

Theoretische Festkörperphysik II

Stefan Blügel und Phivos Mavropoulos



Fachgruppe Physik, RWTH-Aachen

D-52056 Aachen

and

Institut für Festkörperforschung, Forschungszentrum Jülich

D-52425 Jülich



WS 2005/2006

Skript¹: Lars Wischmeier and Stefan Blügel

27. Juni 2007

¹Überarbeitetes Skript, mit freundlicher Genehmigung von em. Prof. Dr. P.H. Dederichs, IFF, Forschungszentrum Jülich

Inhaltsverzeichnis

Literatur	7
I Bandstrukturen von Festkörpern	8
1 Unabhängige und freie Elektronen	9
1.1 Freie Elektronen	11
1.2 Fermi-Dirac Verteilung	17
1.3 Berechnung thermodynamischer Größen ($\mu(T)$, $E(T)$, $c_V(T)$)	19
2 Grundlagen und Bändertheorie	23
2.1 Blochtheorem	23
2.2 Gruppengeschwindigkeit und Zustandsdichte	27
2.3 Symmetrien der Bandstruktur	30
2.4 Bandstruktur in einer Dimension	32
3 Fast freie und stark gebundene Elektronen	37
3.1 Stark gebundene Elektronen (“tight binding“)	37
3.2 Fast freie Elektronen	41
4 Verfahren zur Berechnung von Bandstrukturen	48
4.1 Pseudopotentiale	48
4.2 Hybridmethode	52
4.3 Exkurs: Partialwellen	54
4.4 Das APW-Verfahren (augumentend plane waves)	55
4.5 Linearisiertes APW-Verfahren (LAPW)	57
5 Bandstrukturen von Metallen und Halbleitern	59
5.1 Metalle, Halbleiter, Isolatoren	59
5.2 Bandstruktur einfacher Metalle	60
5.3 Bandstruktur von Halbleitern	66
5.4 Leitungskonzentration in Halbleitern	70
5.5 Bandstruktur von Übergangsmetallen	72

II	Elektron-Elektron Wechselwirkung	81
6	Austausch Wechselwirkung für delokalisierte Elektronen	82
6.1	Ableitung der Hartree- u. Hartree-Fock Gleichungen	82
6.2	Homogenes Elektronengas in Hartree-Fock Näherung	88
6.3	Homogenes Elektronengas mit Spinpolarisation	92
7	Lindhard'sche Dielektrizitätskonstante	95
7.1	Ableitung der Lindhard'schen Dielektrizitätskonstanten	95
7.2	Statische Abschirmung $\varepsilon(q, 0)$	100
7.3	Plasmonen	106
7.4	Elektron-Phonon Wechselwirkung	111
8	Grundzüge der Dichtefunktionaltheorie	118
8.1	Theorem von Hohenberg-Kohn-Levy	118
8.2	Thomas-Fermi Näherung als Beispiel	122
8.3	Kohn-Sham Gleichungen	126
8.4	Dichtefunktionaltheorie mit Spinpolarisation	127
8.5	Lokale Dichtenäherung	129
III	Transport-Theorie	132
9	Boltzmann-Gleichung	134
9.1	Elektronen im elektrischen und magnetischen Feld	134
9.1.1	Klassische Teilchen im homogenen elektrischen und magnetischen Feld	134
9.1.2	Blochelektronen im homogenen Feld	135
9.2	Ableitung der Boltzmann-Gleichung	138
9.3	Stoßinvarianten und Erhaltungssätze	141
10	Elektrische Leitfähigkeit	143
10.1	Linearisierte Boltzmann-Gleichung	143
10.2	Restwiderstand von Fremdatomen	147
10.3	Variationsverfahren für die lineare Boltzmann-Gleichung	150
10.4	Phononenwiderstand	152
10.5	Wärmeleitfähigkeit	155
IV	Magnetismus	160
11	Atomarer Magnetismus und magnetische Wechselwirkungen	161
11.1	Dia- und Paramagnetismus von Atomen und Ionen	161
11.2	Magnetsiche Austauschwechselwirkungen	161
11.3	Wasserstoffmolekül und Heisenberg-Operator	161

12 Bandmagnetismus	162
12.1 Stonermodell für Ferromagnete	163
12.2 Bandstrukturen von Ferromagneten (Fe, Co, Ni)	166
12.3 Spinsuszeptibilität von Paramagneten	170
12.4 Magnetische Fremdatome	174
13 Lokalisierter Magnetismus	177
13.1 Spinwellen in Ferromagneten	177
13.2 Anwendung der Spinwellentheorie	177
13.3 Hochtemperatur-Suszeptibilität	177
13.4 Mittlere Feldnäherung	177
13.5 Zusammenstellung einiger exakter Ergebnisse	177

Prelude

Ein wissenschaftliches Kernziel der Physik ist es die Struktur und Dynamik der Materie zu erforschen, aus der wir selbst hergestellt sind, die uns umgibt im Kleinen wie im Großen in unterschiedlicher Hierarchie an Komplexität. Die Forschung beinhaltet die Suche nach den elementaren Bausteinen, den fundamentalen Kräften und Symmetrien, die die Wechselwirkungen zwischen den Bausteinen der Materie bestimmen, den grundlegenden Eigenschaften und Freiheitsgraden, welche das physikalische Verhalten von Materie bestimmt. Diese Forschung beschäftigt sich mit den drei “Unendlichkeiten”: den elementaren Teilchen der Materie auf den ganz kleinen Skalen, Strukturen auf den astronomisch großen Skalen des Universums, und den komplexen Phänomenen verursacht durch das Wechselspiel von Zillionen von Atomen eines Festkörpers oder einer Flüssigkeit.

Die kondensierte Materie und Festkörperphysik nimmt sich den Herausforderungen des dritten “Unendlich” an, den unendlich vielen Teilchen. Zillionen von Elektronen und Atomkernen wechselwirken über die Coulombwechselwirkung und führen so zu einem unerschöpflichen Reichtum an kristallinen und kollektiven Phasen (Gitterschwingungen, Magnetismus, Supraleitfähigkeit) der Materie. Das Wechselspiel der Eigenschaften von Teilchen und Quasiteilchen mit kollektiven Anregungen führt zu einem reichen Spektrum an Phänomenen. Die Festkörperphysik liefert das grundlegende Verständnis komplexer Eigenschaften der Materie und Materialien die relevant sind für die Lebenswissenschaften, die Chemie, die Materialwissenschaften, die Informationswissenschaften und die Ingenieurwissenschaften. Typischerweise überstreicht die Festkörperphysik ein Spektrum von in etwa 6 Größenordnungen der Energie (0.01 meV bis 10 eV). Es ist klar, dass für Einteilchenanregungen und Vielteilchenanregungen, oder deren Wechselwirkungen auf sehr unterschiedlichen Energieskalen, sehr unterschiedliche theoretische und experimentelle Techniken, Methoden und Verfahren entwickelt und eingesetzt werden.

Daraus ergibt sich, dass es nicht *das* (Lehr)-Buch der Festkörperphysik gibt oder geben kann, sondern viele Bücher mit ganz unterschiedlichen Schwerpunkten. Ashcroft und Mermin empfehle ich, weil in vielen Fällen die Festkörperphysik sehr gut erklärt wird. Kittel’s Quantentheorie des Festkörpers bedient sich komplementär der mathematischen Sprache der Quantenmechanik. Ein Kompromiss liegt im Buch von Czycholl vor, das auch moderner aufgearbeitet wurde. – Entscheiden Sie selbst!

Dieses Manuskript baut auf einer Vorlesung von Herrn Prof. P.H. Dederichs, RWTH-Aachen, auf und wurde von Herrn Lars Wischmeier, Universität Osnabrück, und mir auf die folgende Form gebracht. Sie enthält noch viele Schreibfehler. Außerdem ist sie einem ständigen Wandel begriffen. Dadurch schleichen sich ständig neue kleine Fehler ein. Die Richtigkeit des Manuskripts kann deshalb nicht garantiert werden. Seien Sie beim Lesen sehr kritisch!

Aachen, im SS 2007

Stefan Blügel

Literatur

- 1) Ashcroft/Mermin
Solid State Physics
Holt, Rinehart, Wilson
ISBN 0-03-049346-3
- 2) C. Kittel
Quantum Theory of Solids
John Wiley & Sons
ISBN 0-471-62412-8
- 3) J.M. Ziman
Prinzipien der Festkörperphysik
Verlag Harri Deutsch: Zürich, Frankfurt a.M.
ISBN 3-87144148-1
- 4) T. Matsubara
The Structure and Properties of Matter
Springer series in Solid-State Sciences 28
Springer Verlag: Berlin, Heidelberg, New-York
ISBN 0-387-11098-4
- 5) O. Madelung
Introduction to Solid-State Theory
Springer series in Solid-State Sciences 2
Springer Verlag: Berlin, Heidelberg, New-York
ISBN 0-387-08516-5
- 6) J. Callaway
Quantum Theory of the Solid State
Student Edition
Academic Press: New-York, San-Francisco, London
ISBN 0-12-155256-x
- 7) G.Czycholl
Theoretische Festkörperphysik
Vieweg Verlag (www.vieweg.de)
ISBN 3-528-06952-x

Weiterführende Literatur

- 1) Assa Auerbach
Interacting Electrons and Quantum Magnetism
Springer-Verlag
ISBN 0-387-94286-6
- 2) Eduardo Fradkin
Field Theory Techniques in Condensed Matter Physics
Westview Press
ISBN 0-201-52253-5, 0-201-32859-3 pbk
- 3) Daniel Charles Mattis
The Theory of Magnetism Made Simple
World Scientific Publishing Company
ISBN 9812385797
- 4) Daniel Charles Mattis
The Theory of Magnetism
Springer Verlag
ISBN 0387106111
- 5) Robert M. White
Quantum Theory of Magnetism
Springer Verlag
ISBN 3540651160

Teil I

Bandstrukturen von Festkörpern

Kapitel 1

Unabhängige und freie Elektronen

Born-Oppenheimer Näherung (Adiabatische Näherung)

Die stationären Bewegungen von Elektronen und Atomkernen werden durch die Schrödingergleichung für die Wellenfunktionen $\Psi_E(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_M, \vec{R}^1, \dots, \vec{R}^N)$ zur Energie E beschrieben

$$H\Psi_E(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_M, \vec{R}^1, \dots, \vec{R}^N) = E\Psi_E(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_M, \vec{R}^1, \dots, \vec{R}^N) \quad (1.1)$$

Der Hamiltonoperator für das System aus Elektronen, mit Koordinaten $\vec{r}_i$, Impulsen $\vec{p}_i$ und der Masse m , und Kernen mit den Koordinaten $\vec{R}^n$, Impulsen $\vec{P}^n$, Koordinationszahl Z^n und der Masse M^n lautet:

$$\begin{aligned} H = & \sum_n \frac{1}{2M} (\vec{P}^n)^2 + \sum_i \frac{1}{2m} (\vec{p}^i)^2 + \frac{1}{2} \sum_{n \neq n'} \frac{Z^n Z^{n'} e^2}{|\vec{R}^n - \vec{R}^{n'}|} \\ & + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{n,i} \frac{Z^n e^2}{|\vec{R}^n - \vec{r}_i|} \end{aligned} \quad (1.2)$$

Wegen $\frac{m}{M^n} \ll 1$ bewegen sich die Kerne $\frac{V}{v} \sim \sqrt{\frac{m}{M}}$ sehr viel langsamer als die Elektronen, die sehr beweglich sind und sich der Kernbewegung praktisch momentan anpassen. Bezüglich der momentanen Kernlagen sind die Elektronen näherungsweise im Grundzustand.

Für gegebene Kernlagen $\vec{R}^n$ gehorchen die Elektronen daher näherungsweise der Schrödingergleichung:

$$H_e\{\vec{R}^n\}\Psi(\dots\vec{r}_i\dots, \dots\vec{R}^n) = \varepsilon(\dots\vec{R}^n\dots)\Psi(\dots\vec{r}_i\dots, \dots\vec{R}^n) \quad (1.3)$$

wobei $H_e\{\vec{R}^n\}$ die Kernkoordinaten als Parameter enthält.

$$\begin{aligned} H_e\{\vec{R}^n\} = & \sum_i \frac{1}{2m} (\vec{p}^i)^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{n,i} \frac{Z^n e^2}{|\vec{R}^n - \vec{r}_i|} \\ & + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{n \neq n'} \frac{Z^n Z^{n'} e^2}{|\vec{R}^n - \vec{R}^{n'}|}}_{\text{konstant}} \end{aligned} \quad (1.4)$$

Ebenso hängen die elektronische Wellenfunktion $\Psi(\dots\vec{r}_i\dots, \dots\vec{R}^n)$ und der Eigenwert $\varepsilon(\dots\vec{R}^n\dots)$ parametermäßig von den momentanen Kernlagen $\dots\vec{R}^n\dots$ ab. Bezeichnet man die Wellenfunktion und den Eigenwert für den Grundzustand mit $\Psi_0(\dots\vec{r}_i\dots, \dots\vec{R}^n)$ bzw. $\varepsilon(\dots\vec{R}^n\dots)$, so sollte

die Gesamtwellenfunktion des Systems Kerne plus Elektronen sich näherungsweise darstellen als:

$$\Psi(\dots\vec{r}_i\dots;\dots\vec{R}^n;t) = \chi(\dots\vec{R}^n\dots;t)\Psi_0(\dots\vec{r}_i\dots;\dots\vec{R}^n\dots) \quad (1.5)$$

Setzt man dies in die Schrödingergleichung ein

$$H\Psi(\dots\vec{r}_i\dots;\dots\vec{R}^n;t) = -\frac{\hbar}{i}\partial_t\Psi(\dots\vec{r}_i\dots;\dots\vec{R}^n;t) \quad (1.6)$$

und eliminiert die elektronischen Freiheitsgrade durch skalare Multiplikation mit $\Psi^*(\dots\vec{r}_i\dots;\dots\vec{R}^n)$ und Integration $\int \dots d\vec{r}_i\dots$, so erhält man näherungsweise einen Hamiltonoperator allein für die Bewegung der Kerne:

$$\left\{ \sum_n \frac{(\vec{P})^2}{2M^n} + \varepsilon_0(\dots\vec{R}^n\dots) \right\} \chi(\dots\vec{R}^n\dots,t) = -\frac{\hbar}{i}\partial_t\chi \quad (1.7)$$

Hier tritt der elektrische Grundzustandswert ε_0 zu den momentanen Kernlagen als ein Potential für die Kerne auf, das deren Bewegung bestimmt (adiabatische Näherung). Die elektronischen Freiheitsgrade sind ansonsten vollständig eliminiert worden.

Die adiabatische Näherung ist nicht exakt, da bei der Skalarproduktbildung Terme der Form (1.8) und (1.9) vernachlässigt werden.

$$\sum_n -\frac{\hbar^2}{2M^n}\partial_{\vec{R}^n}\chi(\dots\vec{R}^n\dots) \cdot \int \dots d\vec{r}_i\Psi_0^*\partial_{\vec{R}^n}\Psi_0(\dots\vec{r}_i\dots;\dots\vec{R}^n\dots) \quad (1.8)$$

$$\sum_n -\frac{\hbar^2}{2M^n}\chi(\dots\vec{R}^n\dots) \cdot \int \dots d\vec{r}_i\Psi_0^*\partial_{\vec{R}^n}^2\Psi_0(\dots\vec{r}_i\dots;\dots\vec{R}^n\dots) \quad (1.9)$$

Selbst mit diesen Termen wäre aber Gleichung (1.4) nicht exakt, da der Ansatz (1.5) nicht vollständig ist. Vielmehr muß man bei der Entwicklung beliebige angeregte elektronische Zustände $\Psi_\alpha(\dots\vec{r}_i\dots\vec{R}^n\dots)$ zu den momentanen Kernlagen zulassen:

$$\Psi(\dots\vec{r}_i\dots\vec{R}^n\dots) = \sum_\alpha \chi_\alpha(\dots\vec{r}_i\dots\vec{R}^n\dots) \quad (1.10)$$

Die Kernbewegung induziert dann Übergänge zwischen angeregten elektronischen Zuständen Ψ_α und Ψ_β , mit Matricelementen

$$(\Psi_\alpha, \partial_{\vec{R}^n}\Psi_\beta) \text{ und } (\Psi_\alpha, \partial_{\vec{R}^n}^2\Psi_\beta) \quad (1.11)$$

Jedoch sind diese Matricelemente i.a. klein. Da $\Psi_\alpha(\dots\vec{r}_i\dots\vec{R}^n\dots)$ im wesentlichen nur von den Differenzen $\vec{r}_i - \vec{R}^n$, $\vec{r}_i - \vec{R}^{n'}$ zu den Kernlagen abhängt, hat der Beitrag (1.9) die Größenordnung

$$\sum_{n,i} \frac{m}{M^n} \langle \frac{p_i^2}{2m} \rangle \chi(\dots\vec{R}^n\dots)$$

Summe über alle Elektronen i nicht wichtig wegen
Fermi-Dirac Entartung: nur Elektronen mit Energien
im Bereich $E_F \pm kT$ können Anregungen machen!

wenn man die Ableitung $\partial_{\vec{R}^n}$ durch Ableitungen nach elektronischen Koordinaten ersetzt. Daher ist dieser Beitrag um einen Fehler $\frac{m}{M^n}$ kleiner als die kinetische Energie der Elektronen, die wiederum die gleiche Größenordnung wie der Eigenwert $\varepsilon_0(\dots\vec{R}^n\dots)$ hat. Analog kann man auch Abschätzungen für die anderen Glieder machen. Terme der Form (1.8) mit Matrixelementen $(\Psi_\alpha, \partial_{\vec{R}^n} \Psi_{\beta})$ sind demnach $\sim \sqrt{m} M^n$ und daher die führenden Korrekturen der adiabatischen Näherung.

Wenn der elektronische Grundzustand $\varepsilon_0(\dots\vec{R}^n\dots)$ für alle Kernkonfigurationen oder für einen hinreichend großen Wertebereich der $\vec{R}^n$ bestimmt worden ist, kann im Rahmen der adiabatischen Näherung (1.6) die Wellenfunktion $\chi(\dots\vec{R}^n\dots, t)$ für die Kernbewegung bestimmt werden. Eine hinreichend genaue Bestimmung des elektronischen Grundzustandes ist erst in den letzten Jahren im Rahmen der Dichtefunktional-Kerne möglich geworden. Dies soll im 2. Teil der Vorlesung behandelt werden. In der Praxis macht man meist empirische Ansätze für $\varepsilon_0(\dots\vec{R}^n\dots)$, z.B. in Form von Zweikörperpotentialen.

