

5. Metalle

5.1 Jellium-Modell

Gitter $\rightarrow$ homogener positiv geladener Hintergrund
mit Ladungsdichte $e n_{\text{ion}}$ mit $n_{\text{ion}} = n$
= Ladungsdichte der Elektronen

$\Rightarrow$ ebene Wellen $\psi_{\vec{k}s}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$

mit $\Omega = \text{Volumen} = L^3$

Periodische Randbedingungen:

$$\psi_{\vec{k}s}(\vec{r} + (L, 0, 0)) = \psi_{\vec{k}s}(\vec{r} + (0, L, 0)) = \psi_{\vec{k}s}(\vec{r} + (0, 0, L)) \\ = \psi_{\vec{k}s}(\vec{r})$$

$$\Rightarrow \vec{k} = \frac{2\pi}{L} (n_x, n_y, n_z) \text{ mit } (n_x, n_y, n_z) \in \mathbb{Z}^3$$

Einteilchenenergie $\epsilon_{\vec{k}} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ (freie Teilchen)

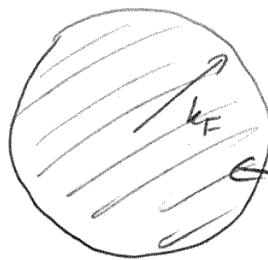
Grundzustand $|\Psi_0\rangle = \prod_{|\vec{k}| \leq k_F} \prod_s \hat{c}_{\vec{k}s}^\dagger |\phi\rangle$

Fermienergie $\epsilon_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m}$

Berechnung der Fermienergie bzw. des Fermiwellenvektors:

$$n = \frac{1}{\Omega} \sum_{|\vec{k}| \leq k_F, s} 1 = 2 \int_{|\vec{k}| \leq k_F} \frac{d^3 k}{(2\pi)^3} 1 = 2 \frac{4\pi}{3} \frac{k_F^3}{(2\pi)^3}$$

$$\Rightarrow \boxed{k_F = (3\pi^2 n)^{1/3}}$$



← Fermikugel gefüllter Zustände

5.1.1) Theorie der Metalle nach Sommerfeld und Pauli

Einfachste Näherung: keine WW zwischen Elektronen

→ Fermi-Gas

→ Besetzung folgt aus Fermi-Dirac-Verteilung

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

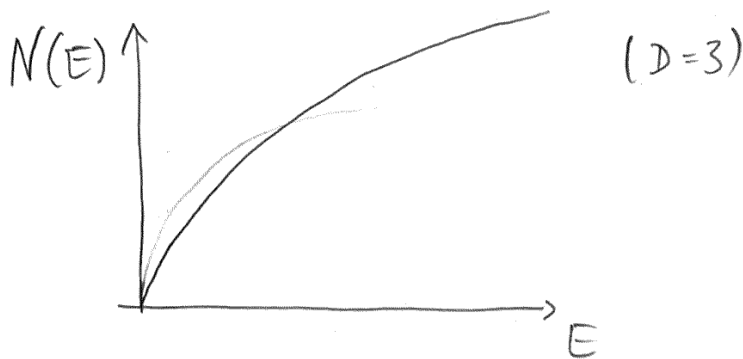
Zustandsdichte (density of states, 'DOS'):

$$N(E) = \sum_{\vec{k}, s} \delta(E - \epsilon_k) = 2 \Omega \int \frac{d^3 k}{(2\pi)^3} \delta\left(E - \frac{\hbar^2 k^2}{2m}\right) =$$

$$= \frac{\Omega}{4\pi^3} \int d\Omega_k dk k^2 \frac{m}{\hbar^2 k} \delta\left(k - \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}\right) = \dots$$

$$= \frac{\Omega}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} E^{1/2} = \frac{3}{2} \frac{N}{\epsilon_F} \left(\frac{E}{\epsilon_F} \right)^{1/2} \quad \text{für } E \geq 0$$

mit $N = n\Omega$ = gesamte Elektronenzahl.



Temperaturabhängigkeit des chemischen Potentials bis zweite Ordnung in T bei fixem N :

$$N = \sum_{\vec{k}s} f(\epsilon_{\vec{k}}) = \int_0^\infty dE f(E) N(E) = \int_0^\mu dE N(E) + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 N'(\mu) + \dots \quad \text{mit } T \ll T_F = \frac{\epsilon_F}{k_B}$$

Hier wurde die Sommerfeld-Entwicklung genutzt:

$$\int_{-\infty}^{\infty} dE g(E) \left(-\frac{\partial f(E)}{\partial E} \right) = \int_{-\infty}^{\infty} dE \left[g(\mu) + (E-\mu) g'(\mu) + \frac{(E-\mu)^2}{2} g''(\mu) + \dots \right] \times \left(-\frac{\partial f(E)}{\partial E} \right)$$

$$= g(\mu) + \frac{g''(\mu)}{2} \int_{-\infty}^{\infty} dE (E-\mu)^2 \left(-\frac{\partial f(E)}{\partial E} \right) + \dots = g(\mu) + \frac{\pi^2}{6} g''(\mu) (k_B T)^2 + \dots$$

Wir nutzen jetzt

$$\int_0^{\mu} dE N(E) \approx \int_0^{E_F} dE N(E) + (\mu - E_F) N(E_F) = N + (\mu - E_F) N(E_F)$$

$$\Rightarrow N \approx N + (\mu - E_F) N(E_F) + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 N'(E_F)$$

$$\Rightarrow \boxed{\mu(T) = E_F - \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \frac{N'(E_F)}{N(E_F)} + \dots} (*)$$

$$\text{mit } \frac{N'(E_F)}{N(E_F)} = \frac{1}{2E_F}$$

Innere Energie:

$$U(T) = \int_0^{\infty} dE E N(E) f(E) \approx \int_0^{\mu} dE E N(E) + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \times$$

$$\times \{ \mu N'(\mu) + N(\mu) \}$$

$$\approx \int_0^{E_F} dE E N(E) + E_F \underbrace{\left\{ (\mu - E_F) N(E_F) + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 N'(E_F) \right\}}_{(*) \approx 0} +$$

$$+ \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 N(E_F)$$

$$= U_0 + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 N(E_F).$$

Spezifische Wärmekapazität:

$$C = \frac{1}{\Omega} \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{\pi^2}{3\Omega} k_B^2 T N(E_F) = \gamma T$$

Spezifische Wärme des Fermi-Gases ist linear in T .

Die Proportionalitätskonstante $\gamma \propto N(E_F) =$

Zustandsdichte an der Fermienergie heißt

Sommerfeld-Koeffizient.

Fermi-Gas im Magnetfeld:

$$E_{\vec{k}} \rightarrow E_{\vec{k},s} = E_{\vec{k}} - \mu_B s H, \quad \mu_B = \text{Bohr Magneton},$$

$$s = \pm 1.$$

Spin, kein Bahnmagnetismus hier

$$M = \mu_B (N_+ - N_-) = \frac{\mu_B}{2} \left\{ \int_0^\infty dE N(E) f(E - \mu_B H) - \int_0^\infty dE N(E) f(E + \mu_B H) \right\}$$

$$\approx \frac{\mu_B}{2} \int_0^\infty dE N(E) \left(-\frac{\partial f}{\partial E} \right) 2\mu_B H \approx \mu_B^2 H N(E_F) \int_0^\infty dE \left(-\frac{\partial f}{\partial E} \right)$$

$$= \mu_B^2 H N(E_F)$$

$$\Rightarrow \text{Spin-Suszeptibilität} \quad \chi_P = \frac{\partial M}{\partial H} = \mu_B^2 N(E_F)$$

"Pauli - Paramagnetismus"

5.1.2) Stabilität von Metallen - Hartree-Fock-Näherung

Ziel: Verständnis der Stabilität von Metallen durch die itineranten Elektronen

Methode: Berechnung der Grundzustandsenergie im Jellium-Modell durch variationelles Verfahren — Variationsparameter ist die Dichte n (korrespondiert zur Gitterkonstante a in einem Gittermodell),

Variationsansatz: $|\psi_0\rangle = \prod_{|\vec{k}| < k_F} \prod_s \hat{c}_{\vec{k}s}^\dagger |\phi\rangle$
mit variablem k_F .

Gesamt-Hamiltonian:

$$H = H_{kin} + H_{ee} + H_{ei} + H_{ii}$$

$$H_{kin} = \sum_{\vec{k}s} \epsilon_{\vec{k}} \hat{c}_{\vec{k}s}^\dagger \hat{c}_{\vec{k}s}$$

$$H_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{ss'} \int d^3r \int d^3r' \hat{\psi}_s^\dagger(\vec{r}) \hat{\psi}_{s'}^\dagger(\vec{r}') \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \hat{\psi}_{s'}(\vec{r}') \hat{\psi}_s(\vec{r})$$

$$H_{ei} = - \sum_s \int d^3r \int d^3r' \frac{ne^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \hat{\psi}_s^\dagger(\vec{r}) \hat{\psi}_s(\vec{r})$$

$$H_{ii} = \frac{1}{2} \int d^3r \int d^3r' \frac{n^2 e^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|}$$

Wobei wir Feldoperatoren in zweiter Quantisierung verwendet

haben: $\hat{\psi}_s^\dagger(\vec{r}) := \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\vec{k}} \hat{c}_{\vec{k}s}^\dagger e^{-i\vec{k}\vec{r}}$

$$\hat{\psi}_s(\vec{r}) := \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\vec{k}} \hat{c}_{\vec{k}s} e^{i\vec{k}\vec{r}}$$

Variationsenergie: $E_g = E_g[\underbrace{|\psi_0\rangle}_{\text{Funktional}}] = \langle \psi_0 | H | \psi_0 \rangle$

4 Beiträge:

$$\begin{aligned} (1) E_{\text{kin}} &= \langle \psi_0 | H_{\text{kin}} | \psi_0 \rangle = \sum_{\vec{k}s} \epsilon_{\vec{k}} \underbrace{\langle \psi_0 | \hat{c}_{\vec{k}s}^\dagger \hat{c}_{\vec{k}s} | \psi_0 \rangle}_{=n_{\vec{k}s}} \\ &= 2\Omega \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \epsilon_{\vec{k}} n_{\vec{k}s} = N \frac{3}{5} \epsilon_F, \end{aligned}$$

wobei wir $N = \Omega n =$ Zahl der Valenzelektronen

und

$$n_{\vec{k}s} = \begin{cases} 1 & |\vec{k}| \leq k_F \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$$

benutzt haben.

