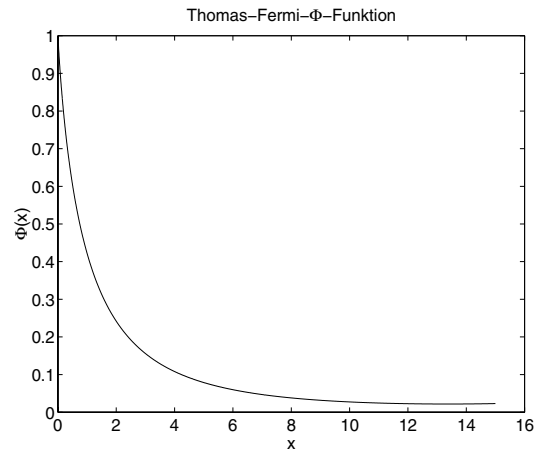
$$\begin{aligned} \frac{d^2\Phi}{dx^2} &= \frac{4}{3\pi} (2m)^{3/2} e^3 b^{3/2} \frac{1}{\sqrt{x}} \Phi^{3/2}(x) = \frac{4}{3\pi} (2m)^{3/2} e^3 \frac{1}{(2me^2)^{3/2}} \frac{3\pi}{4} \frac{1}{\sqrt{x}} \Phi^{3/2}(x) \\ &= \frac{1}{\sqrt{x}} \Phi^{3/2}(x) \end{aligned}$$

- e) Die numerische Lösung dieses nichtlinearen Randwertproblems ist nicht ganz trivial, da eine Abbildung auf ein einfaches Matrix-Eigenwertproblem (nach Diskretisierung) nicht möglich ist und es verschiedene Lösungen und Lösungsverzweigungen geben kann. Eine einfache Aufintegration mit vorgegebenen Anfangswerten führt i.a. zu einer Lösung, die nicht die Randbedingung an der anderen Seite erfüllt. Durch Variation der Anfangsbedingungen kann man aber schließlich eine derartige Lösung konstruieren. Ein Matlab-Code, in dem schon eine geeignete Anfangsbedingung enthalten ist, ist nachstehend abgedruckt, das Ergebnis für $\Phi(x)$ daneben dargestellt. Thomas-Fermi-Potential und Elektronendichte sind darunter dargestellt.

```

y1=zeros(1000);
y2=zeros(1000);
y3=zeros(1000);
x=zeros(1000);
x(1)=0.005;
dx=0.005;
y1(1)=1-1.47845*x(1);
y2(1)=-1.47845;
for i=1:999
x(i+1)=x(i)+dx;
y1(i+1)=y1(i) + dx * y2(i);
y2(i+1)=y2(i) + dx*y1(i)*1.5/sqrt(x(i));
end
plot(x,y1,x,y2)

```



Aufgabe 5.9 Abschirmung in eindimensionalen Elektronensystemen

a)

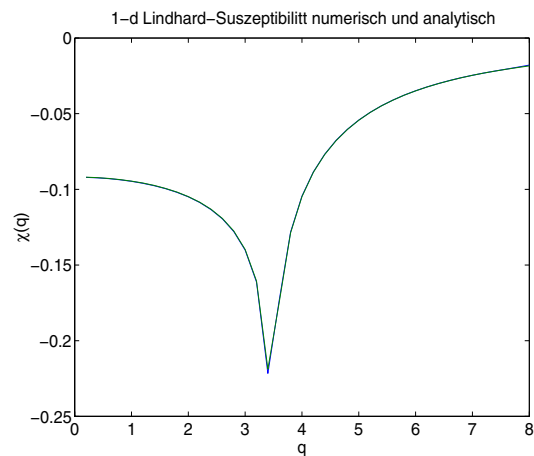
$$\begin{aligned}
\chi(q) &= \frac{1}{L} \sum_k \frac{f(\epsilon_k) - f(\epsilon_{k+q})}{\epsilon_k - \epsilon_{k+q}} = \frac{1}{2\pi} \int dk \frac{f(\epsilon_k) - f(\epsilon_{k+q})}{k^2 - (k+q)^2} \\
&= \frac{1}{2\pi} \int dk \left(\frac{f(k^2)}{-2kq - q^2} - \frac{f(k+q)^2}{-2kq - q^2} \right) = -\frac{1}{2\pi} \int_{-k_F}^{+k_F} \frac{dk}{2kq + q^2} + \frac{1}{2\pi} \int_{-k_F-q}^{k_F-q} \frac{dk}{2kq + q^2} \\
&= \frac{1}{4\pi q} \ln \frac{(-2k_F q + q^2)(2(k_F - q)q + q^2)}{(2k_F q + q^2)(2(-k_F - q)q + q^2)} = \frac{1}{2\pi q} \ln \frac{2k_F - q}{2k_F + q}
\end{aligned}$$