1.1 Freie Elektronen

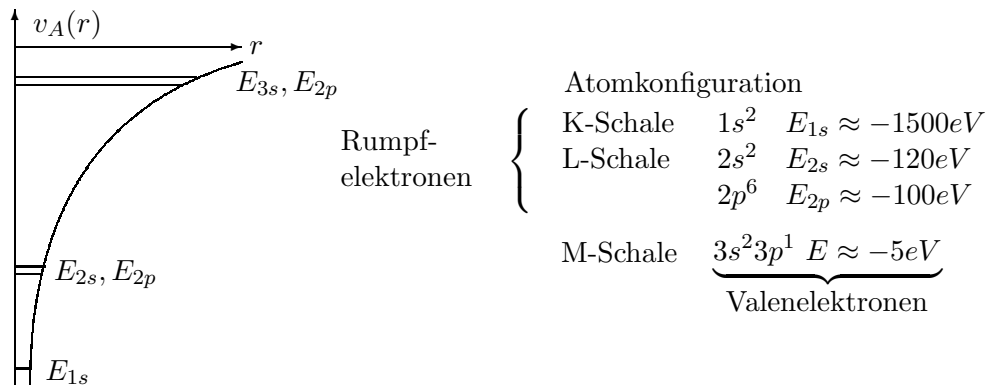
Die stationäre Bewegung eines Elektrons wird durch die Schrödingergleichung

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial \vec{r}^2} + V(\vec{r}) \right\} \Psi_E(\vec{r}) = E \Psi_E(\vec{r})$$

beschrieben. Wir werden im Folgenden die thermische Bewegung vernachlässigen und die Kerne auf den idealen Gitterplätzen des Gleichgewichtszustandes fixieren. Dann ist nur noch das elektrische Problem zu lösen, nämlich die Bewegung eines Elektrons im Potential der ruhenden Ionen und im Feld aller übrigen Elektronen. Das resultierende Potential $V(\vec{r})$ ist dann Gitterperiodisch und dann näherungsweise als eine Superposition von Atompotentialen $v_{\text{Atom}}(\vec{r} - \vec{R}^n)$ dargestellt werden.

$$V(\vec{r}) = V(\vec{r} + \vec{R}^n) \cong \sum_n v_{\text{Atom}}(\vec{r} - \vec{R}^n)$$

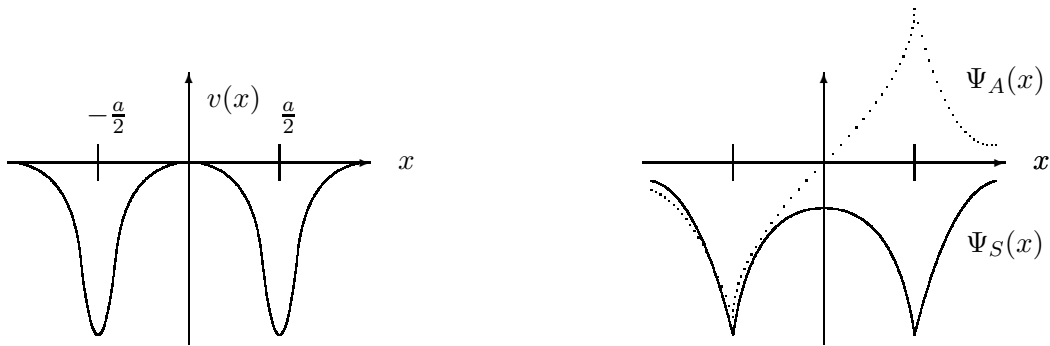
Beispiel: Al, Kernladungszahl $Z=13$



Das Potential $v_A(r)$ ist für kurze Abstände identisch mit dem “nackten“ Kernpotential $-\frac{Ze^2}{r}$, dagegen für große Abstände stark abgeschirmt (näherungsweise exponential: $-\frac{Ze^2}{r}e^{-\kappa r}$).

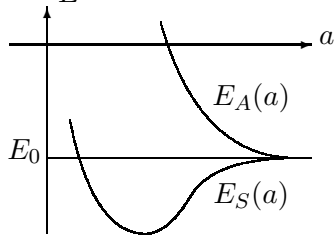
Im Festkörper verbreiten sich die diskreten Atomniveaus zu Bändern infolge des Überlappens der Atomwellenfunktionen.

Beispiel: 2-atomiges Molekül (eindimensional)

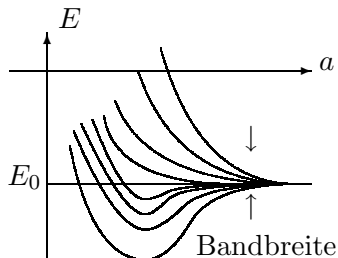


Wegen $v(x) = v(-x)$ sind die Eigenzustände entweder symmetrisch ($\Psi_S(x) = \Psi_S(-x)$) oder antisymmetrisch ($\Psi_A(x) = -\Psi_A(-x)$)

$$\Psi_{S,A}(x) \cong \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ \Psi_0\left(x - \frac{a}{2}\right) \pm \Psi_0\left(x + \frac{a}{2}\right) \right\} \quad , + \text{ für sym. und } - \text{ für antisym.}$$

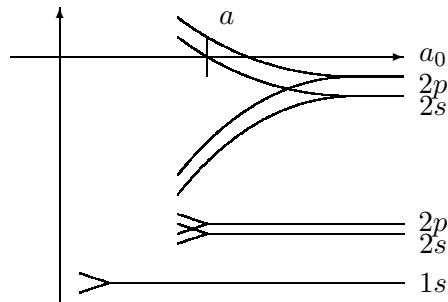


Für einen endlichen Molekülabstand a spaltet daher das zweifach entartete Atomniveau E_0 auf in die Energien $E_S(a)$ und $E_A(a)$ der symmetrischen und antisymmetrischen Zustände.
(sym.: Anhäufung der Ladung zwischen den Atomen
anti.: Anhäufung der Ladung im Außenbereich)



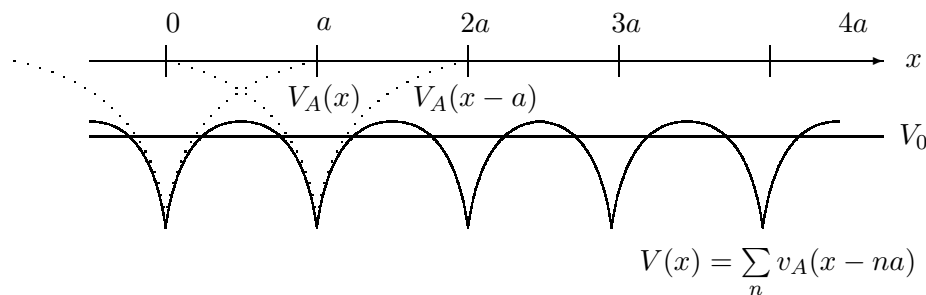
Im Fall einer linearen Kette aus N Atomen im Abstand a erhalten wir N verschiedene Eigenfunktionen und Eigenwerte $E_i(a), i = 1, \dots, N$, die im Grenzfall $N \rightarrow \infty$ ein dichtes Band bilden.

nochmal Al: Aufspaltung der inneren und äußeren Schalen (qualitativ)



Valenzschale:
 beim Gleichgewichtszustand a_0 sehr große Aufspaltung und vollständiger Überlapp des 3s, 3p Bandes
 innere Schalen:
 Aufspaltung vernachlässigbar

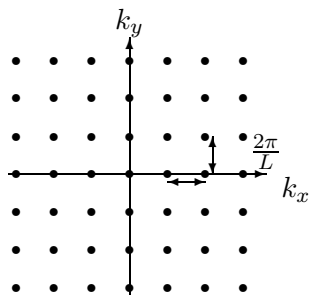
In Folge der großen Aufspaltung verhalten sich die Leitungselektronen fast wie freie Elektronen. Das Potential $V(r)$ kann in einfachster Näherung durch eine Konstante V_0 ersetzt werden.



Bei geeigneter Wahl des Energienullpunktes kann man $V_0 = 0$ ersetzen. Wir setzen bei dieser Betrachtung voraus, daß wir die Elektronenstruktur eines Festkörpers durch ein einfaches Potential $V(\vec{r})$ beschreiben können. Dies vernachlässigt total den Vielteilchencharakter des Problems, da die Elektronen nicht nur mit den Kernen, sondern auch untereinander wechselwirken. Diese Wechselwirkung ist extrem wichtig und wird im Teil II der Vorlesung (Elektron-Elektron Wechselwirkung, Kap. 7-9) das zentrale Thema sein. Dort werden wir sehen, daß man im Rahmen einer mittleren Feldnäherung (Dichtefunktionaltheorie) die Grundzustandseigenschaften des Systems durch ein solches lokales Potential $V(\vec{r})$ bestimmen kann. Insbesondere wird diskutiert werden, wie dieses "selbstkonsistent" zu berechnen ist. In diesem Teil I der Vorlesung (Bandstrukturen von Festkörpern, Kap. 2-6) werden wir das Potential als vorgegeben ansehen, und nur diskutieren, welche Konsequenzen es für die Bandstruktur hat, und wie diese bei vorgegebenem Potential bestimmt werden kann. In diesem Kapitel werden wir das Potential $V(\vec{r})$ ganz vernachlässigen und die Elektronen als frei behandeln.

ebene Wellen $-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial \vec{r}^2} \Psi(\vec{r}) = E \Psi(\vec{r})$

Simulation des endlichen Kristalls durch periodische Randbedingungen: $\Psi(x, y, z) = \Psi(x + n_x L, y + n_y L, z + n_z L)$ für alle $n_x, n_y, n_z = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$



Lösung:

$$\Psi_{\nu}(\vec{r}) = \frac{1}{L^{3/2}} e^{i\vec{k}_{\nu}\vec{r}}, E = \frac{\hbar^2 \vec{k}_{\nu}^2}{2m}$$

$$\text{mit } \vec{k}_{\nu} = \frac{2\pi}{L} \vec{\nu} = \frac{2\pi}{L} (\nu_x, \nu_y, \nu_z)$$

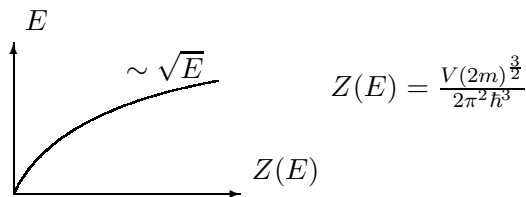
$$\nu_x, \nu_y, \nu_z = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$$

Für $L \rightarrow \infty$ füllen die $\vec{k}_{\nu}$ -Werte den $\vec{k}$ -Raum dicht aus.

Zustandsdichte $z(E)dE$ = Zahl der Eigenzustände mit Energien zwischen E und $E + dE$

$$\begin{aligned} z(E)dE &= z(k)dk \cong 2 \cdot \frac{\text{Volumen der Kugelschale der Dicke } dk}{\text{spezifische Volumen pro } \vec{k}\text{-Wert}} \\ &= 2 \frac{4\pi k^2 dk}{\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3} = 2 \frac{V}{4\pi^2} k d(k^2) = 2 \frac{V}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} \sqrt{E} dE \quad \text{mit } V = L^3 \end{aligned}$$

Der Faktor 2 berücksichtigt die Spinentartung, da jeder Ortszustand $\Psi_{\vec{k}}(\vec{R})$ mit zwei Spin-zustände, $|\uparrow\rangle$ oder $|\downarrow\rangle$, kombiniert werden kann. Also ist das Ergebnis für die Zustandsdichte



Grundzustand des Kristalls

Nach dem Pauliprinzip darf jeder Zustand nur einfach besetzt werden. Bei einem N-Elektronen-System wird daher im Grundzustand bei der Temperatur $T = 0$ die N tiefsten Zustände besetzt, wobei die maximale Energie "Fermienergie" E_F genannt wird. Also:

$$N = \int_0^{E_F} z(E)dE = \int_0^{k_F} z(k)dk = 2 \frac{\frac{4\pi}{3} k_F^3}{\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3} = \frac{V}{\pi^2} \frac{k_F^3}{3}$$

$$k_F = (3\pi^2 n)^{\frac{1}{3}}$$

$$n = \frac{N}{V} = \frac{Z}{V_{\text{Zelle}}} \quad \text{:Elektronendichte}$$

Z=Ionendichte=Zahl der Valenzelektronen

Fermienergie

$$E_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n)^{\frac{2}{3}}$$

Anstelle der Dichte wird sehr oft auch der Radius $r - s$ einer Kugel angegeben, die jedem Elektron im Mittel als Volumen zur Verfügung steht.

$$\frac{1}{n} = \frac{V}{N} = \frac{V_{\text{Zelle}}}{Z} = \frac{4\pi}{3} r_s^3$$

Ein typischer Wert für k_F ist $k_F \approx 1\text{\AA}^{-1}$, was einer Fermienergie von $E_F = 3.8\text{eV}$ entspricht, bzw. einer Dichte von $n = \frac{1}{3\pi^2 A^3}$, bzw. $r_s = \left[\frac{9}{4}\pi\right]^{\frac{1}{3}}[\text{\AA}] = 1.92\text{\AA}$

Table 1.1

FREE ELECTRON DENSITIES OF SELECTED METALLIC ELEMENTS*

ELEMENT	Z	n ($10^{22}/\text{cm}^3$)	r_s (Å)	r_s/a_0
Li (78 K)	1	4.70	1.72	3.25
Na (5 K)	1	2.65	2.08	3.93
K (5 K)	1	1.40	2.57	4.86
Rb (5 K)	1	1.15	2.75	5.20
Cs (5 K)	1	0.91	2.98	5.62
Cu	1	8.47	1.41	2.67
Ag	1	5.86	1.60	3.02
Au	1	5.90	1.59	3.01
Be	2	24.7	0.99	1.87
Mg	2	8.61	1.41	2.66
Ca	2	4.61	1.73	3.27
Sr	2	3.55	1.89	3.57
Ba	2	3.15	1.96	3.71
Nb	1	5.56	1.63	3.07
Fe	2	17.0	1.12	2.12
Mn (α)	2	16.5	1.13	2.14
Zn	2	13.2	1.22	2.30
Cd	2	9.27	1.37	2.59
Hg (78 K)	2	8.65	1.40	2.65
Al	3	18.1	1.10	2.07
Ga	3	15.4	1.16	2.19
In	3	11.5	1.27	2.41
Tl	3	10.5	1.31	2.48
Sn	4	14.8	1.17	2.22
Pb	4	13.2	1.22	2.30
Bi	5	14.1	1.19	2.25
Sb	5	16.5	1.13	2.14

* At room temperature (about 300 K) and atmospheric pressure, unless otherwise noted. The radius r_s of the free electron sphere is defined in Eq. (1.2). We have arbitrarily selected one value of Z for those elements that display more than one chemical valence. The Drude model gives no theoretical basis for the choice. Values of n are based on data from R. W. G. Wyckoff, *Crystal Structures*, 2nd ed., Interscience, New York, 1963.

Table 2.1

FERMI ENERGIES, FERMI TEMPERATURES, FERMI WAVE VECTORS, AND FERMI VELOCITIES FOR REPRESENTATIVE METALS*

ELEMENT	r_s/a_0	E_F	T_F	k_F	v_F
Li	3.25	4.74 eV	5.51×10^4 K	$1.12 \times 10^8 \text{ cm}^{-1}$	$1.29 \times 10^8 \text{ cm/sec}$
Na	3.93	3.24	3.77	0.92	1.07
K	4.86	2.12	2.46	0.75	0.86
Rb	5.20	1.85	2.15	0.70	0.81
Cs	5.62	1.59	1.84	0.65	0.75
Cu	2.67	7.00	8.16	1.36	1.57
Ag	3.02	5.49	6.38	1.20	1.39
Au	3.01	5.53	6.42	1.21	1.40
Be	1.87	14.3	16.6	1.94	2.25
Mg	2.66	7.08	8.23	1.36	1.58
Ca	3.27	4.69	5.44	1.11	1.28
Sr	3.57	3.93	4.57	1.02	1.18
Ba	3.71	3.64	4.23	0.98	1.13
Nb	3.07	5.52	6.18	1.18	1.37
Fe	2.12	11.1	13.0	1.71	1.98
Mn	2.14	10.9	12.7	1.70	1.96
Zn	2.30	9.47	11.0	1.53	1.83
Cd	2.59	7.47	8.68	1.40	1.62
Hg	2.65	7.12	8.29	1.37	1.58
Al	2.07	11.7	13.6	1.75	2.03
Ga	2.19	10.4	12.1	1.66	1.92
In	2.41	8.63	10.0	1.51	1.74
Tl	2.48	8.15	9.46	1.46	1.69
Sn	2.22	10.2	11.8	1.64	1.90
Pb	2.30	9.47	11.0	1.58	1.83
Bi	2.25	9.90	11.5	1.61	1.87
Sb	2.14	10.9	12.7	1.70	1.96

* The table entries are calculated from the values of r_s/a_0 given in Table 1.1 using $m = 9.11 \times 10^{-28}$ grams.

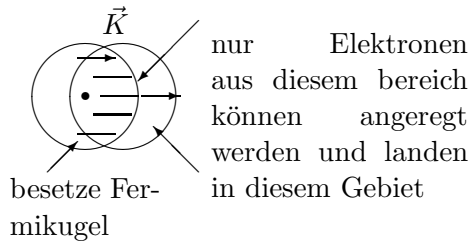
$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m} k_F^2 = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n)^{\frac{2}{3}} = \kappa T_F = \frac{m}{2} v_F^2$$

Mittlere Energie pro Elektron:

$$\bar{E} = \frac{\int_0^{E_F} \varepsilon z(\varepsilon) d\varepsilon}{\int_0^{E_F} z(\varepsilon) d\varepsilon} = \frac{\int_0^{E_F} \varepsilon^{\frac{3}{2}} d\varepsilon}{\int_0^{E_F} \varepsilon^{\frac{1}{2}} d\varepsilon} = \frac{3}{5} E_F$$

Anregungen des Grundzustandes durch Impulsübertrag $\hbar \vec{K}$ auf ein einzelnes Elektron (Einteilchenanregungen)

a) $K < 2K_F$



Impuls k des Elektrons nach dem Stoß:

$$k_F \leq k \leq k_F + K$$

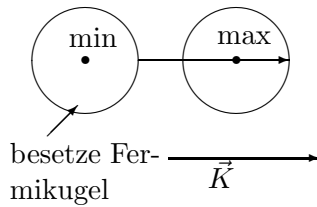
Energie nach dem Stoß:

$$\frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} \leq \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \leq \frac{\hbar^2}{2m} (k_F + K)^2$$

Energieübertrag ΔE :

$$\underbrace{0}_{\text{Minimum}} \leq \Delta E \leq \underbrace{\frac{\hbar^2}{2m} (k_F + K)^2 - \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m}}_{\text{Maximum}}$$

b) $K > 2K_F$



Alle Elektronen können angeregt werden:

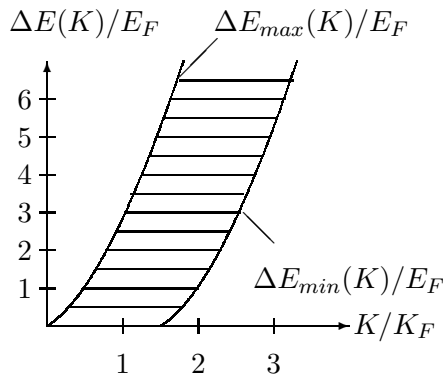
$$\underbrace{K - k_F}_{\text{min. Impuls nach dem Stoß}} \leq k \leq \underbrace{k_F + K}_{\text{max. Impuls nach dem Stoß}}$$

Energie nach dem Stoß:

$$\frac{\hbar^2}{2m} (K - k_F)^2 \leq \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \leq \frac{\hbar^2}{2m} (k_F + K)^2$$

mögliche Energieüberträge ΔE :

$$\underbrace{\frac{\hbar^2}{2m} (K - k_F)^2 - \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m}}_{\text{minimal Übertrag}} \leq \Delta E \leq \underbrace{\frac{\hbar^2}{2m} (k_F + K)^2 - \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m}}_{\text{maximaler Übertrag}}$$

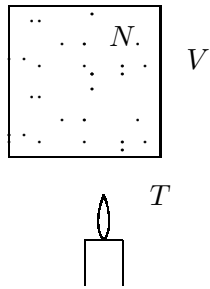


mögliche Einteilchenanregungsenergien bei gegebenem Impulsübertrag K :

nur Energieüberträge im schraffierten Gebiet sind erlaubt.