(2) Coulomb-Abstoßung der Elektronen

$$E_{ee} = \frac{1}{2} \int d^3r \int d^3r' \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \sum_{ss'} \langle \Psi_0 | \hat{\psi}_s^\dagger(\vec{r}) \hat{\psi}_{s'}^\dagger(\vec{r}') \hat{\psi}_{s'}(\vec{r}') \hat{\psi}_s(\vec{r}) | \Psi_0 \rangle$$

$$= \frac{1}{2} \int d^3r \int d^3r' \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} (n^2 - G(\vec{r} - \vec{r}')) =: E_{\text{Hartree}} + E_{\text{Fock}}$$

Hier haben wir die Paarkorrelationsfunktion $G(\vec{r})$ eingeführt.

Skizze der Herleitung:

$$\underbrace{\langle \Psi_0 | \hat{\psi}_s^\dagger(\vec{r}) \hat{\psi}_{s'}^\dagger(\vec{r}') \hat{\psi}_{s'}(\vec{r}') \hat{\psi}_s(\vec{r}) | \Psi_0 \rangle}_{= (*)} = \frac{1}{\Omega^2} \sum_{\substack{\vec{k}, \vec{k}' \\ \vec{q}, \vec{q}'}} e^{-i(\vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{r}} e^{-i(\vec{q} - \vec{q}') \cdot \vec{r}'} \times$$

$$\times \langle \Psi_0 | \hat{c}_{\vec{k}s}^\dagger \hat{c}_{\vec{q}s'}^\dagger \hat{c}_{\vec{q}'s'} \hat{c}_{\vec{k}'s} | \Psi_0 \rangle$$

Fallunterscheidung:

$$(i) \ s \neq s': \quad \langle \Psi_0 | \hat{c}_{\vec{k}s}^\dagger \hat{c}_{\vec{q}s'}^\dagger \hat{c}_{\vec{q}'s'} \hat{c}_{\vec{k}'s} | \Psi_0 \rangle = \delta_{\vec{k}\vec{k}'} \delta_{\vec{q}\vec{q}'} n_{\vec{k}s} n_{\vec{q}s'}$$

$$\Rightarrow (*) = \frac{1}{\Omega^2} \sum_{\vec{k}, \vec{q}} n_{\vec{k}s} n_{\vec{q}s'} = \frac{n^2}{4}$$

$$(ii) \ s = s': \quad \langle \Psi_0 | \hat{c}_{\vec{k}s}^\dagger \hat{c}_{\vec{q}s}^\dagger \hat{c}_{\vec{q}'s} \hat{c}_{\vec{k}'s} | \Psi_0 \rangle$$

$$= (\delta_{\vec{k}\vec{k}'} \delta_{\vec{q}\vec{q}'} - \delta_{\vec{k}\vec{q}'} \delta_{\vec{q}\vec{k}'}) n_{\vec{k}s} n_{\vec{q}s}$$

$$\Rightarrow (*) = \frac{1}{\Omega^2} \sum_{\vec{k}, \vec{q}} (1 - e^{i(\vec{q} - \vec{k})(\vec{r} - \vec{r}')}) n_{\vec{k}s} n_{\vec{q}s}$$

Zusammen ergibt sich $E_{ee} = E_{Hartree} + E_{Fock}$

mit
$$G(\vec{r}) := 2 \left(\frac{1}{\Omega} \sum_{\vec{k}} e^{i\vec{k}\vec{r}} n_{\vec{k}s} \right)^2 = 2 \left(\int_{|\vec{k}| \leq k_F} \frac{d^3k}{(2\pi)^3} e^{i\vec{k}\vec{r}} \right)^2$$

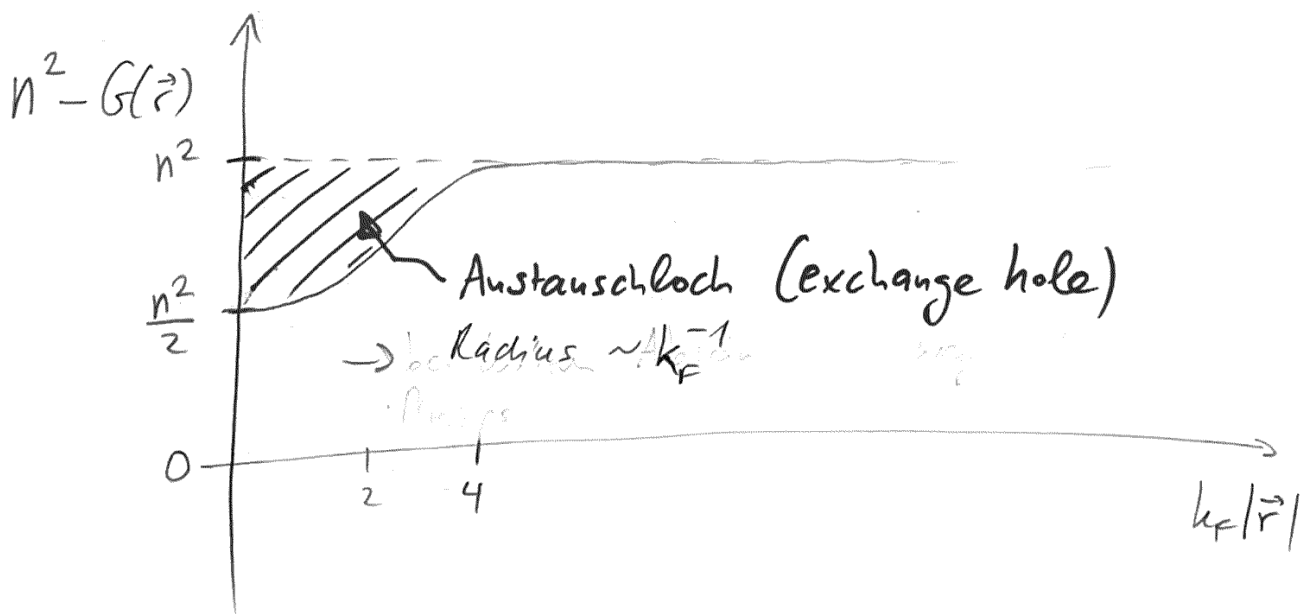
$$= 2 \left(\frac{1}{2\pi^2 r} \int_0^{k_F} dk k \sin(kr) \right)^2$$

$$= 2 \left(\frac{1}{2\pi^2} \frac{\sin(k_F r) - k_F r \cos(k_F r)}{r^3} \right)^2$$

und $n = \frac{k_F^3}{3\pi^2}$.

$$\Rightarrow G(\vec{r}) = \frac{g n^2}{2} \left[\frac{k_F |\vec{r}| \cos(k_F |\vec{r}|) - \sin(k_F |\vec{r}|)}{(k_F |\vec{r}|)^3} \right]^2$$

Die Paar-Korrelationsfunktion sieht so aus:



Hartree: Coulombenergie einer uniformen Ladungsverteilung

Fock: Austauschloch, das aus der Fermi-Dirac-Statistik (Pauli-Prinzip) folgt.

(3) Attraktive WW zwischen positiver Hintergrundladung und Elektronen:

$$E_{ei} = - \int d^3r \int d^3r' \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} n \sum_s \langle \psi_0 | \hat{\psi}_s^\dagger(\vec{r}) \hat{\psi}_s(\vec{r}') | \psi_0 \rangle$$
$$= - \int d^3r \int d^3r' \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} n^2$$

$$(4) E_{ii} = \langle \psi_0 | H_{ii} | \psi_0 \rangle = \frac{1}{2} \int d^3r \int d^3r' \frac{n^2 e^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|}$$

$$\Rightarrow \boxed{E_{\text{Hartree}} + E_{ei} + E_{ii} \equiv 0}$$

Wichtig: diese 3 Beiträge, die sich exakt wegheben, sind die einzigen, die in einer rein klassischen elektrostatischen Rechnung auftreten.

$\Rightarrow$ Stabilität von Metallen ist ein reiner Quanteneffekt!

Die übrigen Terme sind:

- kinetische Energie
- Fock-Term

$$\Rightarrow E_{\text{Fock}} = -\Omega \frac{g_n^2}{4} \int d^3r \frac{e^2}{|\vec{r}|} \left[\frac{\sin(k_F r) - k_F r \cos(k_F r)}{k_F r^3} \right]^2$$
$$= -N \frac{3e^2}{4\pi} k_F$$

$\Rightarrow$ totale Energie pro Elektron ist

$$\boxed{\frac{E_g}{N} = \frac{3}{5} \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} - \frac{3e^2}{4\pi} k_F = \left(\frac{2.21}{r_s^2} - \frac{0.916}{r_s} \right) \text{Ry}}$$

mit $1 \text{ Ry} = 1 \text{ Rydberg} = \frac{e^2}{2a_B}$

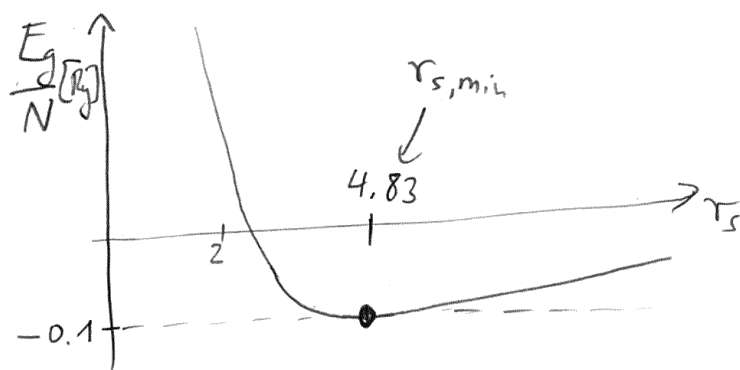
r_s : definiert via $n = \frac{3}{4\pi d^3}$

$$r_s := \frac{d}{a_B} = \left(\frac{9\pi}{4} \right)^{1/3} \frac{m e^2}{\hbar^2 k_F}$$

d = durchschnittlicher Radius des Volumens, das von einem Elektronen besetzt ist.

Die Minimierung der Energie pro Elektron bezüglich der Dichte n entspricht der Minimierung bzgl. r_s .

$$\Rightarrow r_{s,\min} = 4.83, \quad d \approx 2.5 \text{ \AA} = 2.5 \cdot 10^{-10} \text{ m}$$



Dichte $n_0 \approx 1.5 \cdot 10^{24} \text{ cm}^{-3}$.

$$\Rightarrow \text{Gitterkonstante w\"are hier } a = \left(\frac{4\pi}{3}\right)^{1/2} d \approx 4 \text{ \AA}$$

$\Rightarrow$ Alkalimetalle haben:

$$\left. \begin{array}{l} r_{s,\text{Li}} = 3.22 \\ r_{s,\text{Na}} = 3.96 \\ r_{s,\text{K}} = 4.86 \end{array} \right\} \approx 4.83$$

In Metallen sind die delokalisierten Elektronen verantwortlich f\"ur den Zusammenhalt des positiv geladenen Ionahintergrunds.