b) Numerisch kann das k-Integral für kleine endliche Temperatur $T = 0.0001$ mittels unten stehendem Matlab-Programm berechnet werden.

```

for iq=1:40
q(iq)=0.2*iq;
chi(iq)=0;
k=-3*pi:.01:3*pi;
ek=k.^2;
ekq=(k+q(iq)).^2;
xek=(ek-3)/0.0001;
xekq=(ekq-3)/0.0001;
fek=0.5*(1-tanh(0.5*xek));
fekq=0.5*(1-tanh(0.5*xekq));
y=(fek-fekq)/(2*pi*(ek-ekq));
chi(iq)=trapz(k,y);
chi1(iq)=log(abs((2*sqrt(3)-
q(iq))/(2*sqrt(3)+q(iq))))/(2*pi*q(iq));
end
plot(q,chi,q,chi1)

```



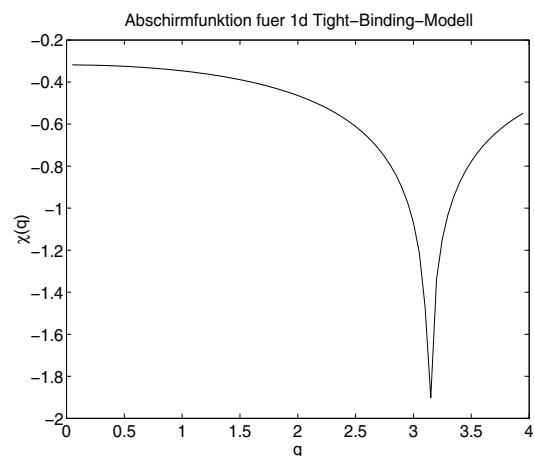
Die numerisch und analytisch berechnete Lindhard-Suszeptibilität sind oben dargestellt speziell für $\epsilon_F = k_F^2 = 3$. Man erkennt keinen Unterschied mehr zwischen numerischem und analytischem Resultat und die logarithmische Singularität bei $q = 2k_F = 2\sqrt{3}$.

c) Für das eindimensionale Tight-Binding-Band mit Dispersion $\epsilon_k = -\cos(k)$ und Fermienergie $\epsilon_F = 0$ kann das folgende, im Wesentlichen gleiche Programm benutzt werden:

```

for iq=1:80
q(iq)=+0.05*(iq-1)+eps;
chi(iq)=0;
k=-pi:.01:pi;
ek=-cos(k);
ekq=-cos(k+q(iq));
xek=(ek-0)/0.0001;
xekq=(ekq-0)/0.0001;
fek=0.5*(1-tanh(0.5*xek));
fekq=0.5*(1-tanh(0.5*xekq));
y=(fek-fekq)/(2*pi*(ek-ekq));
chi(iq)=trapz(k,y);
end
plot(q,chi)

```

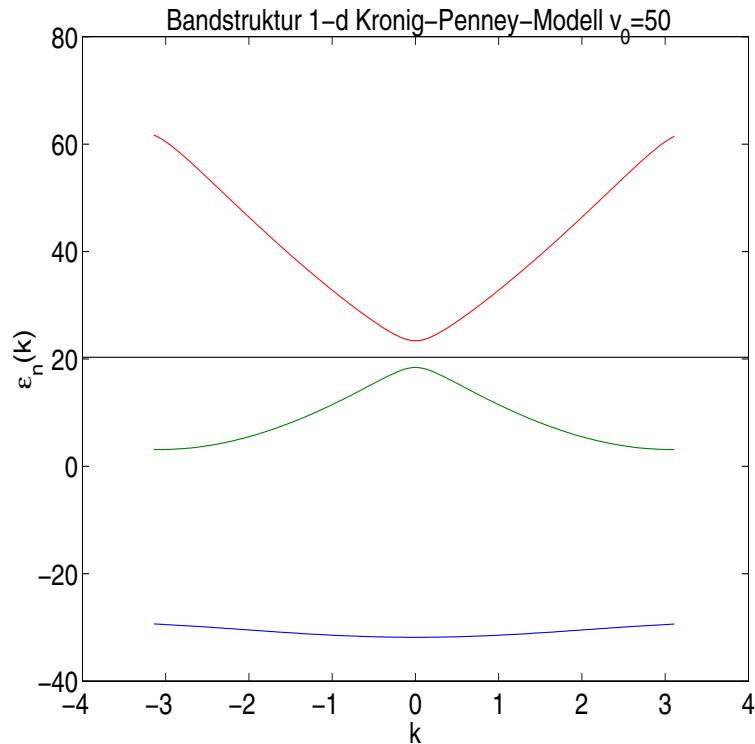


Aufgabe 5.10 Verallgemeinerte Lindhard-Suszeptibilität für Halbleiter und Metalle