1.2 Fermi-Dirac Verteilung

Problem: Beschreibung des elektronischen Grundzustandes für $T > 0$
kanonische Verteilung:



Ein System von N Teilchen bei vorgegebenem Volumen V und Temperatur T (Wärmebad).

Wahrscheinlichkeit das System im Zustand j mit der Energie E_j zu finden:

$$w = \frac{1}{Z_K} e^{-E_j(V,N)/\kappa T}$$

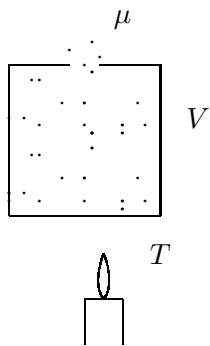
kanonische Zustandssumme:

$$Z_K = \sum_j e^{-E_j(V,N)/\kappa T} = Z_K(T, V, N)$$

(“Helmholtz’sche“) freie Energie

$$F(T, V, N) = -\kappa T \ln Z_K$$

großkanonisches System:



Ein System mit variabler Teilchenzahl im Volumen V und mit Temperatur T . Anstelle von N wird das chemische Potential μ vorgegeben (ähnlich, wie man an Stelle von V den Druck p vorgeben kann).

Wahrscheinlichkeit im System bei vorgegebenem V und T genau N Teilchen, und zwar im Zustand j mit der Energie $E_j(N)$, zu finden :

$$\frac{1}{Z_G} e^{-E_j(V,N)/\kappa T} \cdot e^{\mu N/\kappa T}$$

großkanonische Zustandssumme:

$$Z_G = \sum_N \sum_j e^{-\beta(E_j - \mu N)}, \beta = \frac{1}{\kappa T}$$

großkanonisches thermodynamisches Potential:

$$\Psi(T, V, N) = -\kappa T \ln Z_G$$

mittlere Energie (=innere Energie):

$$E(T, \mu) = \frac{1}{Z_G} \sum_N \sum_j E_j(N) e^{-\beta(E_j - \mu N)}$$

mittlere Teilchenzahl $\bar{N}$

$$\bar{N} = \frac{1}{Z_G} \sum_{N,j} N e^{-\beta(E_j - \mu N)} = \bar{N}(\mu, T)$$

Die Umkehrung dieser Relation $\bar{N}(\mu, T)$ erlaubt die Bestimmung des chemischen Potentials $\mu = \mu(\bar{N}, T)$. Damit läßt sich dann auch die innere Energie $E(T, \mu(\bar{N}, T)) \Rightarrow E(T, \bar{N})$ berechnen. Die großkanonische Verteilung erfreut sich großer Beliebtheit, da man viele Größen mit ihrer Hilfe einfacher berechnen kann als mit der kanonischen (oder mikrokanonischen) Verteilung.

Fermi-Dirac Verteilung: Wir betrachten ein System nichtwechselwirkender Elektronen (d.h. unabhängige, aber nicht notwendigerweise freie Elektronen: ein externes Potential ist erlaubt!). Für dieses System ist die gesamte Energie E und die Teilchenzahl N gegeben durch

$$N = \sum_{\alpha} n_{\alpha} \quad , \quad E = \sum_{\alpha} \varepsilon_{\alpha} n_{\alpha} \quad \varepsilon_{\alpha} = \text{Einteilchenenergie}$$

Dabei gibt $n_{\alpha} = 0$ oder 1 für Fermionen.

Gesucht: $\bar{n}_{\alpha}(T, \mu)$ mittlere Besetzungszahl des Zustandes α

$$Z_G = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{n_1, n_2, \dots=0,1}^{\sum_{\alpha} n_{\alpha}=N} e^{-\beta \sum_{\alpha} (\varepsilon_{\alpha} - \mu) n_{\alpha}} = \sum_{n_1, n_2, \dots=0,1} e^{-\beta \sum_{\alpha} (\varepsilon_{\alpha} - \mu) n_{\alpha}}$$

Summiert wird über alle möglichen Zustände $n_1, n_2, \dots$, wobei die Summe aller Besetzungszahlen $\sum_{\alpha} n_{\alpha} = N$ sein muß. Diese Doppelsumme $\sum_N \sum_{n_1, n_2, \dots}$ ist gleichbedeutend mit der Summation $\sum_{n_1, n_2, \dots}$ ohne Nebenbedingung. Wegen

$$\sum_{n_1, n_2, n_3, \dots} e^{-\beta(\varepsilon_1 - \mu)n_1 - \beta(\varepsilon_2 - \mu)n_2 - \beta(\varepsilon_3 - \mu)n_3 - \dots} = \prod_{\alpha=1}^{\infty} \left\{ \sum_{n_{\alpha}=0,1} e^{-\beta(\varepsilon_{\alpha} - \mu)n_{\alpha}} \right\}$$

erhält man

$$Z_G = \prod_{\alpha=1}^{\infty} (1 + e^{-\beta(\varepsilon_{\alpha} - \mu)})$$

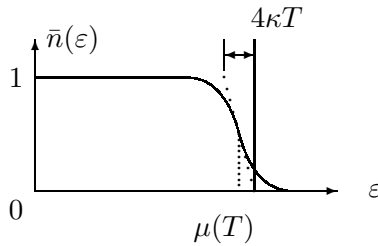
d.h. die verschiedenen Zustände α sind unabhängig voneinander besetzt. Daher ist

$$\bar{n}_\alpha = \frac{\sum_{n_\alpha=0,1} n_\alpha e^{-\beta(\varepsilon_\alpha - \mu)n_\alpha}}{\sum_{n_\alpha=0,1} e^{-\beta(\varepsilon_\alpha - \mu)n_\alpha}} = \frac{e^{-\beta(\varepsilon_\alpha - \mu)}}{1 + e^{-\beta(\varepsilon_\alpha - \mu)}} = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_\alpha - \mu)} + 1}$$

also:

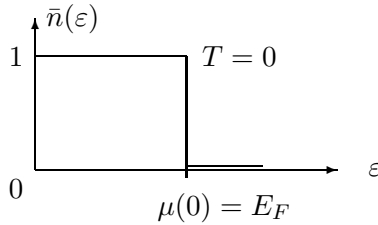
Fermi-Dirac Verteilung

$$\bar{n}_\alpha(T, \mu) = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_\alpha - \mu)} + 1}$$



$$\bar{n}(\varepsilon) \cong \begin{cases} 1 & \mu - \varepsilon \gg \kappa T \\ \frac{1}{2} - \frac{\varepsilon - \mu}{4\kappa T} & \varepsilon \approx \mu \\ e^{-\beta(\varepsilon - \mu)} & \varepsilon - \mu \gg \kappa T \end{cases}$$

Für große ε ($\varepsilon - \mu \gg \kappa T$) erhält man das klassische Ergebnis $\bar{n}(\varepsilon) \sim e^{-\beta\varepsilon}$ der Boltzman Statistik.

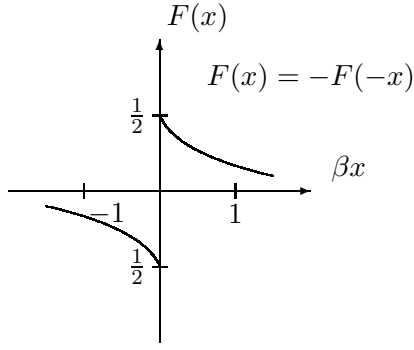


Für normale Temperaturen ist die thermische “Aufweichung“ der Fermiverteilung sehr klein, da typische Fermienergien $E_F = \kappa T_F$ ($\sim 5\text{eV}$) sehr hohen Entartungstemperaturen T_F ($\sim 58.000\text{K}$) entsprechen.

1.3 Berechnung thermodynamischer Größen ($\mu(T)$, $E(T)$, $c_V(T)$)

chemisches Potential $\mu(T)$: berechnen durch Umkehrung von $\bar{N}(\mu, T)$.
mittlere Teilchenzahl

$$\begin{aligned} \bar{N} &= \int_0^\infty d\varepsilon z(\varepsilon) \bar{n}(\varepsilon) = \int_0^\infty d\varepsilon z(\varepsilon) \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon - \mu)} + 1} = \bar{N}(\mu, T) \\ &= \int_0^\infty d\varepsilon z(\varepsilon) + \int_0^\infty d\varepsilon z(\varepsilon) \underbrace{\left\{ \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon - \mu)} + 1} - s(\mu - \varepsilon) \right\}}_{F(\varepsilon - \mu), \quad s(x) = \begin{cases} 1 & x > 0 \\ 0 & x < 0 \end{cases}} \end{aligned}$$



$F(\varepsilon - \mu)$ ist antisymmetrisch nur $\varepsilon \cong \mu + O(\kappa T)$ stark lokalisiert. Daher ersetze $z(\varepsilon)$ durch $Z(\varepsilon) \cong z(\mu) + (\varepsilon - \mu)z'(\mu) + \dots$

Die Integration über ε kann auf $-\infty \leq \varepsilon \leq +\infty$ ausgedehnt werden, da der dabei gemachte Fehler von der Größenordnung $e^{-\beta\mu} \approx e^{-100}$ ist. Wegen der Antisymmetrie von $F(\varepsilon - \mu)$ liefert der Term $z(\mu)$ keinen Beitrag.

$$\bar{N} \cong \int_0^\mu z(\varepsilon) d\varepsilon + z'(\mu) \underbrace{2 \int_0^\infty dx \frac{x}{e^{\beta x} + 1}}_{\frac{2}{\beta^2} \int_0^\infty dy \frac{y}{e^y + 1} = \frac{2}{\beta^2} \frac{\pi^2}{12}} + z''(\mu) \dots$$

Da $\mu(T)$ wenig von $\mu_0(0) = E_F$ abweicht, entwickelt man das erste Integral linear in $\mu(t) - \mu(0)$.

$$\bar{N} \cong \int_0^{E_F} d\varepsilon \varepsilon z(\varepsilon) + (\mu - E_F) z(E_F) + z'(E_F) \frac{\pi^2}{6} (\kappa T)^2$$

Da sich die Teilchenzahl nicht mit T ändern soll:

$$\bar{N} = \int_0^\mu z(\varepsilon) d\varepsilon$$

Daraus ergibt sich:

Sommerfeld-Entwicklung

$$\mu(T) = E_F - \frac{\pi^2}{6} \frac{z'(E_F)}{z(E_F)} (\kappa T)^2$$

Dieses Ergebnis, das, wie die anderen Resultate in diesem Abschnitt, für wechselwirkungsfreie Elektronen gültig ist, zeigt, dass sich das chemische Potential kaum mit der Temperatur ändert. Speziell für freie Elektronen erhält man wegen $z(\varepsilon) \sim \sqrt{\varepsilon}$

$$\mu_{F.E.}(T) = E_F - \frac{\pi^2}{12} \frac{(\kappa T)^2}{E_F}$$

innere Energie $E(T)$

$$E(T) = \int_0^\infty d\varepsilon \varepsilon z(\varepsilon) \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon - \mu)} + 1}$$

Die folgende Rechnung ist ganz analog zu oben, nur muß man $z(\varepsilon)$ durch $\varepsilon z(\varepsilon)$ ersetzen.

$$\begin{aligned}
 E(T) &= \underbrace{\int_0^\mu d\varepsilon \varepsilon z(\varepsilon)}_{\int_0^{E_F} d\varepsilon \varepsilon z(\varepsilon) + E_F z(E_F)(\mu - E_F)} \\
 &+ \int_{-\infty}^\infty d\varepsilon \underbrace{\varepsilon z(\varepsilon)}_{\mu z(\mu) + (z(\mu) + \mu z'(\mu))(\varepsilon - \mu)} \left\{ \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon - \mu)} + 1} - s(\mu - \varepsilon) \right\} \\
 E(T) &= \underbrace{\int_0^{E_F} d\varepsilon \varepsilon z(\varepsilon)}_{E(0)} + E_F z(E_F)(\mu - E_F) + \frac{\pi^2}{6} (\kappa T)^2 (z(E_F) + E_F z'(E_F))
 \end{aligned}$$

Unter Berücksichtigung des Ergebnisses für $\mu(T)$ erhält man

$$E(T) = E(0) + \frac{\pi^2}{6} z(E_F) (\kappa T)^2$$

spezifische Wärme $c_V(T)$ (pro Elektron)

$$c_v(T) = \frac{1}{N} \left. \frac{\partial E}{\partial T} \right|_V = \kappa \frac{\pi^2}{3} \frac{z(E_F)}{N} \kappa T \qquad z(E_F) = \frac{V}{2\pi^2 \hbar^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \sqrt{E_F}$$

für freie Elektronen:

$$\begin{aligned}
 \frac{z(E_F)}{N} &= \frac{V}{N} \frac{(2m)^{\frac{3}{2}}}{2\pi^2 \hbar^3} \sqrt{E_F} = \frac{3}{2} \frac{1}{E_F} \\
 E_F &= \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n)^{\frac{2}{3}} \\
 c_V^{F.E.}(T) &= \kappa \frac{\pi^2}{2} \frac{\kappa T}{E_F} \\
 \left. \begin{aligned} RT &= 0,024 eV \\ E_F &\sim 5 eV \end{aligned} \right\} \Rightarrow \frac{RT}{E_F} &= 5 \cdot 10^{-3}
 \end{aligned}$$

Die spezifische Wärme ist sehr klein im Vergleich zu dem Wert für ein ideales Gas klassischer Teilchen: $c_V^{\text{klass}} = \frac{3}{2} \kappa$, also etwa um einen Faktor 100 – 1000. Der Grund ist das Pauliprinzip. Nur Elektronen in einer Kugelschale der Breite $\Delta E \approx \kappa T \ll E_F$ an der Fermienergie können thermisch angeregt werden, während bei einem klassischen Gas (wegen der Boltzmannverteilung) alle Teilchen angeregt werden können.

Die elektronischen Beiträge zur spezifischen Wärme können nur bei tiefen Temperaturen gemessen werden. Bei hohen Temperaturen überwiegt der Phononenbeitrag $c_V \approx 3\kappa$ für $T \geq \Theta_D$, der jedoch bei tiefen Temperaturen wie T^3 ausstirbt, so dass dort nur der elektrische Anteil $\sim T$ übrig bleibt. Experimentelle Werte der elektronischen spezifischen Wärme (pro Mol, d.h. pro $Z_{vel} \cdot N_A$ -Elektronen, $N_A \cong 6 \cdot 10^{23}$).

$$c_V(T) = \gamma T$$

Für freie Elektronen ist

$$\gamma_{FE} = N_A Z_{vel} \frac{\pi^2}{2} \frac{\kappa^2}{E_F} = N_A Z_{vel} \frac{m\pi^2}{\hbar^2} \frac{\kappa^2}{(3\pi^2 n)^{\frac{2}{3}}}$$

Da $\gamma_{FE} \sim m$ ist, definiert man über das Verhältnis

$$\frac{\gamma}{\gamma_{FE}} = \frac{m^*}{m}$$

eine effektive Masse m^* . Quelle: Ashcroft-Mermin Die γ -Werte für die Alkalimetalle und

Table 2.3
SOME ROUGH EXPERIMENTAL VALUES FOR THE COEFFICIENT
OF THE LINEAR TERM IN T OF THE MOLAR SPECIFIC HEATS
OF METALS, AND THE VALUES GIVEN BY SIMPLE FREE
ELECTRON THEORY

ELEMENT	FREE ELECTRON γ (in 10^{-4} cal-mole $^{-1}$ -K $^{-2}$)	MEASURED γ	RATIO ^a (m^*/m)
Li	1.8	4.2	2.3
Na	2.6	3.5	1.3
K	4.0	4.7	1.2
Rb	4.6	5.8	1.3
Cs	5.3	7.7	1.5
Cu	1.2	1.6	1.3
Ag	1.5	1.6	1.1
Au	1.5	1.6	1.1
Be	1.2	0.5	0.42
Mg	2.4	3.2	1.3
Ca	3.6	6.5	1.8
Sr	4.3	8.7	2.0
Ba	4.7	6.5	1.4
Nb	1.6	20	12
Fe	1.5	12	8.0
Mn	1.5	40	27
Zn	1.8	1.4	0.78
Cd	2.3	1.7	0.74
Hg	2.4	5.0	2.1
Al	2.2	3.0	1.4
Ga	2.4	1.5	0.62
In	2.9	4.5	1.5
Tl	3.1	3.5	1.1
Sn	3.3	4.4	1.3
Pb	3.6	7.0	1.9
Bi	4.3	0.2	0.047
Sb	3.9	1.5	0.38

^a Since the theoretical value of γ is proportional to the density of levels at the Fermi level, which in turn is proportional to the electronic mass m , one sometimes defines a specific heat effective mass m^* so that m^*/m is the ratio of the measured γ to the free electron γ . Beware of identifying this specific heat effective mass with any of the many other effective masses used in solid-state theory. (See, for example, the index entries under "effective mass.")

die Edelmetalle deuten auf ein freies-Elektronen-Verhalten hin. Die hohen Werte für die Übergangsmetalle (z.B. Fe, Mn, Nb) resultieren von sehr hohen Zustandsdichten der d-Elektronen (siehe Kap. 5) die sich durch Bandstruktureffekte erklären lassen. Kürzlich wurden Materialien mit extrem hohem spezifischen Wärmen entdeckt ("Schwere Fermionen"), die auf starke "Korrelationseffekte" beruhen. Beispiele:

$$\begin{aligned} Ce, Cu_2, Si_2 &: \frac{m^*}{m} \approx 380 \\ U, Pt_3 &: \gamma \cong 1.110 \cdot 10^{-4} \frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot \text{K}^2} \end{aligned}$$

Typische Werte für die effektiven Massen sind bei schweren-Fermionen-Systemen: $m^*/m \approx 200 - 1000$

Kapitel 2

Grundlagen und Bändertheorie

2.1 Blochtheorem

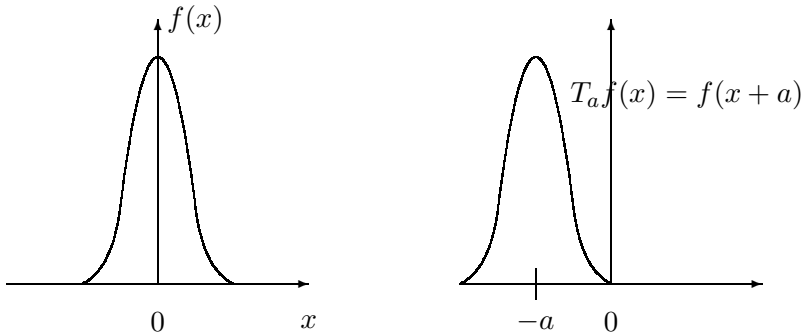
Elektronen bewegen sich im Kristall in einem periodischen Potential

$$V(\vec{r}) = V(\vec{r} + R\vec{n}) \text{ für alle } R\vec{n}$$

Die Eigenfunktionen müssen Lösungen der Schrödingergleichung mit dem Potential $V(\vec{r})$ sein