Grund der relativ guten quantitativen Übereinstimmung des Jellium-Modells mit den Alkalimetallen ist, dass diese nur (1) Valenzelektron in einem delokalisierten s-Orbital haben. Die Kernelektronen sind in Edelgaskonfiguration und daher relativ inert.

Korrelationseffekte zwischen Elektronen aufgrund der Coulombabstoßung wurden in unserer Hartree-Fock-Näherung vernachlässigt.

Für das gegebene Problem sind diese in der Nähe von $r_s \approx r_{s, \min}$ aber klein:

$$\frac{E_{\text{tot}}}{N} = \left(\frac{2.21}{r_s^2} - \frac{0.916}{r_s} + 0.062 \ln r_s - 0.096 + \dots \right) R_y$$

ist das Ergebnis einer aufwändigeren Quantenfeldtheoretischen Berechnung.

5.2 Ladungsanregungen und dielektrische Funktion

Metalle: frei bewegliche Ladungsträger

(niederenergetische Quasielektren nahe E_F)

↳ Testladung erzeugt abgeschirmtes Coulombpotential

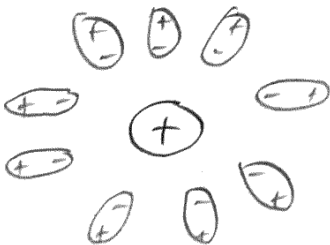
$$V(r) \propto \frac{1}{r} \longrightarrow V'(r) \propto \frac{e^{-r/\ell}}{r}$$



kurzreichweitiges Yukawa-Potential
mit Reichweite ℓ

Kontrast dazu: In Halbleitern / Isolatoren hat man

$$V(r) \propto \frac{1}{r} \longrightarrow V'(r) \propto \frac{1}{\epsilon r}$$



langreichweitig, modifiziert durch
dielektrische Konstante ϵ

5.2.1 Dielektrischer Response und Lindhard-Funktion

Ziel: Berechne Antwort eines Elektronengases auf externes
Potential $V_a(\vec{r}, t)$

Hamiltonian:

$$H = H_{\text{kin}} + H_V = \sum_{k,s} \epsilon_k c_{ks}^\dagger c_{ks} + \sum_s \int d^3r V_a(\vec{r}, t) \underbrace{\psi_s^\dagger(\vec{r}) \psi_s(\vec{r})}_{\substack{\text{Ladungs-} \\ \text{dichte mit} \\ \text{Spin } s}}$$

Betrachte speziell $V_a(\vec{r}, t) = V_a(\vec{q}, \omega) e^{i(\vec{q}\vec{r} - \omega t)} e^{\eta t}$

mit $\eta \rightarrow 0^+$ "adiabatisches Einschalten"

$\Rightarrow$ Potential V_a verändert elektronische Dichte

$$n_{\text{ind}}(\vec{r}, t) = n_0 + \delta n_{\text{ind}}(\vec{r}, t)$$

$$\delta n_{\text{ind}}(\vec{r}, t) = \delta n_{\text{ind}}(\vec{q}, \omega) e^{i(\vec{q}\vec{r} - \omega t)}$$

Dichte-Operator im Impulsraum

$$\rho_{\vec{q}} = \sum_s \int d^3r \psi_s^\dagger(\vec{r}) \psi_s(\vec{r}) e^{-i\vec{q}\vec{r}} = \frac{1}{\Omega} \sum_{k,s} c_{ks}^\dagger c_{k+q,s}$$

$$= \frac{1}{\Omega} \sum_{k,s} \rho_{k,q,s}$$

$$\rho_{k,q,s} := c_{ks}^\dagger c_{k+q,s}$$

$$\Rightarrow H_V = \sum_s \int d^3r V_a(\vec{r}, t) \psi_s^\dagger(\vec{r}) \psi_s(\vec{r}) = \rho_q^\dagger V_a(q, \omega) e^{-i\omega t} e^{\eta t}$$

$$= \frac{1}{\Omega} \sum_{k,s} \rho_{k,q,s}^\dagger V_a(q, \omega) e^{-i\omega t} e^{\eta t}$$

$\Rightarrow$ wir benötigen die Zeitentwicklung von $\boxed{\rho_{k,q,s}(t)}$ im Heisenbergbild

$$i\hbar \frac{d}{dt} \rho_{k,q,s} = [\rho_{k,q,s}, H] = [\rho_{k,q,s}, H_{kin} + H_V]$$

$$= (\epsilon_{k+q} - \epsilon_k) \rho_{k,q,s} + (c_{ks}^\dagger c_{ks} - c_{k+q,s}^\dagger c_{k+q,s}) V_a(q, \omega) e^{-i\omega t} e^{i\eta t}$$

Thermischer Erwartungswert $\langle A \rangle = \frac{\text{Tr} [A e^{-\beta H}]}{\text{Tr} [e^{-\beta H}]}$

+ linearer Response $\Rightarrow$ selbe Zeitabhängigkeit

$$\langle \rho_{k,q,s}(t) \rangle \propto e^{-i\omega t} e^{i\eta t} \quad \text{wie externes Feld}$$

$$\Rightarrow (\hbar\omega + i\hbar\eta) \langle \rho_{k,q,s} \rangle = (\epsilon_{k+q} - \epsilon_k) \langle \rho_{k,q,s} \rangle + (n_{0k,s} - n_{0k+q,s}) \cdot V_a(q, \omega)$$

mit $n_{0k,s} := \langle c_{ks}^\dagger c_{ks} \rangle$ im Gleichgewicht.

$$\Rightarrow \delta n_{ind}(q, \omega) = \frac{1}{\Omega} \sum_{ks} \langle \rho_{k,q,s} \rangle = \frac{1}{\Omega} \sum_{ks} \frac{n_{0k+q,s} - n_{0k,s}}{\epsilon_{k+q} - \epsilon_k - \hbar\omega - i\hbar\eta} V_a(q, \omega)$$

$\Rightarrow$ Definiere dynamische lineare Responsefunktion
("Suszeptibilität")

$$\chi_0(\vec{q}, \omega) = \frac{1}{\Omega} \sum_{\vec{k}, s} \frac{n_{0\vec{k}+\vec{q}, s} - n_{0\vec{k}, s}}{\epsilon_{\vec{k}+\vec{q}} - \epsilon_{\vec{k}} - \hbar(\omega + i\eta)}$$

Lindhard - Funktion

$$\Rightarrow \delta n_{ind}(\vec{q}, \omega) = \chi_0(\vec{q}, \omega) V_a(\vec{q}, \omega)$$

Coulomb-Wechselwirkung: Random Phase Approximation (RPA)

Bisher: keine Feedback-Effekte durch Wechselwirkung zwischen den Elektronen.

Jetzt: Betrachte Dichtefluktuation $\delta n(\vec{r}, t)$ als Quelle eines zusätzlichen Coulomb-potentials $V_{\delta n}$, das eine Poisson-Gleichung erfüllt: $\nabla^2 V_{\delta n}(\vec{r}, t) = -4\pi e^2 \delta n(\vec{r}, t)$

$$\Leftrightarrow V_{\delta n}(\vec{q}, \omega) = \frac{4\pi e^2}{q^2} \delta n(\vec{q}, \omega)$$

Mit Feedback-Effekten: Das effektive Potential, das auf die Elektronen wirkt, muss selbstkonsistent bestimmt werden:

$$\begin{aligned} V(\vec{q}, \omega) &= V_a(\vec{q}, \omega) + V_{\delta n}(\vec{q}, \omega) \\ &= V_a(\vec{q}, \omega) + \frac{4\pi e^2}{q^2} \delta n(\vec{q}, \omega) \end{aligned}$$

wobei $\delta n(\vec{q}, \omega) = \chi_0(\vec{q}, \omega) V(\vec{q}, \omega)$.

$$\Rightarrow \boxed{V(\vec{q}, \omega) = \frac{V_a(\vec{q}, \omega)}{\epsilon(\vec{q}, \omega)}} , \quad \boxed{\epsilon(\vec{q}, \omega) = 1 - \frac{4\pi e^2}{q^2} \chi_0(\vec{q}, \omega)}$$

dynamische dielektrische Funktion

Idee: Schreibe die χ_0 -Response auf das gesamte (äußere + induzierte) Potential V als Gesamt-Response auf nur das äußere Potential

$$\chi_n(\vec{q}, \omega) = \chi_0(\vec{q}, \omega) V(\vec{q}, \omega) = \chi(\vec{q}, \omega) \underset{\uparrow}{V_a(\vec{q}, \omega)}$$

RPA = random-phase approximation

RPA - Response:

$$\chi(\vec{q}, \omega) = \frac{\chi_0(\vec{q}, \omega)}{\epsilon(\vec{q}, \omega)} = \frac{\chi_0(\vec{q}, \omega)}{1 - \frac{4\pi e^2}{q^2} \chi_0(\vec{q}, \omega)}$$

$\Rightarrow \chi(\vec{q}, \omega)$ enthält Effekte der Elektron-Elektron-Wechselwirkung und Information über das Anregungsspektrum des Metalls.

Anmerkung: $\chi(\vec{q}, \omega) = \chi_0(\vec{q}, \omega) \left[1 + \frac{4\pi e^2}{q^2} \chi_0 + \left(\frac{4\pi e^2}{q^2} \chi_0 \right)^2 + \dots \right]$
= geometrische Reihe

Man kann die RPA auch mittels Feynman-Diagrammen darstellen.

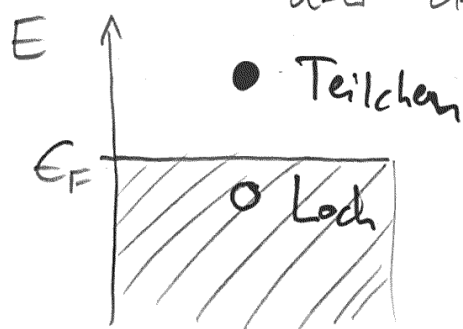
$$\text{Diagram 1} = \text{Diagram 2} + \text{Diagram 3} + \text{Diagram 4} + \dots$$

$$\chi = \chi_0 + \chi_0 \tilde{V} \chi_0 + \chi_0 \tilde{V} \chi_0 \tilde{V} \chi_0 + \dots$$

mit "Vertex" $\tilde{V} = \frac{4\pi e^2}{q^2}$ = Coulomb-Wechselwirkung.
Geometrische Reihe:

$$\sum_{k=1}^{\infty} x^k = \frac{1}{1-x}$$

$\chi_0 =$  beschreibt eine Teilchen-Loch-Anregung
"über dem Fermi-See".