Die Bandstruktur mit den ersten 3 Bändern ist nebenstehend dargestellt für $v_0 = 50$. Wenn die Fermienergie in der Lücke zwischen 2. und 3. Band liegt, gilt

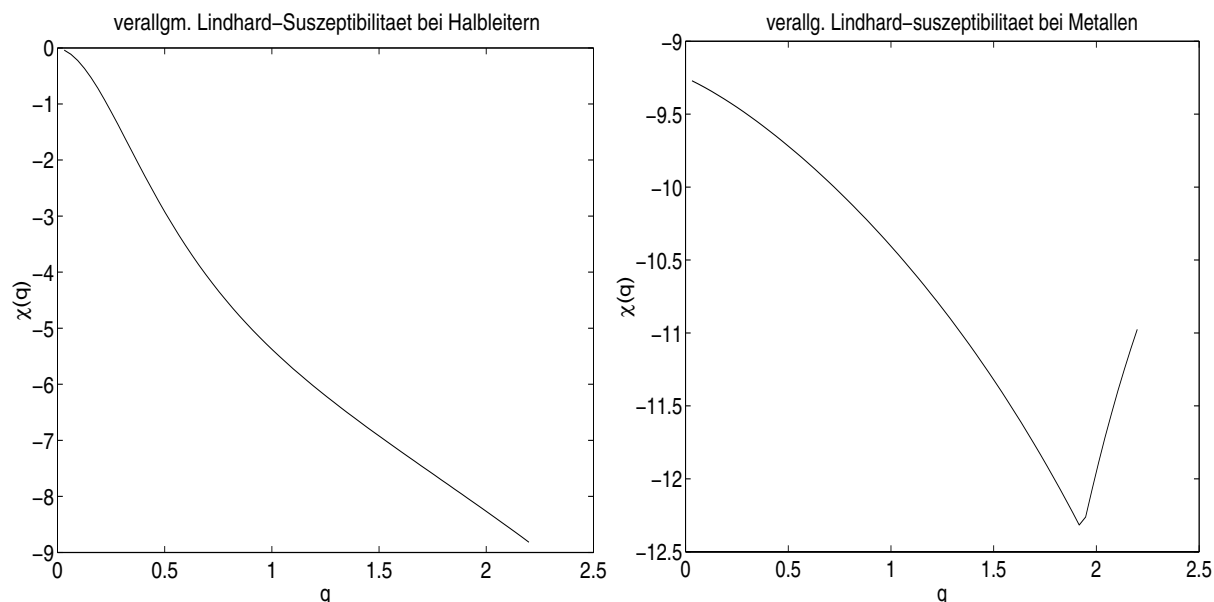
$$E_F = \frac{1}{2} (\varepsilon_2(0) + \varepsilon_3(0)) \approx 20.9$$

Um die metallische Situation zu modellieren, kann man dagegen $E_F \approx 10$ wählen, weil dies offenbar in der Mitte des 2. Bandes liegt. Dann kann $\chi(q)$ gemäß Definition berechnet werden. Der Matlab-Code ist nachstehend abgedruckt.



```
clear;
im=1i;
h=zeros(10,10);
v=zeros(10);
u=zeros(200,10,10);
psi=zeros(400);
for i=1:10
    x(i)=i*0.1;
end
for i=1:4
    v(i)=-50;
end
for ik=1:200
    k(ik)=-pi+(ik-1)*2*pi/200;
    kim=k(ik)*im;
    for i=1:10
        h(i,i)=+2+(v(i)+k(ik)^2)*0.01;
        if i<=9 h(i,i+1)=-1+kim*0.1; end
        if i>=2 h(i,i-1)=-1-kim*0.1; end
    end
    h(1,10)=-1-kim*0.1;
    h(10,1)=-1+kim*0.1;
    [ev,ew]=eig(h);
    u(ik, :, :)=ev(:, :);
    for iew=1:10
        eps(ik,iew)=ew(iew,iew)/0.01;
    end
end
```

```
figure(1); plot(k,eps(:,1),k,eps(:,2),k,eps(:,3))
figure(2); plot(x,u(99, :, 5))
mue=0.5*(eps(101,3)+eps(101,2))
t=0.01;
for iq=1:70
    q(iq)=iq*2*pi/200;
    chi(iq)=0;
    for n=1:3
        for n1=1:3
            for ik=1:200
                ikq=ik+iq;
                if ikq > 200 ikq=ikq-200; end
                fermk=0.5*(1-tanh(0.5*(eps(ik,n)-mue)/t));
                fermkq=0.5*(1-tanh(0.5*(eps(ikq,n1)-mue)/t));
                mnn1=u(ikq, :, n1)*u(ik, :, n)';
                chi(iq)=chi(iq)+(fermk-fermkq)*abs(mnn1)^2/(0.0001+eps(ik,n)-eps(ikq,n1));
            end
        end
    end
    mnn(iq)=abs(u(101+iq, :, 3)*u(101, :, 2)');
end
eps(101,3)
eps(101,2)
delta=eps(101,3)-eps(101,2)
figure(3); plot(q,chi)
```