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \partial_{\vec{r}}^2 + V(\vec{r}) \right\} \psi(\vec{r}) = E \psi(\vec{r})$$

Translationsoperator $T_{\vec{R}} f(\vec{r}) = f(\vec{r} + \vec{R})$ bewirkt eine Verschiebung des Arguments $\vec{r}$ um den Vektor $\vec{R}$, aber eine Verschiebung der Funktion um $-\vec{R}$



$$T_a = e^{a\partial_x} : T_a f(x) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{a^n}{n!} \partial_x^n f(x) = f(x+a)$$

$$T_{\vec{R}} = e^{\vec{R}\partial_{\vec{r}}} = e^{\frac{i}{\hbar}\vec{R}\vec{p}}, \quad \vec{p} = \frac{i}{\hbar}\partial_{\vec{r}} \text{ Impulsoperator}$$

Hamiltonoperator $H = \frac{\vec{p}^2}{2m} + V(\vec{r})$ kommutiert mit $T_{\vec{R}\vec{n}}$:

$$[T_{\vec{R}\vec{n}}, H] = 0, \text{ da } [T_{\vec{R}\vec{n}}, \frac{\vec{p}^2}{2m}] = 0 \text{ und da}$$

$$[T_{\vec{R}\vec{n}}, V(\vec{r})] = T_{\vec{R}\vec{n}} V(\vec{r}) - V(\vec{r}) T_{\vec{R}\vec{n}} = V(\vec{r} + \vec{R}\vec{n}) T_{\vec{R}\vec{n}} - V(\vec{r}) T_{\vec{R}\vec{n}} \equiv 0$$

Da H und $T_{\vec{R}\vec{n}}$ kommutieren, kann man die Eigenfunktionen ψ von H so wählen, dass sie gleichzeitig Eigenfunktionen von $T_{\vec{R}\vec{n}}$ sind.

$$H\psi = E\psi \quad , \quad T_{\vec{R}\vec{n}}\psi = \lambda\psi$$

Beweis $T_{\vec{R}\vec{n}} H\psi = H(T_{\vec{R}\vec{n}}\psi) = E(T_{\vec{R}\vec{n}}\psi)$

d.h. falls ψ Eigenfunktion von H zum Eigenwert E ist, ist auch $T_{\vec{R}\vec{n}}\psi$ Eigenfunktion von H zum gleichen Eigenwert. Falls E nicht entartet ist, müssen ψ und $T_{\vec{R}\vec{n}}\psi$ bis auf Phasenfaktoren $\lambda_{\vec{n}}$ gleich sein.

$$T_{\vec{R}\vec{n}}\psi = \lambda\psi \quad \lambda = \text{Eigenwert von } T_{\vec{R}\vec{n}}$$

Falls E entartet ist, kann man immer Linearkombinationen der entarteten Eigenfunktionen ψ_α , $H\psi_\alpha = E\psi_\alpha$, finden, derart dass diese auch Eigenfunktionen von $T_{\vec{R}\vec{n}}$ sind.

Die Eigenwerte λ von $T_{\vec{R}\vec{n}} = e^{i\vec{k}\vec{R}\vec{n}}$ sind durch

$$\lambda_{\vec{k}} = e^{i\vec{k}\vec{R}\vec{n}} = e^{i(\vec{k}+\vec{K})\vec{R}\vec{n}} = \lambda_{\vec{k}+\vec{K}\vec{n}}$$

gegeben, da die Eigenwerte des Impulsoperators $\vec{p}$ durch $\hbar\vec{k}$ gegeben sind. Da $\lambda_{\vec{k}}$ periodisch im reziproken Gitter ist, kann man $\vec{k}$ auf die 1. Brillouinzone beschränken.

Eigenfunktionen $\psi_{\vec{k}}(\vec{r})$: $T_{\vec{R}\vec{n}}\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \psi_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}\vec{n}) = e^{i\vec{k}\vec{R}\vec{n}} \psi_{\vec{k}}(\vec{r})$

Der Ansatz $\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\vec{r}} U_{\vec{k}}(\vec{r})$ liefert: $U_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}\vec{n}) = U_{\vec{k}}(\vec{r})$

Lösung der Schrödingergleichung:

$$V(\vec{r}) = \sum_{\vec{h}} \tilde{V}_{\vec{h}} e^{i\vec{K}\vec{h}\vec{r}} \quad , \quad \tilde{V}_{\vec{h}} = \frac{1}{V_z} \int d\vec{r} e^{i\vec{K}\vec{h}\vec{r}} V(\vec{r})$$

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \partial_{\vec{r}}^2 + \sum_{\vec{h}} \tilde{V}_{\vec{h}} e^{i\vec{K}\vec{h}\vec{r}} \right) \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = E \psi_{\vec{k}}(\vec{r})$$

Blochtheorem:

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\vec{r}} U_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{h}} c_{\vec{h}} e^{i(\vec{k}+\vec{K}\vec{h})\vec{r}}$$

$$\text{da } U_{\vec{k}}(\vec{r}) = U_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}\vec{n}) = \sum_{\vec{h}} c_{\vec{h}} e^{i\vec{K}\vec{h}\vec{r}}$$

Anderer Beweis des Blochtheorems: Ein Probeansatz für die Lösung der Schrödingergleichung in Form einer ebenen Welle $\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = c_0 e^{i\vec{k}\vec{r}}$ führt nicht zu einer Lösung, da durch die Streuung am periodischen Potential Sekundärwellen $e^{i(\vec{k}+\vec{K}\vec{h})\vec{r}}$

$$V(\vec{r})\psi_{\vec{k}} = V(\vec{r})c_0 e^{i\vec{k}\vec{r}} = \sum_{\vec{h}} \tilde{V}_{\vec{h}} c_0 e^{i(\vec{k}+\vec{K}\vec{h})\vec{r}}$$

erzeugt werden, die durch Braggreflexion an den zu $\vec{K}^{\vec{h}}$ gehörigen Gitterebenen entstehen. Der Ansatz $\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{h}'} c_{\vec{h}'} e^{i(\vec{k} + \vec{K}^{\vec{h}'})\vec{r}}$ führt dagegen zu einer Lösung, da die “neuen“ Sekundärwellen

$$\sum_{\vec{h}, \vec{h}'} \tilde{V}_{\vec{h}} c_{\vec{h}'} e^{i(\vec{k} + \vec{K}^{\vec{h}} + \vec{K}^{\vec{h}'})\vec{r}}$$

schon in dem “alten“ Satz $\vec{k} + \vec{K}^{\vec{h}}$ enthalten sind, da $\vec{K}^{\vec{h}} + \vec{K}^{\vec{h}'} = \vec{K}^{\vec{h}''}$ wieder ein reziproker Gittervektor ist.

Gleichung für die Entwicklungskoeffizienten $c_{\vec{h}}$

$$\sum_{\vec{h}} \left(\frac{\hbar^2}{2m} (\vec{k} + \vec{K}^{\vec{h}})^2 - E \right) c_{\vec{h}} e^{i(\vec{k} + \vec{K}^{\vec{h}})\vec{r}} + \sum_{\vec{h}'', \vec{h}'} \tilde{V}_{\vec{h}''} e^{i(\vec{k} + \vec{K}^{\vec{h}''} + \vec{K}^{\vec{h}'})\vec{r}} = 0$$

Substitution: $\vec{K}^{\vec{h}''} + \vec{K}^{\vec{h}'} = \vec{K}^{\vec{h}} \Rightarrow \vec{K}^{\vec{h}''} = \vec{K}^{\vec{h}} - \vec{K}^{\vec{h}'}$

$$\sum_{\vec{h}} \left\{ \left(\frac{\hbar^2}{2m} (\vec{k} + \vec{K}^{\vec{h}})^2 - E \right) C_{\vec{h}} + \sum_{\vec{h}'} \tilde{V}_{\vec{h} - \vec{h}'} c_{\vec{h}'} \right\} e^{i(\vec{k} + \vec{K}^{\vec{h}})\vec{r}} = 0$$

Es ergibt sich ein unendliches System linearer homogener Gleichungen,

$$\left(\frac{\hbar^2}{2m} (\vec{k} + \vec{K}^{\vec{h}})^2 - E \right) C_{\vec{h}} + \sum_{\vec{h}'} \tilde{V}_{\vec{h} - \vec{h}'} c_{\vec{h}'} = 0$$

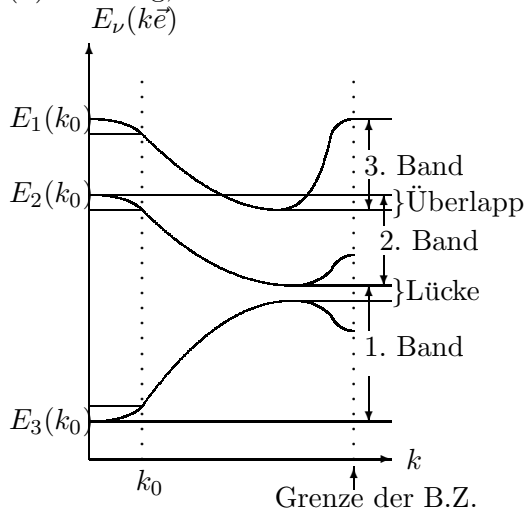
das nur Lösungen hat, falls

$$\det \left(\frac{\hbar^2}{2m} (\vec{k} + \vec{K}^{\vec{h}})^2 - E \right) \delta_{\vec{h}, \vec{h}'} + \tilde{V}_{\vec{h} - \vec{h}'} = 0$$

Für jedes $\vec{k}$ verschwindet die Determinante für eine unendliche Zahl von Eigenwerten $E = E_{\nu}(\vec{k})$, $\nu = 1, 2, 3, \dots$, die man z.B. der Größe nach ordnen kann

$$E_1(\vec{k}) \leq \dots \leq E_{\nu}(\vec{k}) \leq E_{\nu+1}(\vec{k}) \leq \dots$$

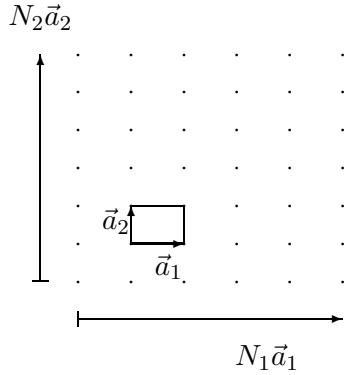
Alle Energien für ein festes ν und für alle $\vec{k}$ in der 1. Brillouin Zone bilden das ν -te Band. $E_{\nu}(\vec{k})$ ist stetig, da man für benachbarte $\vec{k}$ ähnliche Ergebnisse erhält.



Qualitatives Bild von $E_{\nu}(\vec{k})$ für eine bestimmte Richtung $\vec{e}$ von $\vec{k} = k\vec{e}$.

“Verbotene“ Energiebereiche: Bandlücken, z.B. zwischen 1. und 2. Band, und Energien unterhalb des 1. Bandes.

Normierung im endlichen Volumen



Normierungsvolumen $V = NV_z = N_1 \cdot N_2 \cdot N_3 \cdot V_z$

Periodische Randbedingungen:

$$\psi(\vec{r} + N_1 \vec{a}_1) = \psi(\vec{r})$$

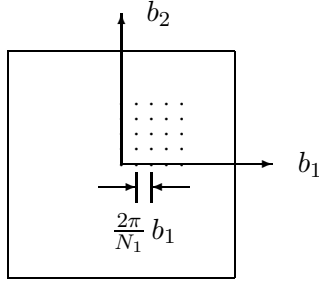
$$\psi(\vec{r} + N_2 \vec{a}_2) = \psi(\vec{r})$$

$$\psi(\vec{r} + N_3 \vec{a}_3) = \psi(\vec{r})$$

Diese Randbedingungen sind nur für diskrete $\vec{k}_\mu$ -Werte erfüllt

$$\vec{k}_\mu = \frac{\mu_1}{N_1} \vec{b}_1 + \frac{\mu_2}{N_2} \vec{b}_2 + \frac{\mu_3}{N_3} \vec{b}_3 \quad (\mu_1, \mu_2, \mu_3) = \vec{\mu} \text{ ganzzahlig}$$

da $e^{i\vec{k}_\mu(\vec{r} + N_1 \vec{a}_1)} = e^{i\vec{k}_\mu \vec{r}}$ sein muss.



$$\int_V d\vec{r} \psi_{\vec{k}_\mu, \nu}^*(\vec{r}) \psi_{\vec{k}_{\mu'}, \nu'}(\vec{r}) = \delta_{\mu-\mu'} \delta_{\nu-\nu'}$$

N $\vec{k}$ -Werte in der 1. Brillouinzone

Volumen pro $\vec{k}$ -Wert: $\frac{V_{BZ}}{N} = \frac{(2\pi)^3}{NV_z}$

Jedes Band enthält N-Zustände in der 1. Brillouin Zone!

Normierung im unendlichen Volumen: $\vec{k}$ -Werte dicht

$$\int_{-\infty}^{+\infty} d\vec{r} \psi_{\vec{k}, \nu}^*(\vec{r}) \psi_{\vec{k}', \nu'}(\vec{r}) = \delta(\vec{k} - \vec{k}') \delta_{\nu-\nu'} \quad \text{Normierung}$$

$$\sum_{\nu} \int_{1.BZ} d\vec{k} \psi_{\vec{k}, \nu}^*(\vec{r}) \psi_{\vec{k}, \nu}(\vec{r}') = \delta(\vec{r} - \vec{r}') \quad \text{Vollständigkeit}$$

Alle $\vec{k}$ -Werte aus der 1. Brillouin Zone und alle Bänder bilden ein vollständiges und ortho-normiertes System.

2.2 Gruppengeschwindigkeit und Zustandsdichte

Der Bloch'sche Vektor $\vec{k}$, der zusammen mit dem Bandindex ν die Eigenlösungen $\psi_{\vec{k}\nu}(\vec{r})$ (Blochwellen) charakterisiert, ist nur bis auf ein Vielfaches eines reziproken Gittervektors $\vec{K}^{\vec{h}}$ bestimmt, da die Eigenwerte des Translationsoperators $T_{\vec{R}^{\vec{n}}} = e^{\frac{i}{\hbar}\vec{p}\vec{R}^{\vec{n}}}$ periodisch im reziproken Gitter sind ($e^{i\vec{k}\vec{R}^{\vec{n}}} = e^{i(\vec{k}+\vec{K}^{\vec{h}})\vec{R}^{\vec{n}}}$). Zu festem Bandindex ν sind daher die Eigenfunktionen $\psi_{\vec{k}\nu}(\vec{r})$ und $\psi_{\vec{k}+\vec{K}^{\vec{h}},\nu}(\vec{r})$ identisch:

$$\psi_{\vec{k}\nu}(\vec{r}) = \psi_{\vec{k}+\vec{K}^{\vec{h}},\nu}(\vec{r}) \quad , \quad E_{\nu}(\vec{k}) = E_{\nu}(\vec{k} + \vec{K}^{\vec{h}})$$

Die Bandstruktur ist daher periodisch im reziproken Gitter, und ohne Einschränkung der Allgemeinheit erhält man daher schon alle Lösungen, wenn man $\vec{k}$ auf die erste Brillouinzone beschränkt.

Im Gegensatz zu einer ebenen Welle $e^{i\vec{k}\vec{r}}$, die Eigenfunktion zum Impulsoperator $\vec{p}$ ist ($\vec{p}e^{i\vec{k}\vec{r}} = \hbar\vec{k}e^{i\vec{k}\vec{r}}$), ist eine Blochwelle $\psi_{\vec{k}\nu}(\vec{r})$ keine Eigenfunktion zum Impulsoperator

$$\vec{p}\psi_{\vec{k}\nu}(\vec{r}) = \hbar\vec{k}\psi_{\vec{k}\nu}(\vec{r}) + e^{i\vec{k}\vec{r}}\frac{\hbar}{i}\partial_i U_{\vec{k}\nu}(\vec{r}) \neq \hbar\vec{k}\psi_{\vec{k}\nu}(\vec{r})$$

Trotzdem ist der Bloch'sche Vektor $\vec{k}$ in vielerlei Hinsicht eine Verallgemeinerung des Impulses $\vec{p}$ für einen Kristall und $\hbar\vec{k}$ wird daher auch oft als Quasiimpuls bezeichnet.