Warum "random phase approximation"?

Antwort: in RPA wird eine Klasse von Feynman-Diagrammen aufsummiert, ~~bei~~ da es keine feste Phasenbeziehung zwischen den Teilchen-Loch-Paaren gibt.

=> Interferenzterme werden vernachlässigt.

RPA-Näherung wird oft verwendet, z.B. um Instabilitäten eines Systems gegenüber einer geordneten Phase zu untersuchen.

5.2.2 Elektron-Loch-Anregung

Betrachte noch einmal die "bare response"

$$\chi_0(\vec{q}, \omega).$$

Zerlegung in Real- und Imaginärteil:

$$\chi_0(\vec{q}, \omega) = \chi_{01}(\vec{q}, \omega) + i \chi_{02}(\vec{q}, \omega).$$

Nutze die Dirac-Identität

$$\lim_{\eta \rightarrow 0^+} \frac{1}{z - i\eta} = \underset{\substack{\uparrow \\ \text{"principal value" }}}}{\mathcal{P}} \left(\frac{1}{z} \right) + i\pi \delta(z)$$

→ Integral-Hauptwert

$$\mathcal{P} \int_{-\infty}^{\infty} dz f(z) \equiv \int_{-\infty}^{\infty} dz f(z) = \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \int_{-\infty}^{-\epsilon} dz f(z) + \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \int_{\epsilon}^{\infty} dz f(z)$$

Wenn $f(z)$ bei $z=0$ eine Singularität hat.

Mit dieser Zerlegung folgt

$$\chi_{01}(\vec{q}, \omega) = \frac{1}{\Omega} \sum_{ks} \mathcal{P} \left(\frac{n_{0,k+q} - n_{0,k}}{\epsilon_{k+q} - \epsilon_k - \hbar\omega} \right)$$

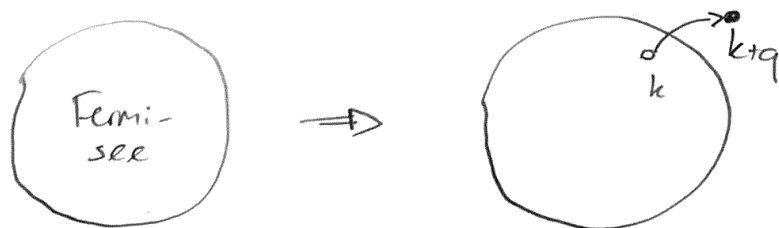
$$\chi_{02}(\vec{q}, \omega) = \frac{\pi}{\Omega} \sum_{ks} (n_{0,k+q} - n_{0,k}) \delta(\epsilon_{k+q} - \epsilon_k - \hbar\omega)$$

Realteil χ_{01} wird später bei Instabilitäten von Metallen eine Rolle spielen.

Der Imaginärteil χ_{02} enthält das (Ladungs-)Anregungsspektrum und ist wichtig zum Verständnis der Energieabsorption bei Anlegen eines zeitabhängigen äußeren Feldes. ($\Rightarrow$ lineare Antworttheorie).

$\chi_{02} \Leftrightarrow$ Fermis goldene Regel, die aus der zeitabhängigen Störungstheorie bekannt ist.

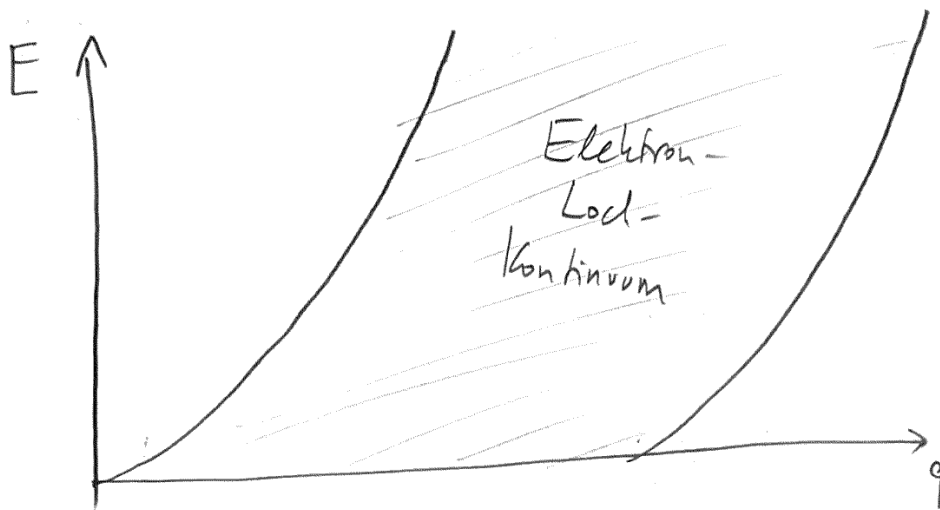
$\rightarrow$ Übergangsrate von Grundzustand in einen angeregten Zustand mit Energie $\hbar\omega$ und Impuls $\vec{q}$.



↳ Teilchen-Loch-Anregungskontinuum mit Energie

$$E_{k,q} = \epsilon_{k+q} - \epsilon_k > 0$$

→ über k integriert:



5.2.3 Kollektive Anregung ("Plasmon")

Für die Elektron-Loch-Anregungen (einzeln) haben wir die Coulomb-Wechselwirkung ignoriert.

Jetzt werden wir das volle X analysieren und dabei eine kollektive Anregung finden, die Plasma-Resonanz oder das Plasmon (Synonyme).

Langreichweitige Coulomb-Wechselwirkung:
Resonanz bei $\omega > 0$ für $|\vec{q}| \rightarrow 0$.

Annahme: $|\vec{q}| \ll k_F$.

Entwickle $\chi_0(\vec{q}, \omega)$ in $\vec{q}$:

$$\epsilon_{\vec{k}+\vec{q}} = \epsilon_{\vec{k}} + \vec{q} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{k}} \epsilon_{\vec{k}} + \dots$$

$$n_{0, \vec{k}+\vec{q}} = n_{0, \vec{k}} + \frac{\partial n_0}{\partial \epsilon_{\vec{k}}} \vec{q} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{k}} \epsilon_{\vec{k}} + \dots$$

$$\frac{\partial n_0}{\partial \epsilon_{\vec{k}}} = -\delta(\epsilon_{\vec{k}} - \epsilon_F) \quad \text{bei } T=0.$$

$$\vec{\nabla}_{\vec{k}} \epsilon_{\vec{k}} = \hbar \vec{v}_{\vec{k}} = \text{Geschwindigkeit}$$

$$\text{In der Nähe von } k_F: \quad \vec{v}_{\vec{k}} = \frac{v_F \vec{k}}{|\vec{k}|} \equiv \vec{v}_F \quad \text{Fermi-geschwindigkeit}$$

$$\Rightarrow \chi_0(\vec{q}, \omega) \approx -2 \int \frac{d^4 k}{(2\pi)^3} \frac{\vec{q} \cdot \vec{v}_F \delta(\epsilon_{\vec{k}} - \epsilon_F)}{\vec{q} \cdot \vec{v}_F - \omega - i\eta}$$

$$= \frac{2}{(2\pi)^2} \int_{-1}^1 d\cos\theta \frac{k_F^2}{\hbar v_F} \left[\frac{q v_F \cos\theta}{\omega + i\eta} + \left(\frac{q v_F \cos\theta}{\omega + i\eta} \right)^2 + \left(\frac{q v_F \cos\theta}{\omega + i\eta} \right)^3 + \dots \right]$$

$$\approx \frac{k_F^3 q^2}{3\pi^2 m (\omega + i\eta)^2} \left(1 + \frac{3}{5} \frac{v_F^2 q^2}{(\omega + i\eta)^2} \right)$$

$$= \frac{n_0 q^2}{m (\omega + i\eta)^2} \left(1 + \frac{3}{5} \frac{v_F^2 q^2}{(\omega + i\eta)^2} \right)$$

Aus $\epsilon(\vec{q}, \omega) = 1 - \frac{4\pi e^2}{q^2} \chi_0(\vec{q}, \omega)$

folgt

$$\lim_{|\vec{q}| \rightarrow 0} \epsilon(\vec{q}, \omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}$$

$$\boxed{\omega_p^2 \equiv \frac{4\pi e^2 n_0}{m}}$$

Plasma-Frequenz

$$\Rightarrow \chi(\vec{q}, \omega) \approx \frac{n_0 q^2 R(q, \omega)^2}{m(\omega + i\eta)^2 - 4\pi e^2 n_0^2 R(q, \omega)^2}$$

$$= \frac{n_0 q^2 R(q, \omega)}{2m\omega_p} \left[\frac{1}{\omega + i\eta - \omega_p R(q, \omega)} - \frac{1}{\omega + i\eta + \omega_p R(q, \omega)} \right]$$

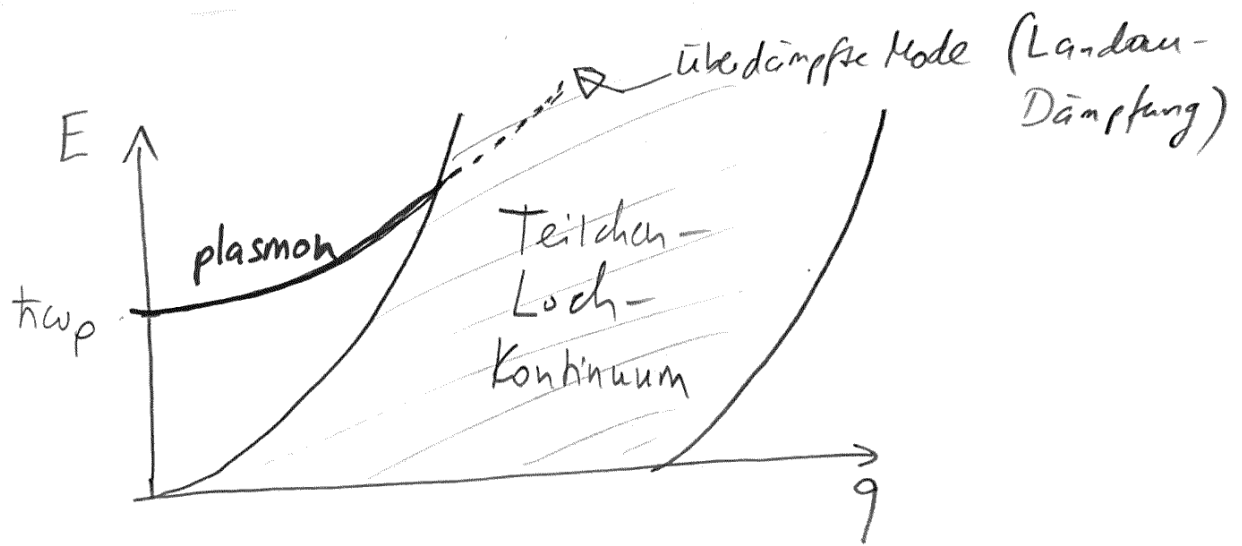
mit $R(q, \omega)^2 \equiv \left(1 + \frac{3v_F^2 q^2}{5\omega^2} \right)$.