Man erkennt, daß insbesondere $\chi(q) \rightarrow 0$ erfüllt ist für $q \rightarrow 0$ beim Halbleiter, was ja zu einer konstanten Dielektrizitätskonstante führt, daß dagegen $\chi(q)$ endlich bleibt für $q \rightarrow 0$, weswegen die Dielektrizitätskonstante divergiert für $q \rightarrow 0$, was zu einem endlichen, Thomas-Fermi-artigen Abschirmradius und somit einem kurzreichweitigen abgeschirmten Coulomb-Potential führt. Im metallischen Fall ist das für 1 Dimension charakteristische, aus Aufgabe 14.2 bekannte Verhalten mit einer logarithmischen Singularität zu beobachten.

Aufgabe 5.11 Kommutatoren mit Fermioperatoren

klar

Lösung der Aufgaben zu Kapitel 9

Aufgabe 9.1 CPA für halbelliptische Modellzustandsdichte

a) Aus Gleichung (9.34) folgt wegen

$$\begin{aligned} 1 &= \frac{1 - (v_n - \Sigma_0(z)) \langle n | \bar{G}(z) | n \rangle}{1 - (v_n - \Sigma_0(z)) \langle n | \bar{G}(z) | n \rangle} \\ &= \frac{1}{1 - (v_n - \Sigma_0(z)) \langle n | \bar{G}(z) | n \rangle} - \frac{v_n - \Sigma_0(z)}{1 - (v_n - \Sigma_0(z)) \langle n | \bar{G}(z) | n \rangle} \langle n | \bar{G}(z) | n \rangle \end{aligned}$$

Daraus ergibt sich einerseits

$$\frac{1}{1 - (v_n - \Sigma_0(z)) \langle n | \bar{G}(z) | n \rangle} = 1$$

andererseits (nochmals unter Benutzung von (9.34))

$$\Sigma_0(z) = \frac{v_n}{1 - (v_n - \Sigma_0(z)) \langle n | \bar{G}(z) | n \rangle}$$

Multipliziert man die erste Gleichung mit $\langle n | \bar{G}(z) | n \rangle$ ergibt sich

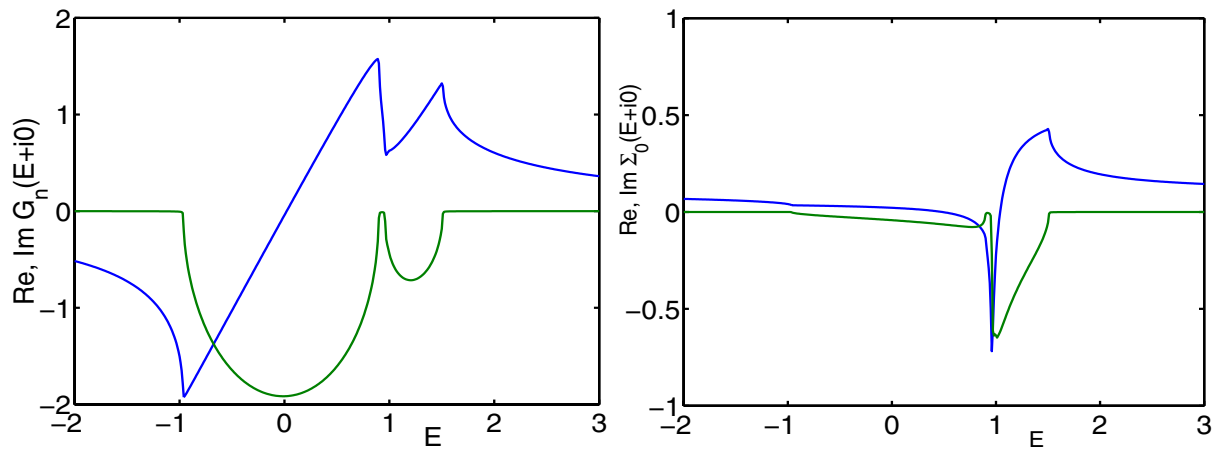
$$\langle n | \bar{G}(z) | n \rangle = \frac{1}{\langle n | \bar{G}(z) | n \rangle^{-1} - (v_n - \Sigma_0(z))} = \frac{1}{z - v_n - \lambda(z)}$$