Während bei einer ebenen Welle die Geschwindigkeit durch $v_{\vec{k}} = \frac{\hbar\vec{k}}{m}$ gegeben ist, gilt dies für Blochelektronen nicht. Vielmehr erhält man für die Geschwindigkeit einer Blochwelle $\psi_{\vec{k}\nu}(\vec{r})$.

$$\vec{v}_{\vec{k}\nu} = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E_{\nu}(\vec{k})}{\partial \vec{k}}$$

Strom einer Blochwelle

$$\begin{aligned} \vec{j}_{\vec{k}\nu}(\vec{r}) &= \frac{\hbar}{2mi} \left\{ \psi_{\vec{k}\nu}^*(\vec{r}) \partial_{\vec{r}} \psi_{\vec{k}\nu}(\vec{r}) - \psi_{\vec{k}\nu}(\vec{r}) \partial_{\vec{r}} \psi_{\vec{k}\nu}^*(\vec{r}) \right\} \\ &= \frac{\hbar}{2m} \sum_{\vec{h}, \vec{h}'} e^{i(\vec{K}^{\vec{h}} + \vec{K}^{\vec{h}'})\vec{r}} (\vec{k} + \vec{K}^{\vec{h}} + \vec{k} + \vec{K}^{\vec{h}'}) c_{\vec{h}'}^* c_{\vec{h}} \end{aligned}$$

Mittelwert über eine Einheitszelle: $\frac{1}{V_z} \int_{V_z} e^{i(\vec{K}^{\vec{h}} - \vec{K}^{\vec{h}'})\vec{r}} d\vec{r} = \delta_{\vec{h}, \vec{h}'}$

$$\bar{j}_{\vec{k}\nu}^{V_z} = \frac{\hbar}{m} \underbrace{\sum_{\vec{h}} (\vec{k} + \vec{K}^{\vec{h}}) |c_{\vec{h}}|^2}_{\text{Summe der Partialwellen aller Sekundärwellen}}$$

$$\sum_{\vec{h}} c_{\vec{h}}^* \cdot \left\{ \frac{\hbar^2}{2m} (\vec{k} + \vec{K}^{\vec{h}})^2 - E_{\nu}(\vec{k}) \right\} c_{\vec{h}} + \sum_{\vec{h}'} \tilde{V}_{\vec{h}-\vec{h}'} c_{\vec{h}'} = 0$$

$$\begin{aligned}
\partial_{\vec{k}} \sum_{\vec{h}} c_{\vec{h}}^* \cdot \dots &= \sum_{\vec{h}} \left\{ \frac{\hbar^2}{m} (\vec{k} + \vec{K} \vec{h}) - \frac{\partial E_{\nu}(\vec{k})}{\partial \vec{k}} \right\} |c_{\vec{h}}|^2 \\
&+ \sum_{\vec{h}} \frac{\partial c_{\vec{h}}^*}{\partial \vec{k}} \cdot \underbrace{\left\{ \left(\frac{\hbar^2}{2m} (\vec{k} + \vec{K} \vec{h})^2 - E \right) c_{\vec{n}} + \sum_{\vec{h}'} \tilde{V}_{\vec{h}-\vec{h}'} c_{\vec{h}'} \right\}}_{=0} \\
&+ \sum_{\vec{h}} \underbrace{\left\{ \left(\frac{\hbar^2}{2m} (\vec{k} + \vec{K} \vec{h})^2 - E \right) c_{\vec{n}}^* + \sum_{\vec{h}'} \tilde{V}_{\vec{h}-\vec{h}'}^* c_{\vec{h}'}^* \right\}}_{=0} \frac{\partial c_{\vec{h}}}{\partial \vec{k}}
\end{aligned}$$

Also: $\frac{1}{\hbar} \frac{\partial E_{\nu}(\vec{k})}{\partial \vec{k}} \sum_{\vec{h}} |c_{\vec{h}}|^2 = \frac{\hbar}{m} \sum_{\vec{h}} (\vec{k} + \vec{K} \vec{h}) |c_{\vec{h}}|^2$

$$\bar{j}_{\vec{k}\nu}^{V_z} = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E_{\nu}(\vec{k})}{\partial \vec{k}} \sum_{\vec{h}} |c_{\vec{h}}|^2 = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E_{\nu}(\vec{k})}{\partial \vec{k}} \underbrace{\frac{1}{V_z} \int d\vec{r} |\psi_{\vec{k}\nu}(\vec{r})|^2}_{\substack{\bar{n}_{\vec{k}\nu} \\ \text{mittlere Dichte}}}$$

$$\vec{v}_{\vec{k}\nu} = \frac{\bar{j}_{\vec{k}\nu}}{\bar{n}_{\vec{k}\nu}} = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E_{\nu}(\vec{k})}{\partial \vec{k}}$$

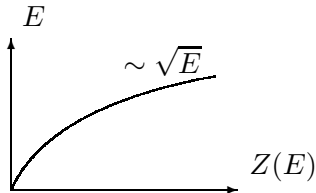
Zustandsdichte n(E)

$n(E) dE$ = Zahl der Zustände pro Elementarzelle mit

$E \leq E_{\nu}(\vec{k}) \leq E + dE$ für alle ν und alle $\vec{k}$ in 1. B.Z.

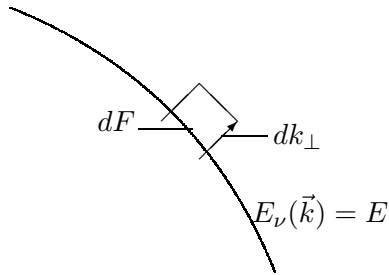
$$n(E) = \underbrace{\sum_{\nu} 2 \frac{V_z}{(2\pi)^3} \int_{1.BZ} d\vec{k} \delta(E - E_{\nu}(\vec{k}))}_{n_{\nu}(E)} \underbrace{\int dE n_{\nu}(E)}_{2 \text{ Zustände (Spin } \uparrow \text{ u. } \downarrow) \text{ pro Band } \nu \text{ und pro Elementarzelle}} = 2$$

freie Elektronen:



$$\begin{aligned}
n(E) &= 2 \frac{V_z}{(2\pi)^3} \int_{-\infty}^{+\infty} d\vec{k} \delta(E - \frac{\hbar^2 k^2}{2m}) \\
d\vec{k} &= d\Omega k^2 dk = d\Omega \frac{m}{\hbar^2} k d\left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m}\right) \\
n(E) &= \frac{V_z}{2\pi^2} \frac{2m}{\hbar^2}^{3/2} \sqrt{E}
\end{aligned}$$

Umformung des B.Z.-Integral: Oberflächenintegral über Fläche $E_{\nu}(\vec{k}) = E$



$$\begin{aligned}
 d\vec{k} &= dF dk_\perp \\
 &= dF \frac{dk_\perp}{dE_\nu(\vec{k})} dE_\nu(\vec{k}) \\
 &= \frac{dF dE_\nu(\vec{k})}{|\text{grad } E_\nu(\vec{k})|}
 \end{aligned}$$

da $\text{grad } E_\nu(\vec{k})$ senkrecht auf die Fläche $E_\nu(\vec{k}) = \text{konst}$ steht.

$$n(E) = 2 \frac{V_z}{(2\pi)^3} \int_{E_\nu(\vec{k})=E} dF \frac{1}{|\text{grad } E_\nu(\vec{k})|}$$

Integrand divergiert an Stellen $\text{grad } E_\nu(\vec{k}) = 0$ (kritische Punkte). $n(E)$ divergiert jedoch nicht für solche Energien, sondern zeigt ein Wurzelverhalten

$$n(E) = \text{konst.} + c\sqrt{E - E_c} \text{ bzw. } c'\sqrt{E_c - E}$$

d.h. die Ableitung $\frac{dn(E)}{dE}$ divergiert (van Hove Singularitäten).
Fermienergie E_F :

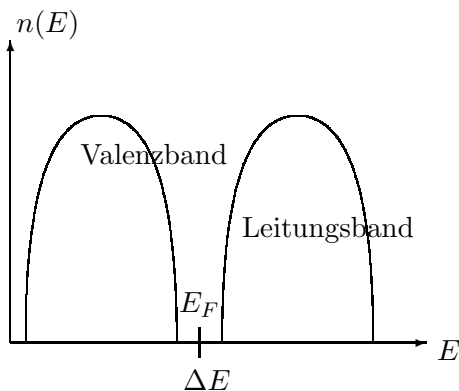
$$\int_0^{E_F} dE n(E) = Z \text{ Zahl der Valenzelektronen (z.B. } Z = 3 \text{ für Al)}$$

Durch diese Gleichung wird die Fermienergie E_F als höchster besetzter Zustand ($E_F = \text{chemisches Potential}$) bestimmt.

Fermifläche: Fläche $E_\nu(\vec{k}) = E_F$ (wichtig für Transport)

Metalle: $n(E_F) > 0$ endliche Leitfähigkeit bei $T \Rightarrow 0$

Halbleiter und Isolatoren: $n(E_F) = 0$ keine Leitfähigkeit bei $T \Rightarrow 0$



Halbleiter:
Bandlücke $\Delta E \leq 3\text{eV}$
Isolator:
Bandlücke $\Delta E \geq 3\text{eV}$
Übergang ist fließend!

Kristalle mit einer ungeraden Zahl an Elektronen pro Elementarzelle sind immer Metalle; denn das letzte Band ist nur teilweise gefüllt und daher ist $n(E_F) > 0$. Kristalle mit einer geraden Zahl von Elektronen können dagegen Metalle oder Halbleiter/Isolatoren sein, ob oberhalb des letzten Bandes ein Bandüberlapp oder eine Bandlücke vorliegt.

2.3 Symmetrien der Bandstruktur

Ausgangspunkt:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \partial_{\vec{r}}^2 + V(\vec{r}) \right) = E_{\nu}(\vec{k}) \psi_{\vec{k}\nu}(\vec{r})$$

$$T_{\vec{R}\vec{n}} \psi_{\vec{k}\nu}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\vec{R}\vec{n}} \psi_{\vec{k}\nu}(\vec{r})$$

Frage: Wie übertragen sich Symmetrien des Potentials auf die Bandstruktur $E_{\nu}(\vec{k})$?

a) $V(\vec{r}) = V(\vec{r} + \vec{R}\vec{n})$

$$\Rightarrow e^{i(\vec{k} + \vec{K}\vec{h})\vec{R}\vec{n}} = e^{i\vec{k}\vec{R}\vec{n}}$$

$$\psi_{\vec{k} + \vec{K}\vec{h}}(\vec{r}) = \psi_{\vec{k}\nu}(\vec{r}) \quad , \quad E_{\nu}(\vec{k} + \vec{K}\vec{h}) = E_{\nu}(\vec{k})$$

Die Wellenfunktionen und Eigenwerte sind periodische Funktionen im reziproken Gitter.

b) $V(\vec{r}) = V^*(\vec{r})$ reelles Potential $\Rightarrow$ Eigenwerte $E_{\nu}(\vec{k})$ reel (da $H = H^+$)

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \partial_{\vec{r}}^2 + V(\vec{r}) \right\} \psi_{\vec{k}\nu}^*(\vec{r}) = E_{\nu}(\vec{k}) \psi_{\vec{k}\nu}^*(\vec{r})$$

$$T_{\vec{R}\vec{n}} = T_{\vec{R}\vec{n}}^* : T_{\vec{R}\vec{n}} \psi_{\vec{k}\nu}^*(\vec{r}) = e^{-i\vec{k}\vec{R}\vec{n}} \psi_{\vec{k}\nu}^*(\vec{r})$$

$$\Rightarrow \psi_{\vec{k}\nu}^*(\vec{r}) = \psi_{-\vec{k}\nu}(\vec{r}) \quad , \quad E_{\nu}(\vec{k}) = E_{\nu}(-\vec{k})$$

Bei reellem Potential zeigt die Bandstruktur $E_{\nu}(\vec{k}) = E_{\nu}(-\vec{k})$ immer Inversionssymmetrie im reziproken Gitter (auch wenn das reale Gitter keine Inversionssymmetrie hat).

c) Drehspiegelung:

$S = \{0, \mathbf{D}\}$ als Symmetrieelement der Punktgruppe; ebenso $S^{-1} = \{0, \mathbf{D}^{-1}\}$

Substituiere:

$\vec{r} = \mathbf{D}\vec{r}'$ in der Schrödingergleichung $V(\vec{r}) = V(\mathbf{D}\vec{r}') \equiv V(\vec{r}')$, $\partial_{\vec{r}}^2 = \partial_{\vec{r}'}^2$ wegen der Rotationsinvarianz des Skalarproduktes. Also gilt

$$\mathbf{H}(\vec{r}') \psi_{\vec{k}\nu}(\mathbf{D}\vec{r}') = E_{\nu}(\vec{k}) \psi_{\vec{k}\nu}(\mathbf{D}\vec{r}')$$

d.h. $\psi_{\vec{k}\nu}(\mathbf{D}\vec{r}')$ ist Eigenlösung zum gleichen Eigenwert $E_{\nu}(\vec{k})$ wie $\psi_{\vec{k}\nu}(\vec{r})$

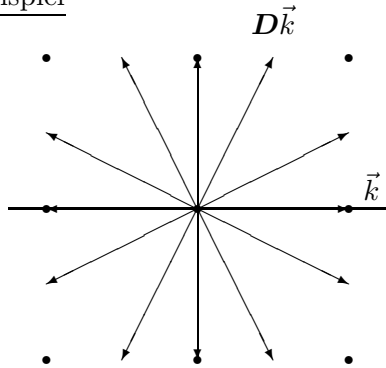
$$\begin{aligned} T_{\vec{R}\vec{n}} \psi_{\vec{k}\nu}(\mathbf{D}\vec{r}') &= e^{\partial_{\vec{r}'} \cdot \vec{R}\vec{n}} \psi_{\vec{k}\nu}(\mathbf{D}\vec{r}') = e^{(\mathbf{D}^{-1} \partial_{\vec{r}'}) \cdot \vec{R}\vec{n}} \psi_{\vec{k}\nu}(\mathbf{D}\vec{r}') \\ &= e^{\partial_{\vec{r}'} \cdot (\mathbf{D}\vec{R}\vec{n})} \psi_{\vec{k}\nu}(\mathbf{D}\vec{r}') = e^{i\vec{k}\vec{R}\vec{n}} \psi_{\vec{k}\nu}(\mathbf{D}\vec{r}') \\ &= e^{i(\mathbf{D}\vec{k}) \cdot (\mathbf{D}\vec{R}\vec{n})} \psi_{\vec{k}\nu}(\mathbf{D}\vec{r}') \end{aligned}$$

d.h. $\psi_{\vec{k}\nu}(\mathbf{D}\vec{r}')$ ist Eigenlösung von $T_{\mathbf{D}\vec{R}\vec{n}} = T_{\vec{R}\vec{n}}$ mit dem Eigenwert $e^{i(\mathbf{D}\vec{k}) \cdot \vec{R}\vec{n}}$, dem gleichen Eigenwert wie $\psi_{\vec{k}\nu}(\vec{r})$. Daher müssen beide Funktionen bis auf einen Phasenfaktor gleich sein (falls keine Entartung vorliegt) und den gleichen Energieeigenwert haben, d.h.

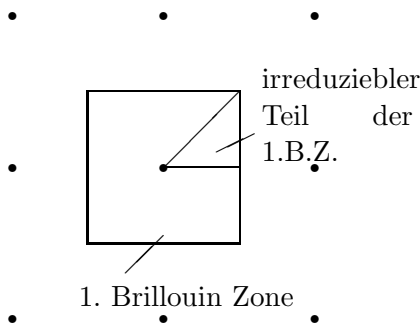
$$\psi_{\vec{k}\nu}(\mathbf{D}\vec{r}') \sim \psi_{\mathbf{D}\vec{k}\nu}(\vec{r}') \quad \text{und} \quad E_{\nu}(\vec{k}) = E_{\nu}(\mathbf{D}\vec{k})$$

Die Bandstruktur $E_\nu(\vec{k})$ hat die gleiche Punktsymmetrie wie das reale Gitter. Die Vektoren $\vec{k}$, $D\vec{k}$, und $D'\vec{k}$ usw. sind daher äquivalent und bilden den Stern von $\vec{k}$.

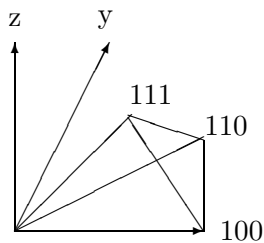
Beispiel



Stern von $\vec{k}$ für das ebene quadratische Gitter: 8 äquivalente $\vec{k}$ -Punkte entsprechend den 8 Symmetrieoperationen.

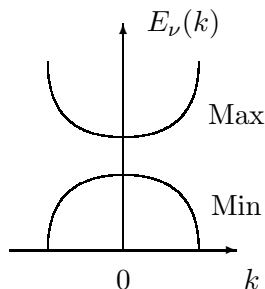


Es genügt daher, die Bandstruktur im sogenannten irreduziablen Teil der ersten Brillouinzone zu bestimmen. Das Verhalten im übrigen Teil der B.Z. ist dann durch die Symmetrie festgelegt.

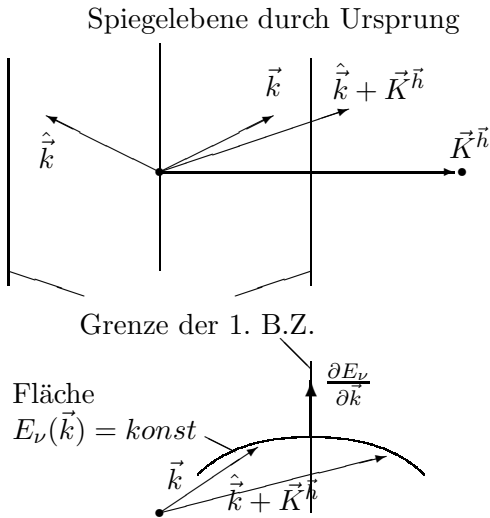


Bei einem kubischen Kristall (48 Symmetrieoperationen) ist das Volumen des irreduziablen Teils der 1. B.Z. $= \frac{1}{48}$ des Gesamtvolumens. Als irreduziablen Teil kann man den "Keil" wählen, der von den Geraden 100, 110 und 111 begrenzt wird (und nach "außen" vom Rand der Brillouinzone).

d) weitere Folgerungen:



$\vec{k} = 0$: Aus $E_\nu(\vec{k}) = E_\nu(-\vec{k})$ folgt $\left. \frac{\partial E_\nu}{\partial k} \right|_{\vec{k}=0} = 0$ falls $E_\nu(\vec{k})$ bei $\vec{k} = 0$ differenzierbar ist. Für jede Richtung von $\vec{k}$ liegt also bei $\vec{k} = 0$ ein Maximum oder ein Minimum vor.



Grenze der Brillouinzone:

Annahme: die Grenze der Brillouinzone verläuft parallel zu einer Spiegelebene durch den Ursprung.

$$E_\nu(\vec{k}) = E_\nu(\hat{k}) = E_\nu(\hat{k} + \vec{K}^h)$$

$$\Rightarrow \left. \frac{\partial E_\nu}{\partial \vec{k}} \right|_{\vec{k} \text{ auf Z.g.}} \cdot \vec{K}^h = 0$$

Auf der Zonengrenze (Z.g.) ist der Gradient $\frac{\partial E_\nu}{\partial \vec{k}}$ senkrecht zur Normalen bzw. die Flächen $E_\nu(\vec{k}) = konst.$ schneiden die Zonengrenze in einem rechten Winkel.

2.4 Bandstruktur in einer Dimension

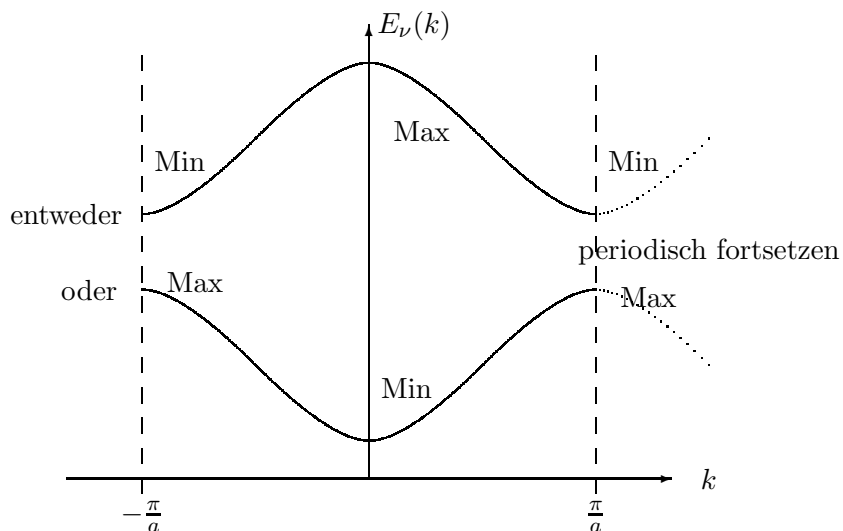
$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \partial_x^2 + v(x) \right) \psi_{k\nu}(x) = E_\nu \psi_{k\nu}(x)$$

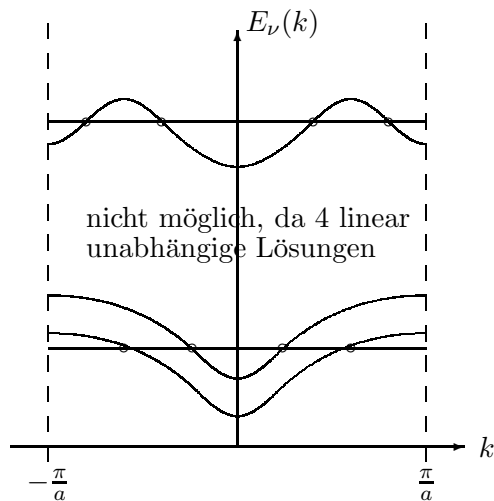
$$V(x) = V(x + na) = V^*(x) \quad , \quad a = \text{Gitterkonstante}$$

Da das Potential $V(x)$ periodisch und reel ist, gilt für die Energiewerte

$$E_\nu(k) = E_\nu(k + \frac{2\pi}{a}h) = E_\nu(-k) \quad , \quad h = 0, \pm 1, \pm 2$$

d.h. $E_\nu(k)$ ist eine symmetrische Funktion um $k = 0$ und $k = \frac{\pi}{a}$ sowie $k = -\frac{\pi}{a}$. Falls $E_\nu(k)$ an diesen Stellen differenzierbar ist, liegt dort ein Maximum oder Minimum vor.