$$\Rightarrow \text{Im} [\chi(\vec{q}, \omega)] \approx \frac{\pi n_0 q^2 R(q, \omega)}{\omega_p} \left[\delta(\omega - \omega_p R(q, \omega_p)) - \delta(\omega + \omega_p R(q, \omega_p)) \right]$$

$\Rightarrow$ Anregungsmoden

$$\boxed{\omega(\vec{q}) = \omega_p R(q, \omega_p) = \omega_p \left[1 + \frac{3v_F^2 q^2}{10\omega_p^2} + \dots \right]}$$

Plasma-Dispersion



ω_p = Plasmafrequenz

$$\omega_p = \sqrt{\frac{4\pi e^2 n_0}{m}}$$

typische Werte in Metallen:

	$\omega_p^{(exp)}$ [eV]	$\omega_p^{(theo)}$ [eV]
Li	7.1	8.5
Na	5.9	6.2
K	3.7	4.6
Mg	10.6	—
Al	15.3	—

m = freie Elektronenmasse,

n_0 aus τ_s

Klassisches Bild für Plasmonen:

Schwingung des Elektronengases gegen die positiv geladenen Ionen



Verschiebung um $\vec{r} \Rightarrow$ Polarisation $\vec{P} = -n_0 e \vec{r}$

$\Rightarrow \vec{E}$ -Feld $\vec{E} = -4\pi \vec{P} \Rightarrow$ Rückstellkraft

$$m \frac{d^2}{dt^2} \vec{r} = -e \vec{E} = -4\pi e^2 n_0 \vec{r}$$

$\Rightarrow$ harmonische Schwingung, $\omega_p^2 = \frac{4\pi e^2 n_0}{m}$

5.2.4 Abschirmung

Thomas-Fermi-Abschirmung

Analysiere Potential V , das Elektronen im statischen Feld ($\omega \rightarrow 0$) spüren. Benutze wieder Taylor-Entwicklung für kleine $\vec{q}$:

$$\chi_0(\vec{q}, 0) = -\frac{1}{\Omega} \sum_{\vec{k}} \delta(\epsilon_{\vec{k}} - \epsilon_F) = -\frac{1}{\pi^2} \frac{k_F^2}{\hbar v_F} = -\frac{3n_0}{2\epsilon_F}$$

$$\Rightarrow \epsilon(\vec{q}, 0) = 1 + \frac{k_{TF}^2}{q^2}$$

mit dem Thomas-Fermi-Wellenvektor $k_{TF}^2 = \frac{6\pi e^2 n_0}{\epsilon_F}$.

$\Rightarrow$ betrachte eine Punktladung mit $V_a(r) = \frac{e^2}{r}$ bzw.

äquivalent $V_a(q) = \frac{4\pi e^2}{q^2}$:

$$\boxed{V(q) = \frac{V_a(q)}{\epsilon(q, 0)} = \frac{4\pi e^2}{q^2 + k_{TF}^2}}$$

Realraum: $\boxed{V(r) = \frac{e^2}{r} e^{-k_{TF} \cdot r}}$

$\rightarrow$ Abschirmung führt zu Yukawa-Potential mit exponentiellem Abfall.

typische Metalle: k_{TF} vergleichbar mit k_F .

$$\rightarrow \frac{1}{k_{TF}} = \text{Abschirmlänge} \sim 5 \text{ \AA}$$

$\rightarrow \vec{E}$ -Felder können nicht in Metalle eindringen
sondern werden auf einer Länge $\frac{1}{k_{TF}}$ abgeschirmt.

$\rightarrow$ Annahmen der Elektrostatik für Metalle.

Friedel-Oszillationen:

Für freie Elektronen kann die statische dielektrische Funktion exakt ausgewertet werden. In $D=3$:

$$\epsilon(\vec{q}, 0) = 1 + \frac{4e^2 m k_F}{\pi q^2} \left\{ \frac{1}{2} + \frac{4k_F^2 - q^2}{8k_F q} \ln \left| \frac{2k_F + q}{2k_F - q} \right| \right\}$$

$\Rightarrow$ wenig Variation für $q \ll k_F$. Bei $q = \pm 2k_F$ gibt es jedoch logarithmische Singularität.

$\Rightarrow$ Konsequenz der Fermifläche im k -Raum.

Betrachte die induzierte Ladung, die durch Punktladung am Ursprung verursacht wird.

$$e n_a(r) = e n_{a0} \delta(\vec{r})$$

$$\Rightarrow n_a(\vec{q}) = n_{a0}$$

$$\delta n_a(\vec{r}) = \int \frac{d^3 q}{(2\pi)^3} \left[\frac{1}{\epsilon(q)} - 1 \right] n_a(\vec{q}) e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} \quad (*)$$

$$= -\frac{1}{r} \int_0^\infty g(q) n_a(\vec{q}) \sin(qr) dq$$

mit $g(q) \equiv \frac{q}{2\pi^2} \frac{\epsilon(q) - 1}{\epsilon(q)}$

$g(q) \rightarrow 0$ sowohl für $q \rightarrow 0$ als auch für $q \rightarrow \infty$.

Zweifache partielle Integration liefert

$$\delta n(\vec{r}) = \frac{n_{a0}}{r^3} \int_0^\infty g''(q) \sin(qr) dq$$

und $\left. \begin{aligned} g'(q) &\approx A \ln|q - 2k_F| \\ g''(q) &\approx \frac{A}{q - 2k_F} \end{aligned} \right\} \begin{array}{l} \text{dominante Beiträge} \\ \text{für } q \approx 2k_F \end{array}$

(*) Poisson-Gleichung:

$$\begin{aligned} e \delta n(\vec{q}) &= \frac{q^2}{4\pi e^2} V_{\delta n}(\vec{q}) = \chi_0(\vec{q}, 0) V(\vec{q}) \\ &= \chi_0(\vec{q}, 0) \frac{V_q(\vec{q})}{\epsilon(\vec{q})} = \frac{1 - \epsilon(\vec{q}, 0)}{\epsilon(\vec{q}, 0)} n_a(\vec{q}, 0) \end{aligned}$$

$\Rightarrow$ für $k_F r \gg 1$ gilt

$$\delta n(r) \approx \frac{A n_{a0}}{r^3} \int_{2k_F - \Lambda}^{2k_F + \Lambda} dq \frac{\sin[(q - 2k_F)r] \cos(2k_F r) + \cos[(q - 2k_F)r] \sin(2k_F r)}{q - 2k_F}$$

$$\rightarrow \pi A n_{a0} \frac{\cos(2k_F r)}{r^3}$$

mit Cutoff $\Lambda \rightarrow \infty$.

Die induzierte Ladung zeigt Friedel-Oszillationen.

Was ist die Gesamtladung, die um die Punktladung angesammelt wird?

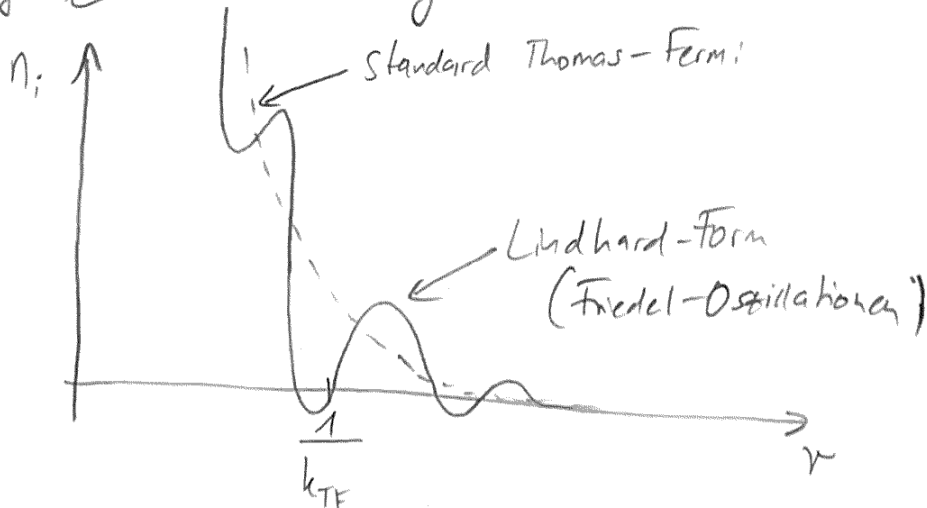
$$\delta Q = e \delta n = e \int d^3r \delta n(\vec{r}) = \lim_{q \rightarrow 0} \left[\frac{1}{\epsilon(\vec{q})} - 1 \right] n_a(\vec{q}) = -e n_{a0}$$

$$\uparrow$$

$$\lim_{q \rightarrow 0} \frac{1}{\epsilon(\vec{q})} = 0$$

$\rightarrow$ exakt die umgekehrte Ladung

$\rightarrow$ perfekte Abschirmung



Dimensionsabhängigkeit der dielektrischen Funktion

Bisher: Parabolisches Band in 3D.

→ man kann die analoge Rechnung auch in 1D und 2D durchführen.