mit $\lambda(z) = z - \Sigma_0(z) - \langle n | \bar{G}(z) | n \rangle^{-1}$.

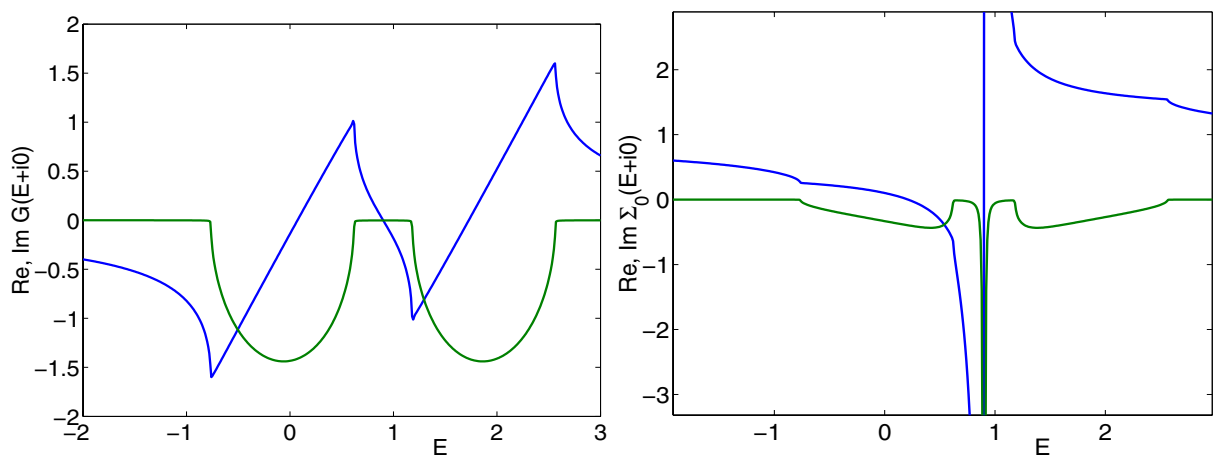
b) Ein einfaches Matlab-Programm ist nachstehend abgedruckt:

```
clear;
e=-2:.01:3;
z=e+0.001i;
c=0.1;v=1;
for ie=1:501
sig2(ie)=c*v-0.001i;
end
for it=1:40
sig1=sig2;
zh=z-sig1;
g=2*zh.*(1-sqrt(1-1./(zh.*zh)));
lambda=zh-1./g;
gh=(1-c)./(z-lambda)+c./(z-v-lambda);
sig2=z-lambda-1./gh;
end
g=gh;
plot(e,real(gh),e,imag(gh))
```

Ergebnisse für eine Konzentration $x = 0.1$ der B-Atome und eine Potentialdifferenz $v_B - v_A = v = 1$ (gemessen in Einheiten der halben Bandbreite des ungestörten, um $v_A = 0$ zentrierten A-Bandes sind nachfolgend dargestellt, einmal für Realteil und Imaginärteil des Diagonalelementes $G_n(z) = G_{n0}(z - \Sigma_0(z)) = \langle n | \bar{G}(z) | n \rangle$ der Greenfunktion, zum anderen für Real- und Imaginärteil der Selbstenergie $\Sigma_0(z)$).



Weil es so gut funktioniert, das ganze noch mal für andere Parameter: $x = 0.5, v = 1.8$; hier erhält man offenbar zwei separierte Bänder und die Selbstenergie hat einen Pol innerhalb der Energie-Lücke



Theoretische Festkörperphysik
Von den klassischen Modellen zu modernen
Forschungsthemen

Czycholl, G.

2008, XVII, 498 S. 98 Abb., Softcover

ISBN: 978-3-540-74789-5