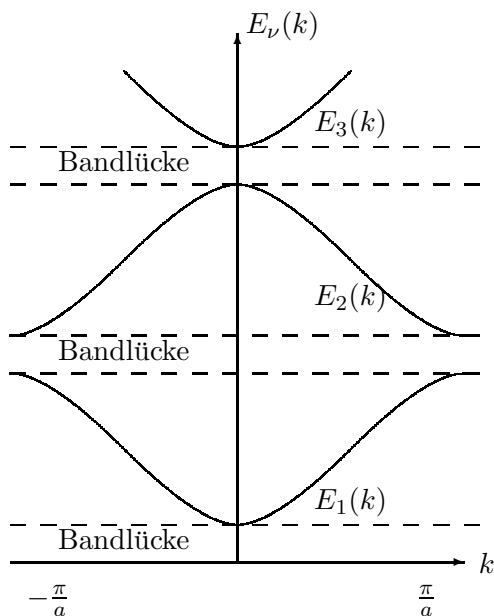
Maxima oder Minima an anderer Stelle außer $k = 0$ und $k = \pm \frac{\pi}{a}$ sind nicht möglich; denn eine Differentialgleichung 2-ter Ordnung hat für jede Energie nur 2 linear unabhängige Lösungen, z.B.

$$\psi_{k\nu}(x) \text{ und } \psi_{-k\nu}(x)$$

also. $E_\nu(k)$ variiert monoton zwischen 0 und $\pm \frac{\pi}{a}$.

Aus diesem Grund ist auch ein Bandüberlapp nicht möglich. Diese Aussage, z.B. nur zwei unabhängige Lösungen, sind jedoch nur auf eine Dimension beschränkt.

Weiterhin lässt sich zeigen, dass man abwechselnd immer ein Band mit einem Minimum und ein Band mit einem Maximum bei $k = 0$ erhält, so dass die allgemeinste Bandstruktur in einer Dimension folgendes Aussehen hat:



Für Energien in den Bandlücken existieren auch zwei linear unabhängige Lösungen, allerdings haben diese komplexe k-Vektoren und spielen im unendlichen Volumen keine Rolle, da sie nicht normierbar sind. Sie sind jedoch sehr wichtig für endliche Volumina, z.B. für Oberflächen und Grenzflächen.

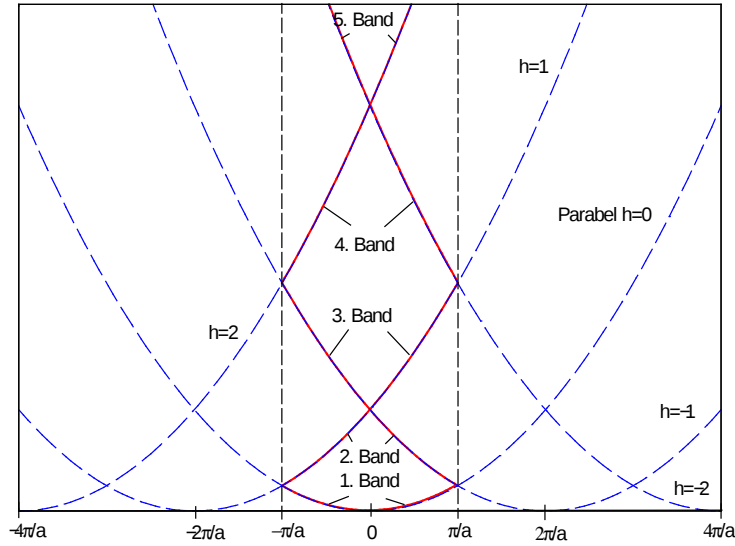
Spezialfall $V=0$: freie Elektronen.

Wie verhält sich die normale Beschreibung von freien Elektronen $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ mit unbeschränkten k-Werten zur Beschreibung in der Bandtheorie mit reduzierten k-Werten in der 1. Brillouinzone und verschiedenen Bändern ν ?

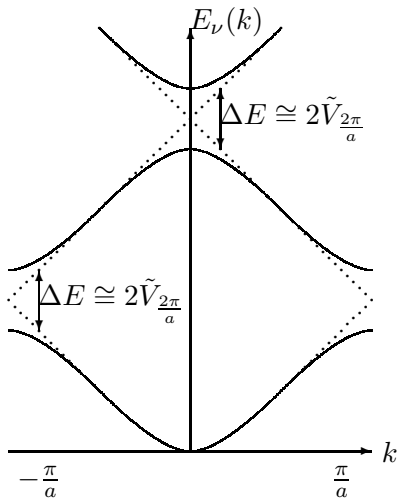
$$\det \left| \left(\frac{\hbar^2}{2m} \left(k + \frac{2\pi}{a} h \right)^2 - E \right) \delta_{hh'} \right| = 0$$

Lösungen: $E = E_\nu(k) = \frac{\hbar^2}{2m} \left(k + \frac{2\pi}{a} h \right)^2$ mit k in der 1.B.Z. d.h. $-\frac{\pi}{a} < k \leq \frac{\pi}{a}$
Die Bandstruktur besteht aus all den Teilästen der Parabeln k^2 , $\left(k + \frac{2\pi}{a} h \right)^2$, $\left(k - \frac{2\pi}{a} h \right)^2$,

$(k + \frac{4\pi}{a}h)^2$ usw. , die in die erste Brillouinzone fallen. An den Kreuzungspunkten $k = 0$, $k = \pm \frac{\pi}{a}$ ist $E_\nu(k)$ nicht analytisch, z.B. ändert sich $v_k = \frac{\partial E}{\partial k}$ unstetig.



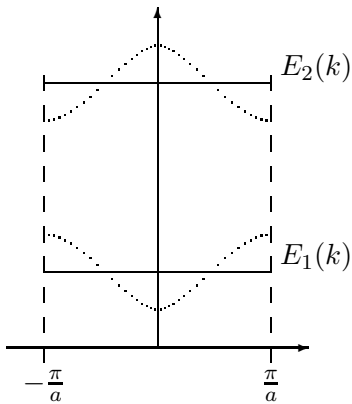
Man erhält also ein vollständiges System von Lösungen, indem man entweder die Parabel $h = 0$ ($E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$) wählt und unbeschränkte k -Werte zulässt („ausgedehntes Zonenschema“) oder indem man k auf die erste Brillouinzone reduziert, dafür aber alle Parabeläste mitnimmt („reduziertes Zonenschema“)



schwaches Potential:

Bei einem endlichen Kristallpotential werden die Entartungen an den Schnittpunkten der Parabeläste bei $k = 0$ und $k = \pm \frac{\pi}{a}$ aufgehoben. Es ergeben sich Bandaufspaltungen und infolgedessen Bandlücken, die durch die Fourierkoeffizienten $\tilde{V}_h$ des Potentials bestimmt sind (nächstes Kapitel). Die Bandlücken sind also klein, solange das Potential schwach ist

$$\Delta E_{\text{Lücke}} \ll \Delta E_{\text{Bandbreite}}$$



starkes Potential:

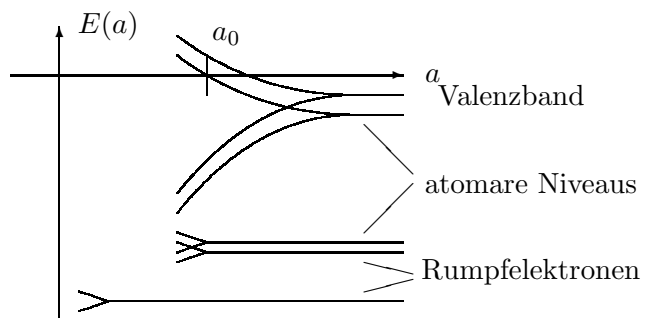
Bei einem starken und lokalisierten Potential sind die Elektronen fest an den Ionen gebunden, so dass die Wellenfunktionen kaum überlappen. Dies ist der atomare Grenzfall.

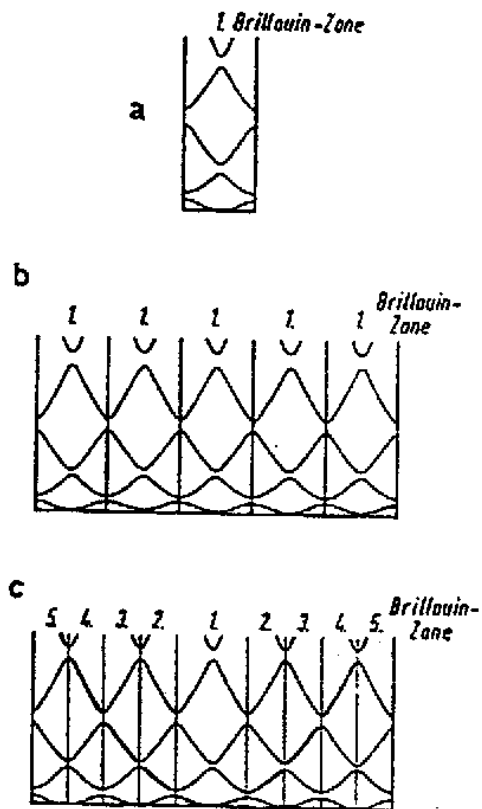
$$E_n(k) \approx E_n \text{ Niveau des isolierten Atoms}$$

$$\Delta E_{\text{Lücke}} \gg \Delta E_{\text{Bandbreite}}$$

(siehe nächste Kapitel)

Bandbreite als Funktion der Gitterkonstante:





reduziertes Schema

periodisches Schema

ausgedehntes Schema

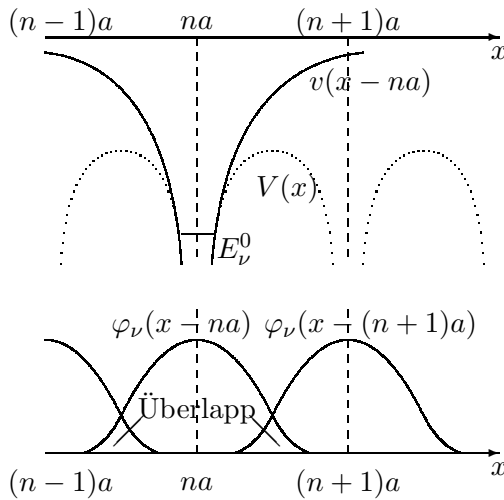
Abb. 22. Die verschiedenen Darstellungsmöglichkeiten der Bandstruktur im k -Raum am Beispiel einer einfachen ein-dimensionalen Bandstruktur: a) reduziertes Zonenschema, b) wiederholtes Zonenschema, c) ausgedehntes Zonenschema

Kapitel 3

Fast freie und stark gebundene Elektronen

3.1 Stark gebundene Elektronen (“tight binding“)

Wir betrachten hier den Grenzfall eines sehr starken Atompotentials, so dass die an verschiedenen Atomen gebundenen Orbitale nur wenig überlappen. Dies trifft immer für die Rumpfelektrone zu, aber näherungsweise auch für die d-Orbitale der Übergangsmetalle und die f-Orbitale der seltenen Erden und Aktiniden.



Näherungsweise kann man das Kristallpotential als eine Summe von Atompotentialen betrachten

$$V(\vec{r}) \cong \sum_{\vec{n}} v(\vec{r} - \vec{R}^{\vec{n}})$$

In der Nähe von Atom $\vec{n}$ ist

$$V(\vec{r}) \cong v(\vec{r} - \vec{R}^{\vec{n}}) + \Delta V$$

Die Atomzustände $\varphi_{\nu}(\vec{r} - \vec{R}^{\vec{n}})$ erfüllen die Gleichung:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \partial_{\vec{r}}^2 + v(\vec{r} - \vec{R}^{\vec{n}}) \right) \varphi_{\nu}(\vec{r} - \vec{R}^{\vec{n}}) = E_{\nu}^0 \varphi_{\nu}$$

Im folgenden unterdrücken wir den Index ν für das Atomniveau ($E_{\nu}^0 \varphi_{\nu} \Rightarrow E^0$), nehmen aber an, dass dieses Niveau $2l + 1$ -fach entartet ist, z.B. $l = 2 \rightarrow 5$ -fache Entartung der d-Orbitale. Daher gibt es 5 verschiedene Atomfunktionen $\varphi_{\nu}(\vec{r})$, $\nu = 1 \dots 5$, zum gleichen Eigenwert E^0 . Diese Entartung wird im Kristall aufgehoben werden.

LCAO-Ansatz (linear combination of atomic orbitals) für Blochfunktion $\psi_{\vec{k}}(\vec{r})$:

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) \cong \sum_{\vec{n}, \nu} c_{\vec{k}\nu} \varphi_{\nu}(\vec{r} - \vec{R}^{\vec{n}})$$

Erfüllung des Blochtheorems: $\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\vec{r}} U_{\vec{k}}(\vec{r})$, $U_{\vec{k}}(\vec{r}) = U_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}^{\vec{n}})$

$$\begin{aligned}
 c_{\vec{n}\nu} &= e^{i\vec{k}\vec{R}^{\vec{n}}} c_{\nu} \\
 \psi_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}^{\vec{n}}) &= e^{i\vec{k}\vec{R}^{\vec{n}}} \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) \\
 &= \sum_{\vec{n}, \nu} c_{\vec{n}\nu} \varphi_{\nu}(\vec{r} - \vec{R}^{\vec{n}} + \vec{R}^{\vec{m}}) \\
 &= \sum_{\vec{n}-\vec{m}, \nu} c_{\vec{n}-\vec{m}, \nu} \varphi_{\nu}(\vec{r} - \vec{R}^{\vec{n}})
 \end{aligned}$$

Einsetzen in Schrödingergleichung:

$$\begin{aligned}
 \sum_{\vec{n}\nu} e^{i\vec{k}\vec{R}^{\vec{n}}} c_{\nu} \left(\underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m} \partial_{\vec{r}}^2 + v(\vec{r} + \vec{R}^{\vec{n}})}_{\rightarrow E^0 \text{ da } \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \partial_{\vec{r}}^2 + v(\vec{r})\right) \varphi_{\nu} = E^0 \varphi_{\nu}} + (V(\vec{r}) - v(\vec{r} - \vec{R}^{\vec{n}})) \right) \varphi_{\nu}(\vec{r} - \vec{R}^{\vec{n}}) \\
 = E \sum_{\vec{n}\nu} e^{i\vec{k}\vec{R}^{\vec{n}}} c_{\nu} \varphi_{\nu}(\vec{r} - \vec{R}^{\vec{n}})
 \end{aligned}$$

Matrizelementbildung mit $\varphi_{\nu'}(\vec{r})$ (Atomfunktion $\varphi_{\nu'}$ bei $\vec{R}^{\vec{n}'} = 0$)

$$\sum_{\nu} \left\{ (E^0 - E) S_{\nu'\nu}(\vec{k}) + W_{\nu'\nu}(\vec{k}) \right\} c_{\nu} = 0$$

mit

$$\begin{aligned}
 S_{\nu'\nu}(\vec{k}) &= \sum_{\vec{n}} e^{i\vec{k}\vec{R}^{\vec{n}}} \underbrace{\left(\varphi_{\nu'}(\vec{r}), \varphi_{\nu}(\vec{r} - \vec{R}^{\vec{n}}) \right)}_{S_{\nu'\nu}^0 \text{ Überlappmatrix} = S_{\nu'\nu}^{(n)}} \\
 W_{\nu'\nu}(\vec{k}) &= \sum_{\vec{n}} e^{i\vec{k}\vec{R}^{\vec{n}}} \underbrace{\left(\varphi_{\nu'}(\vec{r}), (V(\vec{r}) - v(\vec{r} - \vec{R}^{\vec{n}})) \varphi_{\nu}(\vec{r} - \vec{R}^{\vec{n}}) \right)}_{W_{\nu'\nu}^0(\vec{k}) \text{ Potentialmatrix}}
 \end{aligned}$$

Lösungsbedingung:

$$\det \left\{ (E^0 - E) S_{\nu'\nu}(\vec{k}) + W_{\nu'\nu}(\vec{k}) \right\} = 0 \quad \text{mit } \nu', \nu = 1, \dots, 2l + 1$$

$\Rightarrow (2l + 1)$ -Lösungen $E_{\mu}(\vec{k})$, $\mu = 1, \dots, 2l + 1$

Aufhebung der Entartung und $\vec{k}$ -abhängigen Dispersion.

keine Entartung (s-Orbitale, $l = 0$)

$$\begin{aligned}
 (E^0 - E) S_{\nu\nu}(\vec{k}) + W_{\nu\nu}(\vec{k}) &= 0 \\
 S_{\nu\nu}(\vec{k}) &= 1 + \sum_{\vec{n} \neq 0} e^{i\vec{k}\vec{R}^{\vec{n}}} \left(\varphi_{\nu}(\vec{r}), \varphi_{\nu}(\vec{r} - \vec{R}^{\vec{n}}) \right) = 1 + \sum_{\vec{n} \neq 0} e^{i\vec{k}\vec{R}^{\vec{n}}} S_{\nu\vec{n}} \\
 W_{\nu\nu}(\vec{k}) &= C_{\nu} + \sum_{\vec{n} \neq 0} A_{\nu\vec{n}} e^{i\vec{k}\vec{R}^{\vec{n}}}
 \end{aligned}$$