Resultat:

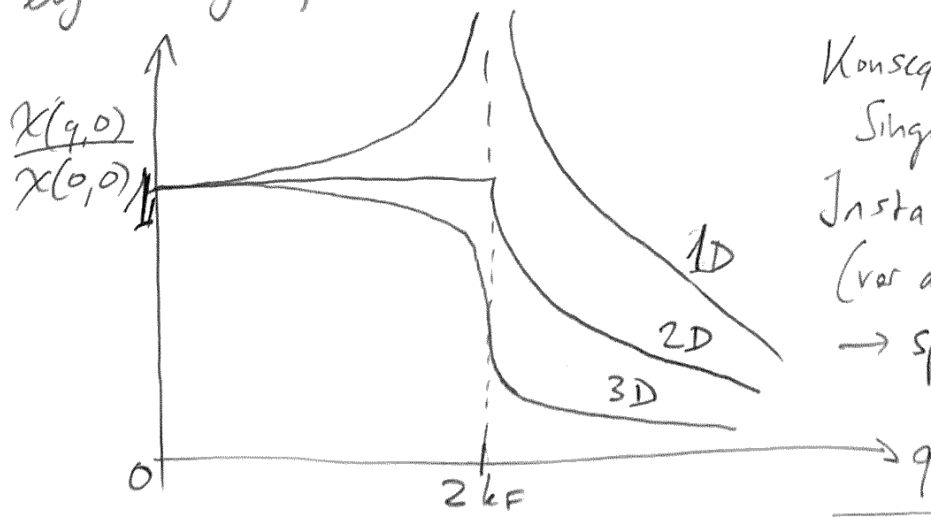
$$\chi_0(\vec{q}, \omega=0) = \begin{cases} -\frac{1}{2\pi q} \ln \left| \frac{s+2}{s-2} \right| & 1D \\ -\frac{1}{2\pi} \left[1 - \left(1 - \frac{4}{s^2} \right)^{1/2} \Theta(s-2) \right] & 2D \\ -\frac{k_F}{2\pi^2} \left[1 - \frac{s}{4} \left(1 - \frac{4}{s^2} \right) \ln \left| \frac{s+2}{s-2} \right| \right] & 3D \end{cases}$$

$$s \equiv \frac{q}{k_F}$$

→ Singularität bei $q = 2k_F$ in allen Dimensionen.

→ Abschwächung der Singularität mit Zunahme der Dimension

1D: log-Divergenz, 2D: Kink, 3D: Divergenz der Ableitung



Konsequenz der Singularität:

Instabilität des Metalls (vor allem in 1D)

→ später

5.3 Gitterschwingungen - Phononen

Realität: Ionengitter nicht statisch, sondern es gibt Gitterschwingungen. $\rightarrow$ Phononen (quantisierte Gitterschwingungen) und Elektron-Phonon-Wechselwirkung.

Wichtig: Die Elektron-Phonon-Wechselwirkung (auch Elektron-Phonon-Streuung genannt) verändert elektronische Eigenschaften des Festkörpers, zum Beispiel dessen elektrische Leitfähigkeit. Wir wissen mittlerweile, dass Bloch-Elektronen in einem völlig statischen Gitter (Ionenmasse $\rightarrow$ unendlich) verlustfrei den Strom leiten können (perfektes Metall). Grund: Quantenmechanik der elektronischen Wellenfunktionen. Wenn wir jedoch vom statischen Gitter abweichen, sorgt dieselbe Quantenmechanik dafür, dass selbst bei $T=0$ Nullpunktsschwingungen des Gitters auftreten und zu einem endlichen Widerstand führen.

Weitere wichtige Effekte der Elektron-Phonon-Kopplung:

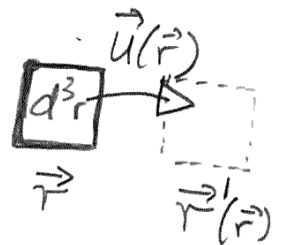
- Peierls - Instabilität (Ladungsdichtewelle)
- Supraleitung

Hier: Betrachtung von Phononen in vereinfachtem Kontinuumsmodell: Deformation eines elastischen Mediums. Beschränkung auf mono-atomare Einheitszellen und Vernachlässigung der internen Struktur der Einheitszelle. (Verallgemeinerung ist nicht schwierig, macht aber die Notation umständlicher.)

5.3.1 Schwingungen eines isotropen Mediums

Volumenelement d^3r wird von $\vec{r}$ nach $\vec{r}'(\vec{r})$ verschoben.

→ Verschiebungsfeld $\vec{u}(\vec{r}) = \vec{r}'(\vec{r}) - \vec{r}$
(i.A. auch zeitabhängig)



→ elastische Energie

$$E_{el} = \frac{\lambda}{2} \int d^3r \left(\vec{\nabla} \cdot \vec{u}(\vec{r}, t) \right)^2$$

$\lambda \equiv$ Elastizitätsmodul.

Wir vernachlässigen transversale Verschiebungen ("Scherungen"), die später für die Elektron-Phonon-Kopplung keine Rolle spielen.

Elastische Energie führt zu Rückstellkraft
bei Auslenkung vom Gleichgewicht
(vgl. Hooke'sches Gesetz für Feder,
Rückstellkraft eines harmonischen Oszillators).

→ kinetische Energie

$$E_{\text{kin}} = \frac{\rho_0}{2} \int d^3r \left(\frac{\partial u(\vec{r}, t)}{\partial t} \right)^2$$

$\rho_0 \equiv M_i n_i$ = Massendichte mit Ionenmasse M_i
und Iondichte n_i .

→ Lagrangefunktional $\mathcal{L}[u] = E_{\text{kin}} - E_{\text{el}}$

→ Euler-Lagrangegleichungen:

$$\boxed{\frac{1}{c_s^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \vec{u}(\vec{r}, t) - \vec{\nabla} \cdot (\vec{\nabla} \cdot \vec{u}(\vec{r}, t)) = 0}$$

→ Wellengleichung mit Schallgeschwindigkeit c_s

$$c_s^2 = \frac{\lambda}{\rho_0}$$

Das resultierende Verschiebungsfeld kann in Normal-
moden entwickelt werden;

Polarisationsvektor, normiert

$$\vec{u}(\vec{r}, t) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\vec{k}} \hat{e}_{\vec{k}} (q_{\vec{k}}(t) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} + q_{\vec{k}}^*(t) e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}})$$

mit $\frac{d^2}{dt^2} q_{\vec{k}} + \omega_{\vec{k}}^2 q_{\vec{k}} = 0$

und Frequenz $\omega_{\vec{k}} = c_s |\vec{k}| = c_s k$.

→ longitudinale Wellen $\vec{\nabla} \times \vec{u} = 0$, $\hat{e}_{\vec{k}} \parallel \vec{k}$.

→ Gesamtenergie ausgedrückt in Normalmoden:

$$E = \sum_{\vec{k}} \rho_0 \omega_{\vec{k}}^2 [q_{\vec{k}}(t) q_{\vec{k}}^*(t) + q_{\vec{k}}^*(t) q_{\vec{k}}(t)].$$

Übergang von Lagrange- zu Hamilton-Formalismus:

$$Q_{\vec{k}} := \sqrt{\rho_0} (q_{\vec{k}} + q_{\vec{k}}^*)$$

$$P_{\vec{k}} := \frac{d}{dt} Q_{\vec{k}} = -i\omega_{\vec{k}} \sqrt{\rho_0} (q_{\vec{k}} - q_{\vec{k}}^*)$$

$$E = \frac{1}{2} \sum_{\vec{k}} (P_{\vec{k}}^2 + \omega_{\vec{k}}^2 Q_{\vec{k}}^2)$$

Jetzt werden wir dieses Problem quantisieren.

Kanonische Quantisierung:

$$Q_{\vec{k}} \rightarrow \hat{Q}_{\vec{k}}$$

$$P_{\vec{k}} \rightarrow \hat{P}_{\vec{k}}$$

$$[\hat{Q}_{\vec{k}}, \hat{P}_{\vec{k}'}] = i\hbar \delta_{\vec{k}, \vec{k}'}$$

Definiere Vernichter und Erzeuger:

$$\begin{aligned}\hat{b}_{\vec{k}} &= \frac{1}{\sqrt{2\hbar\omega_{\vec{k}}}} (\omega_{\vec{k}} \hat{Q}_{\vec{k}} + i \hat{P}_{\vec{k}}) \\ \hat{b}_{\vec{k}}^+ &= \frac{1}{\sqrt{2\hbar\omega_{\vec{k}}}} (\omega_{\vec{k}} \hat{Q}_{\vec{k}} - i \hat{P}_{\vec{k}})\end{aligned}$$

$$[\hat{b}_{\vec{k}}, \hat{b}_{\vec{k}'}^+] = \delta_{\vec{k}, \vec{k}'}$$

$$[\hat{b}_{\vec{k}}, \hat{b}_{\vec{k}'}] = 0 = [\hat{b}_{\vec{k}}^+, \hat{b}_{\vec{k}'}^+]$$

Interpretation: Diese Operatoren erzeugen und vernichten Quasiteilchen, die einer Bose-Einstein-Statistik gehorchen. Nach dem Korrespondenzprinzip ist der QM-Hamiltonian zur klassischen Energie E gegeben durch

$$\hat{H} = \sum_{\vec{k}} \hbar\omega_{\vec{k}} \left(\hat{b}_{\vec{k}}^+ \hat{b}_{\vec{k}} + \frac{1}{2} \right)$$

→ Kollektion unabhängiger Bosonen (Phononen)
mit wohldefinierter Energie-Impuls-Relation
(Dispersion) $\omega_{\vec{k}} = c_s |\vec{k}|$.

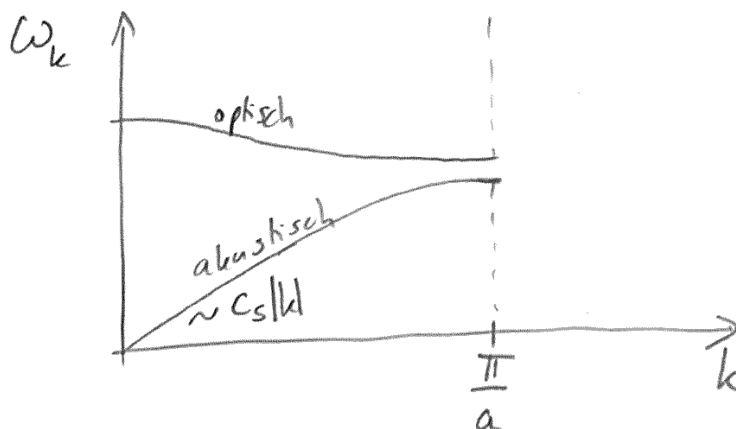
Das quantisierte Verschiebungsfeld ist dann

$$\hat{u}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\vec{k}} \hat{e}_{\vec{k}} \sqrt{\frac{\hbar}{2s_0\omega_{\vec{k}}}} \left[b_{\vec{k}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} + b_{\vec{k}}^\dagger e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} \right]$$

Die Kontinuumsapproximation, die hier verwendet wurde,
ist gültig für Wellenlängen $\lambda = \frac{2\pi}{k} \ll a =$
Gitterkonstante.