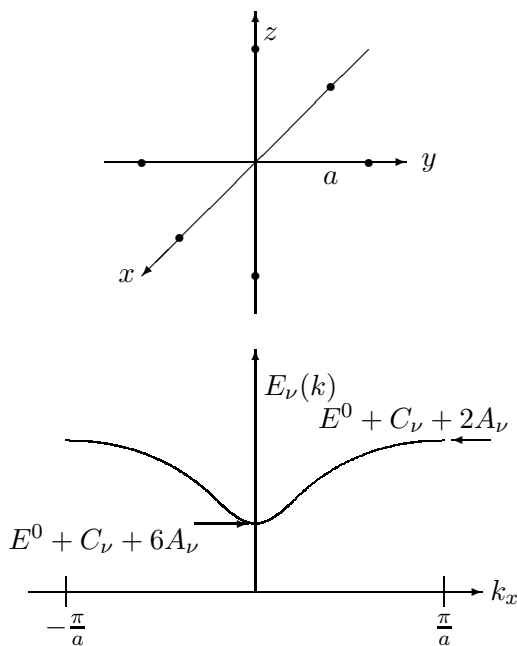
$$C_\nu = W_{\nu'\nu}^{00} = (\varphi_{\nu'}(\vec{r}), (V(\vec{r}) - v(\vec{r})) \varphi_\nu(\vec{r})) \quad \text{“Coulombintegral“}$$

$$A_{\nu\vec{n}} = W_{\nu'\nu}^{0n}(\varphi_{\nu'}(\vec{r}), (V(\vec{r}) - v(\vec{r} - \vec{R}^{\vec{n}})) \varphi_\nu(\vec{r} - \vec{R}^{\vec{n}})) \quad \text{“Austauschintegral“}$$

$$E_\nu(\vec{k}) = E_0 + \frac{C_\nu + \sum_{\vec{n} \neq 0} A_{\nu\vec{n}} e^{i\vec{k}\vec{R}^{\vec{n}}}}{1 + \sum_{\vec{n} \neq 0} S_{\nu\vec{n}} e^{i\vec{k}\vec{R}^{\vec{n}}}}$$

Die größten Beiträge erhält man bei den Summen $\sum_{\vec{n} \neq 0}$ von den nächsten Nachbarn. In erster Näherung kann man den Überlapp vernachlässigen ($S_{\nu\vec{n}} \cong 0$), da er nur die Potentialeffekte korrigiert.

$$E_\nu(\vec{k}) \cong E_0 + C_\nu + \sum_{\vec{n}=n.N.} e^{i\vec{k}\vec{R}^{\vec{n}}} A_{\nu\vec{n}}$$



Beispiel: kubisch primitives Gitter, 6 n.N. im Abstand a

$$E_\nu(\vec{k}) \cong E_0 + C_\nu + 2A_\nu$$

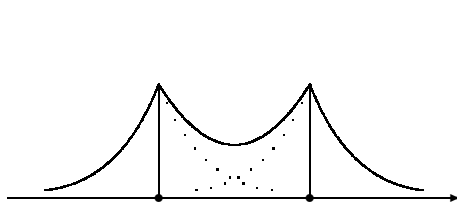
$$\cdot (\cos k_x a + \cos k_y a + \cos k_z a)$$

$$C_\nu < 0 \quad (\text{siehe Figur})$$

anziehendes Potential der nächsten Nachbarn.

$$A_\nu < 0$$

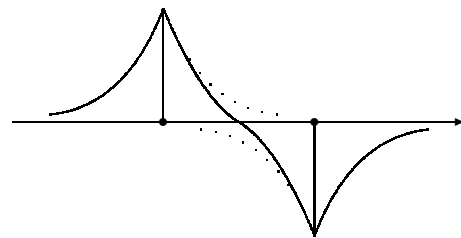
$\varphi_\nu(\vec{r})$ und $\varphi_\nu(\vec{r} - \vec{R}^{n.N.})$ haben gleiche Vorzeichen, aber $V(\vec{r} - v(\vec{r} - \vec{R}^{\vec{n}})) < 0$



$k = 0$ ist bindender Zustand

$$\Psi_k = \sum e^{ikR^n} \cdot \phi_\nu(r - R^n)$$

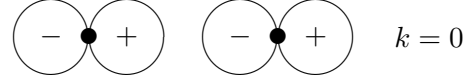
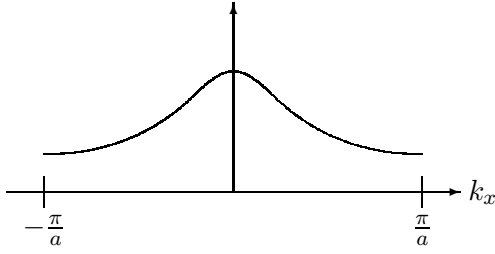
$$\Psi_{k=0} = \phi(x) + \phi(x+a) + \dots$$



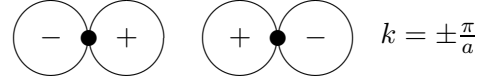
$k_x = \frac{\pi}{a}$ ist antibindender Zustand

$$\Psi_{k=\frac{\pi}{a}} = \phi(x) - \phi(x+a) + \dots$$

Für p-Orbitale kann man auch bindende Bänder mit Minima am Rand der Brillouinzone bekommen.



im Überlappbereich haben $\varphi(x)$ und $\varphi(x+a)$ ein entgegengesetztes Vorzeichen: $A_\nu > 0$ (antibindender Zustand) bindender Zustand bei $k = \pm \frac{\pi}{a}$:



Wannierfunktionen: Es existiert eine exakte Darstellung für die Blochwelle $\psi_{\vec{k}\nu}$, die die Form des LCAO-Ansatzes hat.

$$\psi_{\vec{k}\nu} = \sqrt{\frac{V_z}{(2\pi)^3}} \sum_{\vec{n}} e^{i\vec{k}\vec{R}^{\vec{n}}} w_\nu(\vec{r} - \vec{R}^{\vec{n}})$$

An Stelle der Atomfunktionen treten hier Wannierfunktionen, die an der Stelle $\vec{R}^{\vec{n}}$ zentriert sind. Wegen

$$\frac{V_z}{(2\pi)^3} \int_{1.B.Z.} d\vec{k} e^{-i\vec{k}(\vec{R}^{\vec{n}} - \vec{R}^{\vec{n}'})} = \delta_{\vec{n}, \vec{n}'}$$

ergeben sich diese zu:

$$w_\nu(\vec{r} - \vec{R}^{\vec{n}}) = \sqrt{\frac{V_z}{(2\pi)^3}} \int_{1.B.Z.} d\vec{k} e^{-i\vec{k}\vec{R}^{\vec{n}}} \psi_{\vec{k}\nu}(\vec{r})$$

Ungleich den Atomfunktionen, sind die Wannierfunktionen zu verschiedenen Gitterplätzen orthogonal:

$$\begin{aligned} & \int d\vec{r} w_\nu^*(\vec{r} - \vec{R}^{\vec{n}}) w_{\nu'}(\vec{r} - \vec{R}^{\vec{n}'}) \\ &= \frac{V_z}{(2\pi)^3} \int_{1.B.Z.} d\vec{k} \int_{1.B.Z.} d\vec{k}' e^{-i\vec{k}'\vec{R}^{\vec{n}'} + i\vec{k}\vec{R}^{\vec{n}}} \underbrace{\int d\vec{r} \psi_{\vec{k}\nu}^*(\vec{r}) \psi_{\vec{k}'\nu'}(\vec{r})}_{\delta(\vec{k} - \vec{k}') \delta_{\nu\nu'}} \\ &= \delta_{\nu\nu'} \frac{V_z}{(2\pi)^3} \int_{1.B.Z.} d\vec{k} e^{i\vec{k}(\vec{R}^{\vec{n}} - \vec{R}^{\vec{n}'})} \\ &= \delta_{\nu\nu'} \delta_{\vec{n}\vec{n}'} \end{aligned}$$

Wannierfunktionen treten bei einer Fourieranalyse der Bandstruktur auf natürliche Weise auf ($E_\nu(\vec{k}) = E_\nu(\vec{k} + \vec{k}^{\vec{n}})$):

$$E_\nu(\vec{k}) = \sum_{\vec{n}} \tilde{E}_\nu^{\vec{n}} e^{i\vec{k}\vec{R}^{\vec{n}}} \quad \text{mit} \quad \tilde{E}_\nu^{\vec{n}} = \frac{V_z}{(2\pi)^3} \int_{1.B.Z.} d\vec{k} e^{-i\vec{k}\vec{R}^{\vec{n}}} E_\nu(\vec{k})$$

Die Entwicklungskoeffizienten $\tilde{E}_\nu^{\vec{n}}$ sind Matrixelemente des Hamiltonoperators mit Wannierfunktionen.

$$\begin{aligned}
\langle \nu' \vec{n}' | H | \nu \vec{n} \rangle &= \int d\vec{r} w_{\nu'}^*(\vec{r} - \vec{R}^{\vec{n}'}) H w_\nu(\vec{r} - \vec{R}^{\vec{n}}) \text{ Hüpfmatrixelement} \\
\langle \nu' \vec{n}' | H | \nu \vec{n} \rangle &= \frac{V_z}{(2\pi)^3} \int_{1.B.Z.} d\vec{k} d\vec{k}' e^{i\vec{k}'\vec{R}^{\vec{n}'} - i\vec{k}\vec{R}^{\vec{n}}} \underbrace{\int d\vec{r} \psi_{\vec{k}'\nu'}^*(\vec{r}) H \psi_{\vec{k}\nu}(\vec{r})}_{E_\nu(\vec{k})\delta(\vec{k}-\vec{k}')\delta_{\nu\nu'}} \\
&= \delta_{\nu\nu'} \frac{V_z}{(2\pi)^3} \int_{1.B.Z.} d\vec{k} e^{-i\vec{k}(\vec{R}^{\vec{n}} - \vec{R}^{\vec{n}'})} E_\nu(\vec{k}) \equiv \delta_{\nu\nu'} \tilde{E}_\nu^{\vec{n}-\vec{n}'}
\end{aligned}$$

Leider sind die Wannierfunktionen nicht so gut lokalisiert, wie dies für numerische Rechnungen sinnvoll wäre. Sie spielen jedoch eine große Rolle in Modellrechnungen z.Z. für Transporteigenschaften, lokalisierte Fehlstellen usw. Im Grenzfall starker Bindung (verschwindender Überlapp) gehen die Wannierfunktionen in die Atomfunktionen über. Sie sind jedoch auch im Grenzfall eines schwachen Potentials definiert. Z.B. für freie Elektronen in einer Dimension ist die Wannierfunktion des niedrigsten Bandes gegeben durch

$$w_1(x - na) = \sqrt{\frac{a}{2\pi}} \int_{-\pi/a}^{+\pi/a} dk \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-ik(x-na)} = \frac{\sqrt{a}}{\pi} \frac{\sin \frac{\pi}{a}(x - na)}{(x - na)} .$$

Offenbar ist diese Funktion nur äußerst schwach lokalisiert.

3.2 Fast freie Elektronen

$$\left(-\frac{2\hbar^2}{2m}(\vec{k} + \vec{K}^{\vec{h}})^2 - E \right) c_{\vec{h}} + \sum_{\vec{h}'} \tilde{V}_{\vec{h}-\vec{h}'} c_{\vec{h}'} = 0 \quad , \quad \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{h}} c_{\vec{h}} e^{i(\vec{k} + \vec{K}^{\vec{h}})\vec{r}}$$

V=0:

$$\begin{aligned}
\text{entweder} \quad E &= \frac{\hbar^2}{2m}(\vec{k} + \vec{K}^{\vec{h}})^2 \quad \text{und} \quad c_{\vec{h}} = 1 \quad \text{bzw.} \quad \psi_{\vec{k}\nu}(\vec{r}) = e^{i(\vec{k} + \vec{K}^{\vec{h}})\vec{r}} \\
\text{oder} \quad E &\neq \frac{\hbar^2}{2m}(\vec{k} + \vec{K}^{\vec{h}})^2 \quad \text{und} \quad c_{\vec{h}} = 0
\end{aligned}$$

V schwach:

$$c_{\vec{h}} = \frac{\sum_{\vec{h}'} \tilde{V}_{\vec{h}-\vec{h}'} c_{\vec{h}'}}{-\frac{2\hbar^2}{2m}(\vec{k} + \vec{K}^{\vec{h}})^2 + E}$$

nur die $c_{\vec{h}}$'s können wesentlich von Null verschieden sein, für die $\frac{2\hbar^2}{2m}(\vec{k} + \vec{K}^{\vec{h}})^2 \cong E$ ist.

a) Normalfall:

nur für $\vec{K}^{\vec{h}_0}$ gilt: $E \cong \frac{2\hbar^2}{2m}(\vec{k} + \vec{K}^{\vec{h}})^2$

dann ist $c_{\vec{h}_0}$ groß: $\left(-\frac{2\hbar^2}{2m}(\vec{k} + \vec{K}^{\vec{h}})^2 - E + \tilde{V}_0 \right) c_{\vec{h}_0} \cong 0$

$E \cong \frac{2\hbar^2}{2m}(\vec{k} + \vec{K}^{\vec{h}})^2 + \tilde{V}_0$ um $\tilde{V}_0$ verschobene freie Elektronenparabel

$c_{\vec{h}_0} \cong 1$ aber alle anderen $c_{\vec{h}}$ mit $\vec{h} \neq \vec{h}_0$ sind klein

$$c_{\vec{h}} \cong \frac{V_{\vec{h}-\vec{h}_0}}{\frac{2\hbar^2}{2m} \{(\vec{k} + \vec{K}^{\vec{h}_0})^2 - (\vec{k} + \vec{K}^{\vec{h}})^2\}} \quad , \quad |c_{\vec{h}}| \ll 1$$

b) Sonderfälle:

Es gibt mehrere $\vec{K}^{\vec{h}}$ s, für die $\frac{\hbar^2}{2m}(\vec{k} + \vec{K}^{\vec{h}})^2 \cong E$ z.B. 2 Stück: $\vec{k}^{\vec{h}} = 0$ und $\vec{k}^{\vec{h}} \neq 0 \Rightarrow c_0$ und $c_{\vec{h}}$ groß, $c_{\vec{h}'}$ klein.

$$\begin{aligned} & \left(\frac{\hbar^2}{2m} \vec{k}^2 - E + \tilde{V}_0 \right) c_0 + \tilde{V}_{-\vec{h}} c_{\vec{h}} = 0 \\ & \tilde{V}_0 c_0 + \left(\frac{\hbar^2}{2m} (\vec{k} + \vec{K}^{\vec{h}})^2 - E + \tilde{V}_0 \right) c_{\vec{h}} = 0 \\ \Rightarrow & \left(\frac{\hbar^2}{2m} \vec{k}^2 - E + \tilde{V}_0 \right) \left(\frac{\hbar^2}{2m} (\vec{k} + \vec{K}^{\vec{h}})^2 - E + \tilde{V}_0 \right) = |\tilde{V}_{\vec{h}}|^2 \quad , \text{ da } \tilde{V}_{-\vec{h}} = \tilde{V}_0^* \text{ falls } V(\vec{r}) \text{ reell} \\ & E_{\pm}(\vec{k}) = V_0 + \frac{\hbar^2}{2m} \left\{ \frac{1}{2} (\vec{k}^2 + (\vec{k} + \vec{K}^{\vec{h}})^2) \pm \sqrt{(\vec{k}^2 + (\vec{k} - \vec{K}^{\vec{h}})^2)^2 + \left| \frac{2m}{\hbar^2} \tilde{V}_{\vec{h}} \right|^2} \right\} \end{aligned}$$

speziell: $\vec{k}^2 = (\vec{k} + \vec{K}^{\vec{h}})^2 \Rightarrow E_{\pm} = V_0 + \frac{\hbar^2}{2m} \vec{k}^2 \pm |\tilde{V}_{\vec{h}}|$ Aufspaltung und Aufhebung der Entartung

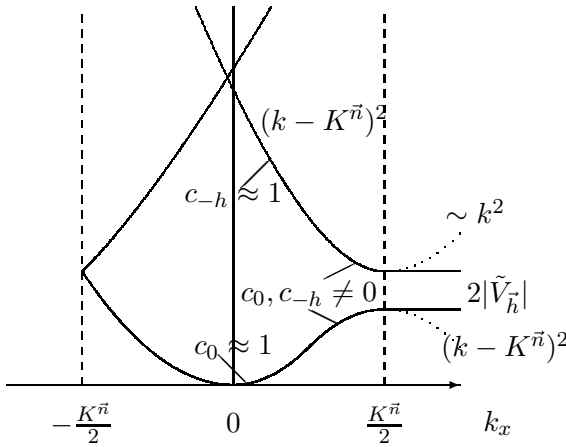
$$\begin{aligned} & \frac{\hbar^2}{2m} \left| \vec{k}^2 + (\vec{k} + \vec{K}^{\vec{h}})^2 \right| \gg |\tilde{V}_{\vec{h}}| \\ \Rightarrow E = & \begin{cases} V_0 + \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m} & \text{für + Zeichen} \\ V_0 + \frac{\hbar^2 (\vec{k} + \vec{K}^{\vec{h}})^2}{2m} & \text{für - Zeichen} \end{cases} \end{aligned}$$

Übereinstimmung mit Fall a): $c_0 = 1$ und $c_{\vec{h}} = 0$ (+ Zeichen)
 $c_0 = 0$ und $c_{\vec{h}} = 1$ (- Zeichen)

$\vec{K}^{\vec{h}} = (-K^{\vec{h}}, 0, 0)$ x-Achse in Richtung von $-\vec{K}^{\vec{h}}$

$\vec{k} = (k_x, 0, 0)$ k_y und k_z Null setzen:

$$E_{\pm}(k_x, 0, 0) = V_0 + \frac{\hbar^2}{2m} \left\{ \frac{k_x^2 + (k_x - K^{\vec{h}})^2}{2} + \sqrt{\left(\frac{k_x^2 - (k_x - K^{\vec{h}})^2}{2} \right)^2 + \left| \frac{2m}{\hbar^2} \tilde{V}_{\vec{h}} \right|^2} \right\}$$



Die gleiche Aufspaltung tritt an jedem Schnittpunkt von zwei Parabeln $(k + K^{\vec{h}})^2 = (k + K^{\vec{h}'})^2$ auf.

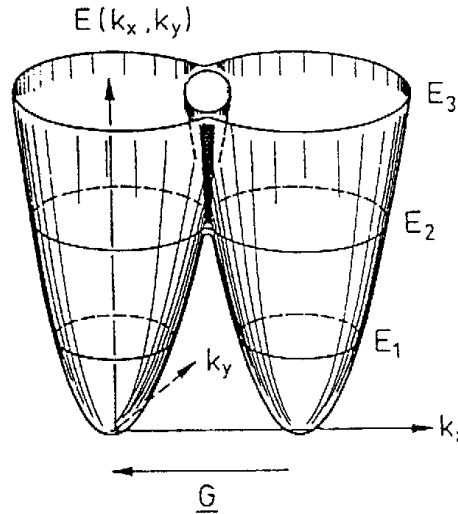
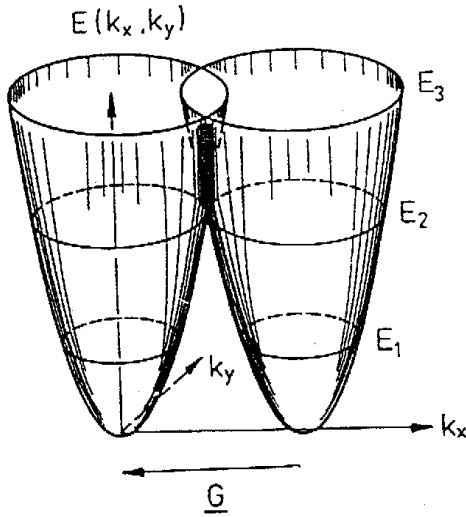
Aufspaltung:

$$\Delta E \approx 2|\tilde{V}_{\vec{h}-\vec{h}'}|$$

entsprechend für 2-dimensional: $\vec{k} = (k_x, k_y, 0) \Rightarrow E_{\pm}(k_x, k_y, 0)$

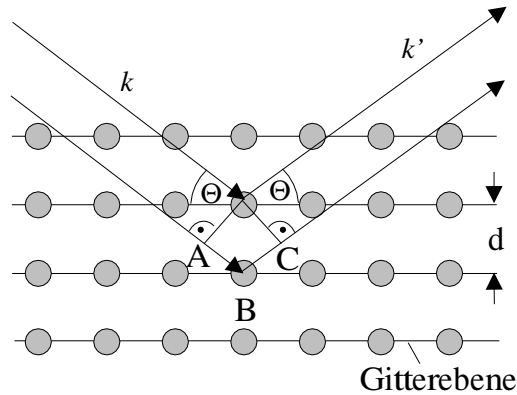
Die Paraboloid $k_x^2 + k_y^2$ und $(k_x - K^{\vec{h}})^2 + k_y^2$ spalten an der Schnitlinie auf.