Realer Kristall (z.B. di-atomare Kette):

akustische + optische Phononen.



Maximale Phononfrequenz in einem Kristall: Debye-Frequenz,
 ω_D ; zugehörige Debye-Temperatur $\Theta_D = \hbar \omega_D / k_B$

5.3.2 Phononen in Metallen

In Metallen ist die Situation komplizierter, weil das Gitter durch metallische ~~ist~~ durch kovalente chemische Bindungen zusammengehalten wird.

Zuerst vernachlässigen wir den "Klebstoff-Effekt" der Elektronen und behandeln den ionischen Hintergrund als Ionengas. Ähnlich wie beim Elektronengas ($\rightarrow$ 5.2.3) gibt es eine Plasmaschwingung mit

$$\omega_p^2 = \frac{4\pi n_i (z_i e)^2}{M_i},$$

was wir durch $n_0 \rightarrow n_i = \frac{n_0}{z_i}$ die Dichte der Ionen mit Ladung z_i , $e \rightarrow z_i e$, $m \rightarrow M$ (atomare Masse) erhalten.

- $\rightarrow$ Anregungsenergie dieser Schwingung geht nicht gegen Null für $k \rightarrow 0$. !?
- $\rightarrow$ Hintergrundladung im Metall kann (bisher) nicht als elastisches Medium beschrieben werden, wo wir eine akustische Schwingung mit $\omega_k \propto |k|$ erwarten.

Was fehlt?

→ wir haben das Feedback der Elektronen vernachlässigt

→ $\Omega_p > 0$ ist Konsequenz der langreichweitigen
Coulomb-Wechselwirkung

→ Elektronen schirmen diese jedoch ab

→ Renormierung: $\omega_E^2 = \frac{\Omega_p^2}{\epsilon(\vec{k}, 0)} = \frac{k^2 \Omega_p^2}{k^2 + k_{TF}^2} \approx c_s^2 k^2$

durch Renormierung des Coulombpotentials um
einen Faktor $\frac{1}{\epsilon(\vec{k}, \omega)}$

→ lineare Dispersion mit

$$c_s^2 \underset{k \approx 0}{\approx} \frac{\Omega_p^2}{k_{TF}^2} = \frac{Z m \omega_p^2}{M_i k_{TF}^2} = \frac{1}{3} Z \frac{m}{M_i} v_F^2$$

Vergleich der Energieskalen:

$$\frac{\Theta_D}{T_F} \sim \frac{c_s}{v_F} = \sqrt{\frac{1}{3} Z \frac{m}{M_i}} \ll 1$$

$\uparrow$ $k_D \approx k_F$ $k_B T_F = \epsilon_F$

$\uparrow$ Schallgeschwindigkeit
Fermigeschwindigkeit

Kohn-Anomalie

Da Phononafrequenzen $\ll$ elektronische Plasmefrequenz,
gilt die Näherung

$$\omega_{\vec{k}}^2 = \frac{\Omega_p^2}{\epsilon(\vec{k}, 0)}$$

auch für größere Wellenvektoren.

Mit der Lindhard-Form für $\epsilon(\vec{k}, 0)$ findet
man dann, dass die Phononafrequenz $\omega_{\vec{k}}$
bei $|\vec{k}| = 2k_F$ singular wird:

$$\left. \frac{\partial \omega_{\vec{k}}}{\partial \vec{k}} \right|_{|\vec{k}| \rightarrow 2k_F} \rightarrow \infty \quad \text{"Kohn-Anomalie"}$$

→ Konsequenz der Elektron-Phonon-Wechselwirkung

5.3.3 Peierls - Instabilität in $D=1$

Betrachte 1D Jellium-Modell mit Ionen als elastischem Hintergrund. Wir vernachlässigen e-e-WW und die kinetische Energie der Ionen.

$$H = H_{\text{isol}} + H_{\text{int}}$$

$$H_{\text{isol}} = \sum_{\vec{k}, s} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} c_{\vec{k}s}^\dagger c_{\vec{k}s} + \frac{1}{2} \int dx \left(\frac{du}{dx}(x) \right)^2$$

$$H_{\text{int}} = -n_0 \sum_s \int dx dx' V(x-x') \frac{d}{dx} u(x) \hat{\psi}_s^\dagger(x) \hat{\psi}_s(x').$$

Im Allgemeinen beschreibt $(\vec{\nabla} \cdot \vec{u})^*$ Dichtemodulationen, so dass H_{int} die Kopplung der Elektronen an Ladungsdichtefluktuationen des Ionenhintergrunds beschreibt, vermittelt durch die Coulomb-WW $V(x-x')$.

Für N Elektronen in einem System der Länge L mit Dichte $n_0 = \frac{N}{L}$ und homogener Ladungsverteilung haben wir

$$N = \sum_s \frac{L}{2\pi} \int_{-k_F}^{k_F} dk \, 1 = 2 \frac{L}{2\pi} 2k_F$$

$$\Rightarrow \boxed{k_F = \frac{\pi}{2} n_0}$$

* $\vec{\nabla} \cdot \vec{u} \neq 0$ gilt nur für longitudinale Moden, transversale Moden haben per Definition $\vec{\nabla} \cdot \vec{u} = 0$.

Störungstheoretischer Zugang — Instabilität

Was passiert, wenn $u(x) \neq \text{const.}$ ist?

Schreibe

$$H_{\text{isol}} = \sum_{k,s} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} c_k^+ c_{ks} + \frac{\Omega \rho_0}{2} \sum_q \omega_q^2 u_q u_{-q}$$

$$H_{\text{int}} = \frac{i}{2} \sum_{kqs} q \left[\tilde{V}_{-q} u_q c_{k+q,s}^+ c_{ks} - \tilde{V}_q u_{-q} c_{ks}^+ c_{k+q,s} \right]$$

wobei wir $\lambda q^2 = \rho_0 \omega_q^2$ benutzt haben.

Außerdem:

$$u(x) = \frac{1}{\sqrt{L}} \sum_q u_q e^{iqx}$$

$$V(x) = \frac{1}{\sqrt{L}} \sum_q \tilde{V}_q e^{iqx}$$

mit $\tilde{V}_q = \frac{4\pi e^2}{q^2 \epsilon(q,0)} \approx \text{const} \rightarrow \text{kurzreichweitiges Potential.}$

Rayleigh - Schrödinger - Störungstheorie:

$$\Delta E^{(2)} = \sum_{kqs} \frac{q^2 |\tilde{V}_q|^2}{4} u_q u_{-q} \sum_n \frac{|\langle \psi_0 | c_{ks}^+ c_{k+q,s}^{h.v.} | n \rangle|^2}{E_0 - E_n}$$

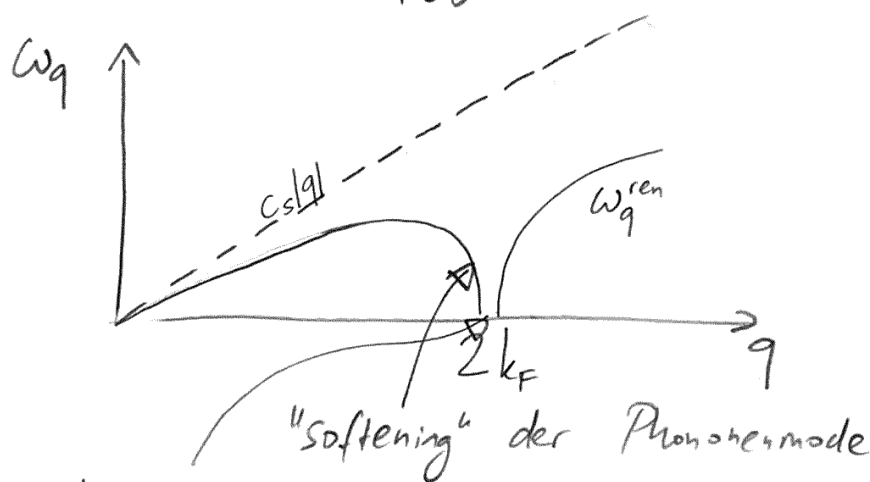
$$= \sum_q \frac{q^2 |\tilde{V}_q|^2}{4} u_q u_{-q} \sum_k \frac{n_{k+q} - n_k}{\epsilon_{k+q} - \epsilon_k}$$

$$= \frac{\rho}{4} \sum_q |\tilde{V}_q|^2 q^2 \chi_0(q,0) u_q u_{-q}$$

Die virtuellen Zustände $|n\rangle$ sind hier Teilchen-Loch-Anregungen über dem Fermisee.

Dieser Term beschreibt eine Korrektur zur elastischen Energie in Hisol und entspricht einer veränderten elastischen Konstanten λ und damit der Phononenfrequenz $\omega_q^2 = \frac{\lambda}{\rho_0} q^2 = c_s^2 q^2$:

$$(\omega_q^{\text{ren}})^2 \approx \omega_q^2 + \frac{|\tilde{V}_q|^2 q^2}{4\rho_0} \chi_0(q, 0) = \omega_q^2 - \frac{|\tilde{V}_q|^2 q}{8\pi\rho_0} \ln \left| \frac{q+2k_F}{q-2k_F} \right|.$$



bei $q=2k_F$ bricht die Störungstheorie zusammen
 "Bose-Einstein-Kondensation" der Phononen, die
 zu einer makroskopischen Deformation des
 Gitters führt.

Peierls - Instabilität bei $Q = 2k_F$

Wir ersetzen die Störungstheorie durch einen Ansatz mit periodischer Dichtemodulation (kohärenter Zustand der Phononen):

$$U(x) = U_0 \cos(Qx)$$

mit $Q = 2k_F$ und $U_0 = \text{Variationsparameter}$

$\Rightarrow U_0$ muss erst noch bestimmt werden.

Ziel: zeigen, dass eine solche Modulation die Gesamtenergie des Systems verringert.

Energiedispersion für $0 \leq k \leq Q$ ist bestimmt durch (vgl. Bloch-Elektronen im periodischen Potential)

$$\det \begin{bmatrix} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - E & \Delta \\ \Delta^* & \frac{\hbar^2 (k-Q)^2}{2m} - E \end{bmatrix} = 0,$$

$$\Delta \equiv -i Q U_0 n_0 \tilde{V}_Q$$

$$\tilde{V}_Q = \int dx e^{i Q x} V(x)$$

Aus $\det[\dots] = 0$ folgt

$$E_k^\pm = \frac{\hbar^2}{4m} \left[(k-Q)^2 + k^2 \pm \sqrt{[(k-Q)^2 - k^2]^2 + 16 m^2 |\Delta|^2 / \hbar^4} \right]$$

Gesamtenergie:

$$E_{\text{tot}}[u_0] = 2 \sum_{0 \leq k \leq Q} E_k^- + \frac{1}{4} L Q^2 u_0^2$$



alle Zustände in E_k^- besetzt,
alle Zustände in E_k^+ unbesetzt.

Bestimmung von u_0 durch Minimierung von $E_{\text{tot}}[u_0]$:

$$0 = \frac{1}{L} \frac{dE_{\text{tot}}}{du_0}$$

$$= -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{32 Q^2 m^2 n_0^2 \tilde{V}_Q^2}{\hbar^4} u_0 \int_0^Q \frac{dk}{2\pi} \frac{1}{\sqrt{[(k-Q)^2 - k^2]^2 + 16 m^2 Q^2 n_0^2 \tilde{V}_Q^2 u_0^2 / \hbar^4}} + \frac{1}{2} Q^2 u_0$$

$$Q = 2k_F$$

$$= -u_0 \frac{4 Q m n_0^2 \tilde{V}_Q^2}{\hbar^2 \pi} \int_{-k_F}^{k_F} dq \frac{1}{\sqrt{q^2 + 4 m^2 n_0^2 \tilde{V}_Q^2 u_0^2 / \hbar^4}} + \frac{1}{2} Q^2 u_0$$

$$= -u_0 \frac{8 Q m n_0^2 \tilde{V}_Q^2}{\hbar^2 \pi} \operatorname{arsinh} \left(\frac{\hbar^2 k_F}{2 m n_0 \tilde{V}_Q u_0} \right) + \frac{1}{2} Q^2 u_0$$

Benutze $\operatorname{arsinh}(x) \approx \ln(2x)$ für $x \gg 1$ und löse nach u_0 :

$$\boxed{u_0 = \frac{\hbar^2 k_F}{m n_0 \tilde{V}_Q} \exp \left[-\frac{\hbar^2 k_F \pi}{8 m n_0^2 \tilde{V}_Q^2} \right] = \frac{2}{k_F} \frac{E_F}{n_0 \tilde{V}_Q} e^{-\frac{1}{N(0)g}}}$$

Mit $E_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m}$, $N(0) = \frac{2m}{\pi \hbar^2 k_F} = \text{Zustandsdichte bei } E_F$

Und Kopplungskonstante $\boxed{g = 4n_0^2 \tilde{V}_Q / \lambda}$.

↑
photon-induzierte effektive
Elektron-Elektron-Wechselwirkung.

→ g ist stärker, wenn λ kleiner wird.
("Medium ist leichter deformierbar")

→ U_0 hängt wie $\sim \exp\left(-\frac{1}{N(0)g}\right)$ von
Zustandsdichte und g ab.

WICHTIG: $e^{-1/x}$ ist nicht analytisch bei $x=0$

⇒ Taylorreihe wäre $T[e^{-1/x}] \equiv 0 \neq e^{-1/x}$ □
0

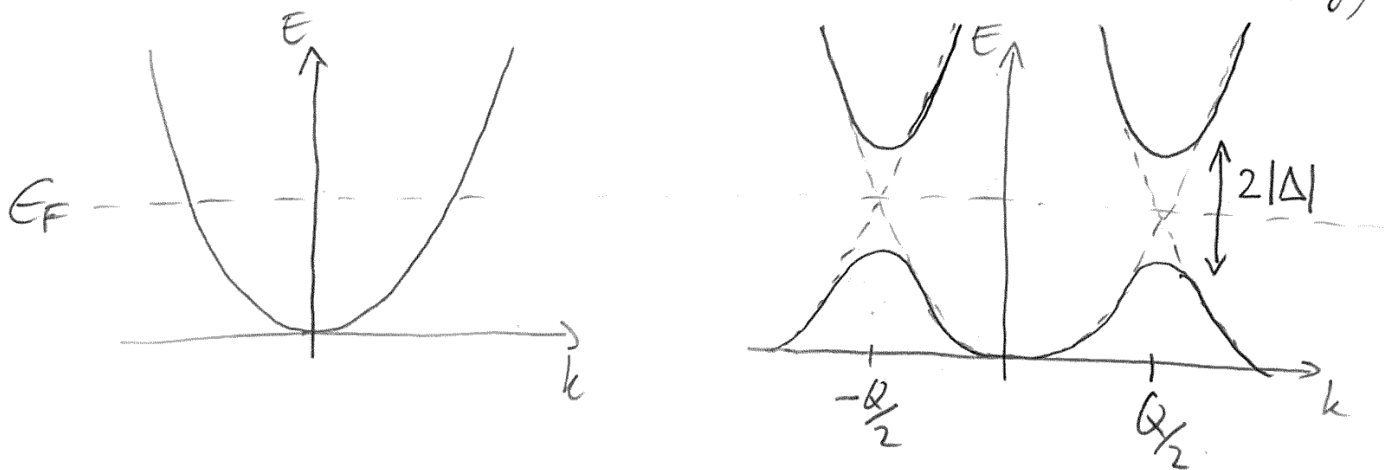
⇒ dieses Resultat ist nicht störungstheoretisch
berechenbar, da Störungstheorie auf einer
Art Taylorentwicklung beruht.

⇒ stattdessen braucht man eine "selbstkonsistente"
Rechnung: die Gesamtenergie hängt von U_0 ab, das
wiederum so gewählt werden muss, dass die Gesamt-
energie minimal wird: **Variationsprinzip!**

Die spontane Formation einer Ladungsdichtewelle
 ("charge-density wave", CDW) mit $Q = 2k_F$
 durch Elektron-Phonon-Wechselwirkung bezeichnet
 man als Peierls-Instabilität.

Physikalisch: Die Kosten der Gitterverzerrung (elastische
 Energie steigt) werden aufgewogen durch Absenkung
 der elektronischen kinetischen Bandenergie mit

Energiedifferenz $\Delta E = E_{k_F}^+ - E_{k_F}^- = 2|\Delta| = 8 \epsilon_F \exp\left(-\frac{1}{N(0)g}\right)$



Metall $\rightarrow$ Isolator

Die Peierls-Instabilität wird in quasi-eindimensionalen
 Materialien (z.B. organische Leiter, "TTF-TCNQ") beobachtet.

5.3.4 Dynamik von Phononen und dielektrische Funktion

Wir haben gesehen, dass ein externes Potential V_a durch Polarisierung der Elektronen renormiert wird.

→ Welchen Einfluss haben Phononen auf V_a ?

Allgemein gilt: $\epsilon V_{\text{ren}} = V_a$ (*)

↑
volle dielektrische Funktion

Strategie, um V_{ren} und ϵ zu bestimmen:

Definiere die "nackte" (unrenormierte) elektronische dielektrische Funktion ϵ^{el} und ionische ϵ^{ion} .

① Wenn V_{ion} zu V_a addiert wird, ist die verbleibende Abschirmung nur durch Elektronen:

$$\epsilon^{\text{el}} V_{\text{ren}} = V_a + V_{\text{ion}}$$

② Vice versa:

$$\epsilon^{\text{ion}} V_{\text{ren}} = V_a + V_{\text{el}}$$

③ $V_{\text{ren}} = V_a + V_{\text{el}} + V_{\text{ion}}$

Alles zusammen ergibt $\textcircled{1} + \textcircled{2} - \textcircled{*}$:

$$(\epsilon^{el} + \epsilon^{ion} - \epsilon) V_{ren} = V_a + V_{el} + V_{ion}$$

$$\textcircled{3} \Rightarrow \boxed{\epsilon = \epsilon^{el} + \epsilon^{ion} - 1} \quad \textcircled{**}$$

Alternativer Ausdruck für $V_{ren} \leftrightarrow V_a$ mit Ansatz

$$V_{ren} = \frac{1}{\epsilon} V_a = \frac{1}{\epsilon_{eff}^{ion}} \frac{1}{\epsilon^{el}} V_a \quad \textcircled{***}$$

$\Rightarrow$ Das Potential $\frac{V_a}{\epsilon^{el}}$ das von rein elektronischer Abschirmung kommt, wird zusätzlich durch eine effektive ionische dielektrische Funktion abgeschirmt, die Elektron-Phonon-WW enthält.

Mit $\textcircled{**}$ und $\textcircled{***}$ erhalten wir

$$\epsilon_{eff}^{ion} = 1 + \frac{1}{\epsilon^{el}} (\epsilon^{ion} - 1)$$

bzw. (S. 5-2.1, RPA)

$$\chi_{eff}^{ion} = \frac{\chi_0^{ion}}{\epsilon^{el}}$$

Für $k \rightarrow 0$ wissen wir:

$$\epsilon_{ion} = 1 - \frac{\rho_p^2}{\omega^2}$$

$$\epsilon_{el} = 1 + \frac{k_{TF}^2}{k^2}$$

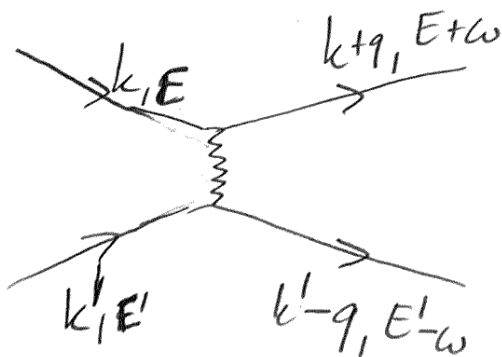
$$\Rightarrow \epsilon = 1 + \frac{k_{TF}^2}{k^2} - \frac{\rho_p^2}{\omega^2} = \left(1 + \frac{k_{TF}^2}{k^2}\right) \left(1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}\right)$$

$\Rightarrow$ Die zeitunabhängige Coulomb-WW

$$V_a = \frac{4\pi e^2}{q^2}$$

zwischen Elektronen wird in Metallen ersetzt durch

$$V_{ren}(\vec{q}, \omega) = \frac{4\pi e^2}{q^2 \epsilon(\vec{q}, \omega)} = \frac{4\pi e^2}{k_{TF}^2 + q^2} \left(\frac{\omega^2}{\omega^2 - \omega_q^2} \right)$$



Streuung zweier Elektronen
durch Austausch eines
Phonons mit ω_q

$\Rightarrow$ irrelevant für $\omega \gg \omega_D$

$\Rightarrow$ wichtig für $\omega \lesssim \omega_D$

$\rightarrow$ attraktive e-e-Wechselwirkung durch Austausch von Phononen

$\rightarrow$ wichtig für konventionelle Supraleitung