Allgemeiner Fall: $k_x \rightarrow k_{\parallel}, k_y \rightarrow k_{\text{bot}}$ parallele u. senkrechte Komponente von $\vec{k}$ in Bezug auf $\vec{K}^{\vec{h}}$.



$\vec{k}^2 = (\vec{k} + \vec{K}^{\vec{h}})^2$ als Braggbedingung:

Die an benachbarten Netzebenen ($\perp \vec{K}^{\vec{h}}$) gestreuten Wellen sind in Phase, falls Strecke $A - B - C = n\lambda$ bzw. falls $2d \sin \Theta = n\lambda$



Dies ist identisch mit $\vec{k}^2 = (\vec{k} + \vec{K}^{\vec{h}})^2$

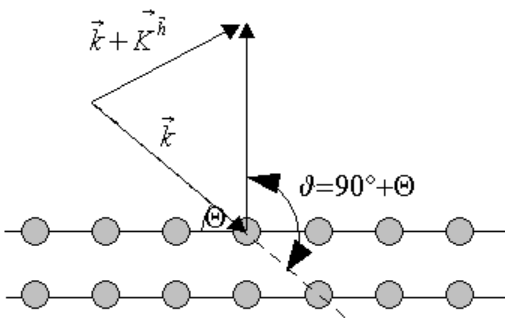
$$k^2 = k^2 + K^{\vec{h}^2} + 2kK^{\vec{h}} \underbrace{\cos \vartheta}_{-\sin \vartheta}$$

$$K^{\vec{h}} = 2k \sin \vartheta$$

$$k = \frac{2\pi}{\lambda}, \quad K^{\vec{h}} = n \frac{2\pi}{d}$$

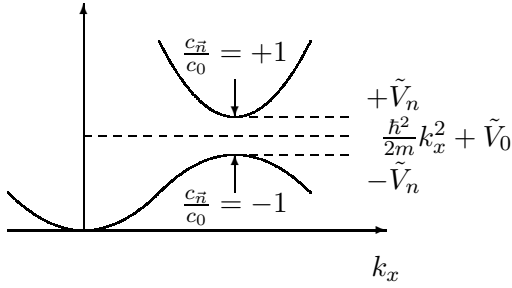
$$n\lambda = 2d \sin \vartheta,$$

$n=1$ Grundreflex, $n=2,3,\dots$ Reflex höherer Ordnung (falls $\vec{K}^{\vec{h}}$ nicht teilerfremd ist)



Wellenfunktionen in Braggbedingung ($\vec{k}^2 = (\vec{k} + \vec{K}^{\vec{h}})^2$)

Annahme $V_{\vec{h}} > 0$:



$$E_{\pm} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \tilde{V}_0 \pm |\tilde{V}_{\vec{h}}|$$

$$\frac{c_{\vec{h}}}{c_0} = \frac{\tilde{V}_{\vec{h}}}{E - \tilde{V}_0 - \frac{\hbar^2 (\vec{k} + \vec{K}^{\vec{h}})^2}{2m}} = \pm \frac{\tilde{V}_{\vec{h}}}{|\tilde{V}_{\vec{h}}|} = \pm \text{sign} \tilde{V}_{\vec{h}}$$

unteres Band $\frac{c_h}{c_0} = -1$:

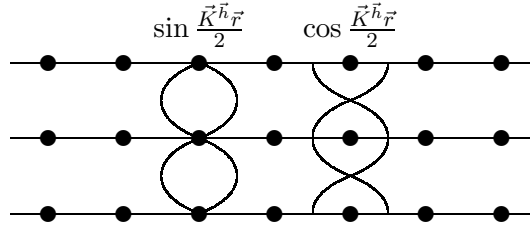
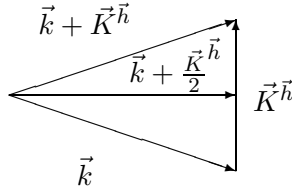
$$\psi_{k-}(\vec{r}) = \left(e^{i\vec{k}\vec{r}} - e^{i(\vec{k} + \vec{K}^{\vec{h}})\vec{r}} \right) \frac{1}{\sqrt{2}}$$

$$= -\sqrt{2} i e^{(\vec{k} + \vec{K}^{\vec{h}}/2)\vec{r}} \sin \frac{\vec{K}^{\vec{h}}\vec{r}}{2}$$

oberes Band $\frac{c_h}{c_0} = +1$:

$$\psi_{k+}(\vec{r}) = \left(e^{i\vec{k}\vec{r}} + e^{i(\vec{k} + \vec{K}^{\vec{h}})\vec{r}} \right) \frac{1}{\sqrt{2}}$$

$$= -\sqrt{2} e^{(\vec{k} + \vec{K}^{\vec{h}}/2)\vec{r}} \cos \frac{\vec{K}^{\vec{h}}\vec{r}}{2}$$



sin-Welle vermeidet Gitterebenen mit abstoßenden Atompotential ($\tilde{V}_{\vec{h}} > 0$); deshalb hat sie eine niedrigere Energie als die cos-Welle, die die Gitterebenen bevorzugt.

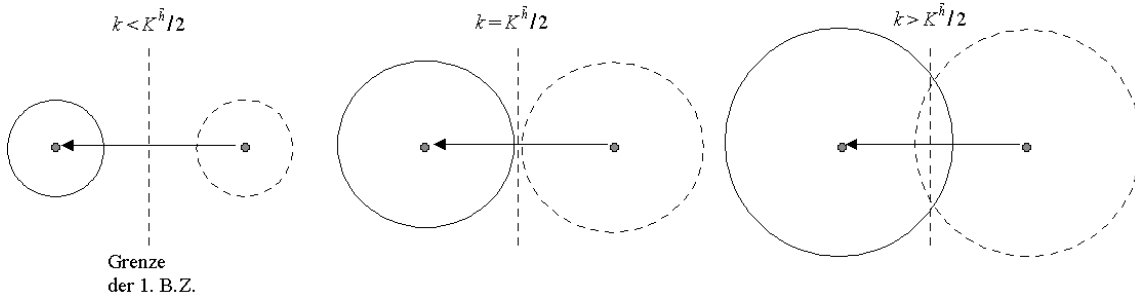
Flächen konstanter Energie

$\tilde{V}=0$

a) im ausgedehnten Schema: $E = \frac{\hbar^2}{2m} \vec{k}^2$ Kugelflächen

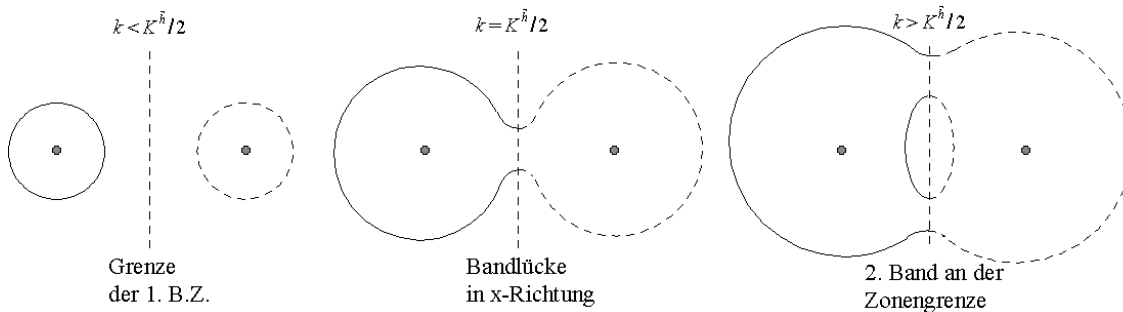
b) im reduzierten Schema: $E = \frac{\hbar^2}{2m} (\vec{k} + \vec{K}^{\vec{h}})^2$ alle Teile der Kugelflächen $E = (\vec{k} + \vec{K}^{\vec{h}})^2$, die in die erste Brillouinzone fallen.

Siehe: Schnitte der Paraboloid für 3 verschiedene Energien.



V klein:

Bandaufspaltungen; Fläche konstanter Energie muß Zonengrenze senkrecht schneiden; Energiefläche ist nicht mehr zusammenhängend. Siehe: Schnitte der aufgespaltenen Paraboloiden für 3 verschiedene Energien.



Beispiel: Freie-Elektronenfläche für ebenes quadratisches Gitter ($\frac{\pi}{a}\sqrt{2} < k_F < \frac{2\pi}{a}$)

1. Band: voll besetzt (Gebiet, das mindestens von einem Kreis bedeckt wird)
2. Band: innen leer (Gebiet, das mindestens zweimal bedeckt ist)
3. Band: "Eckblätter" besetzt (bei verschobener Brillouinzone (Fig. b) wird daraus einen innenzentrierter Stern)
4. Band: Eckpunkte besetzt (schraffierte Gebiete sind besetzt)

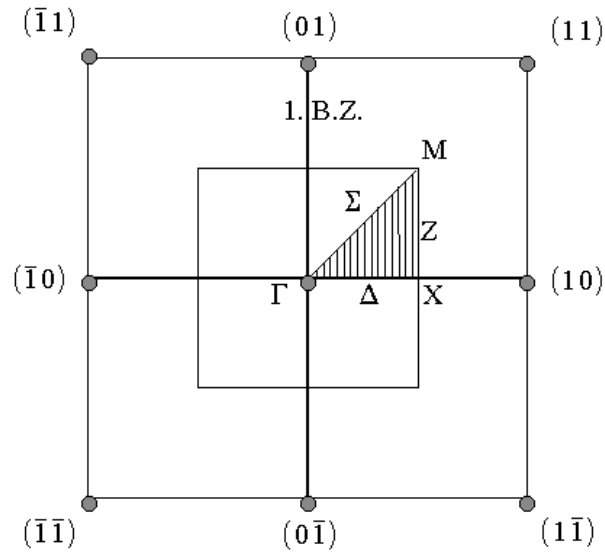
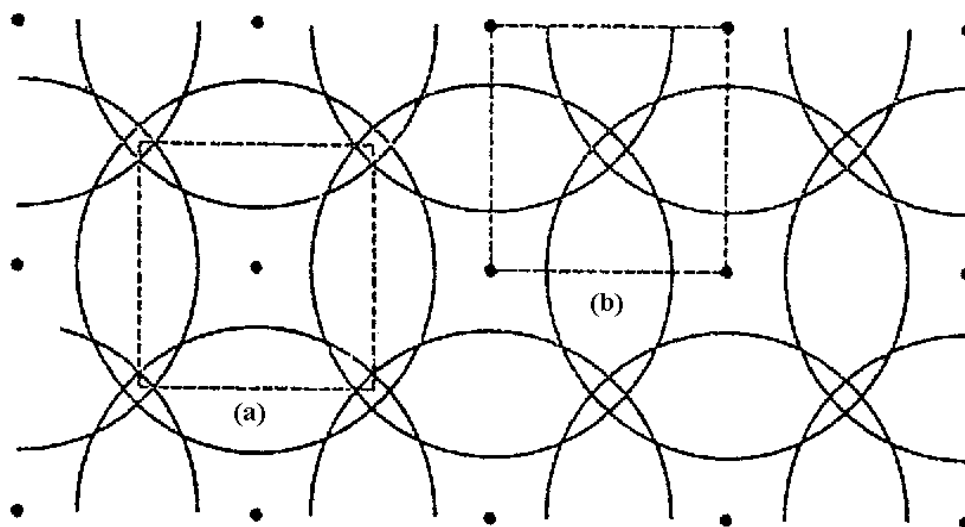


Abbildung 3.1: Freie-Elektronen-Bandstruktur und Modellrechnung (Slater) für das ebene quadratische Gitter

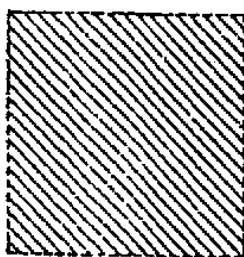


First band

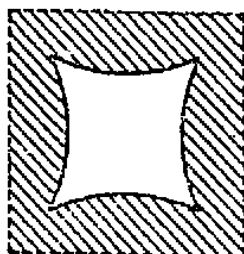
Second band

Third band

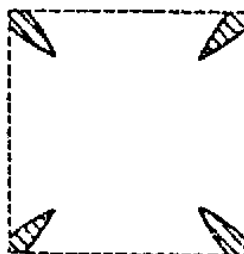
Fourth band



(a)



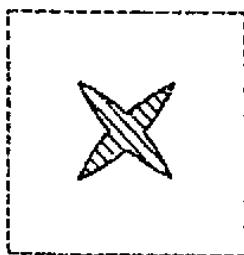
(a)



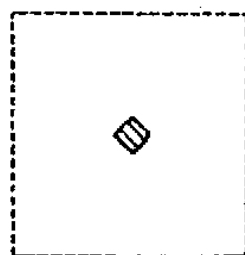
(a)



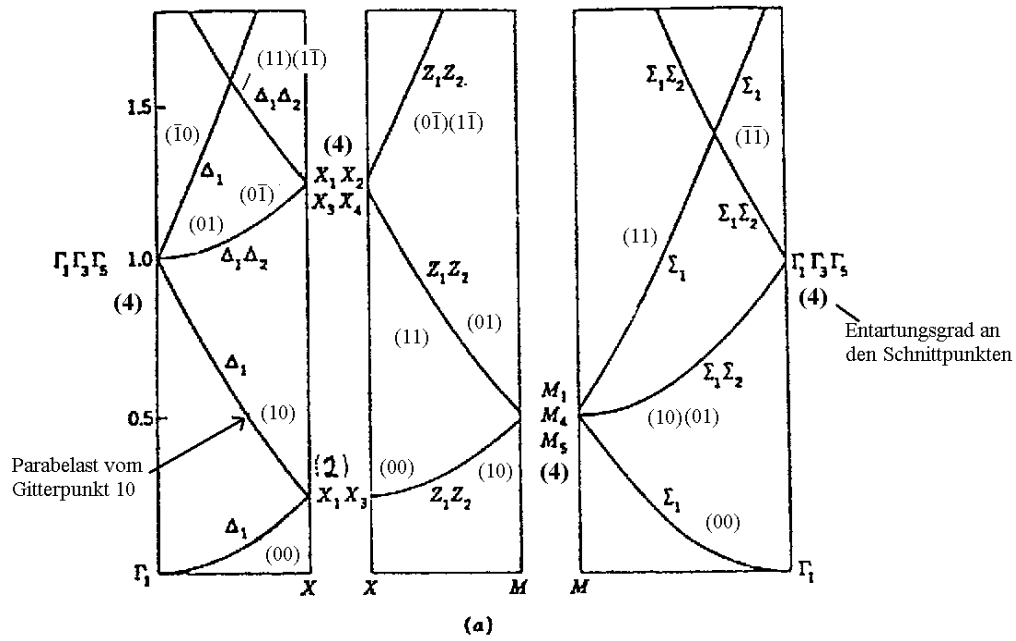
(a)



(b)



(b)



Entartungsgrad in Punkten: z.B. X(2)

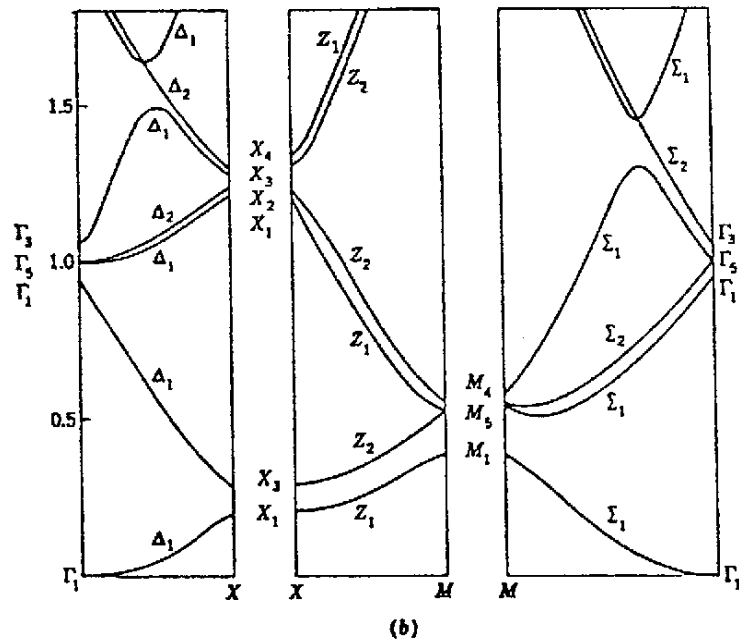


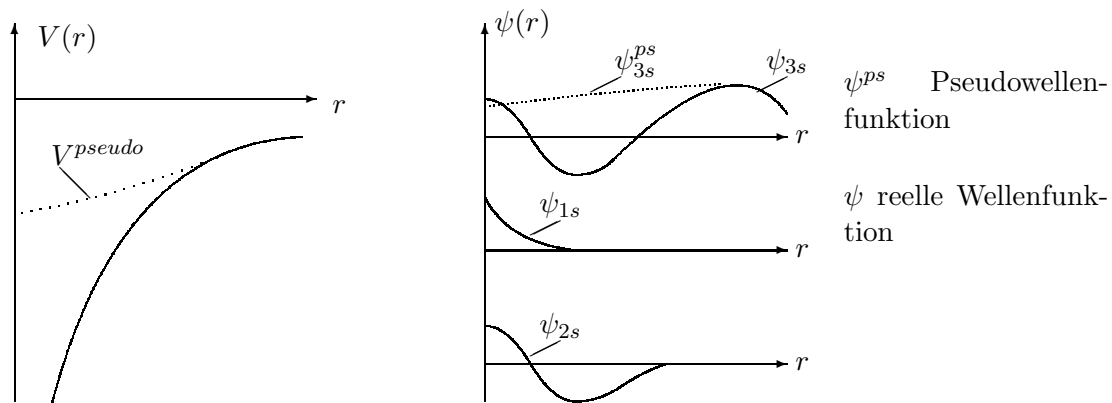
Abbildung 3.2: Energy bands of two-dimensional square lattice, as function of wave vector, along symmetry directions in Brillouin zone. (a) Free-electron approximation. (b) Calculated energy for case worked out in text.

Kapitel 4

Verfahren zur Berechnung von Bandstrukturen

4.1 Pseudopotentiale

Qualitative Beschreibung: Das atomare Potential ist i.a. viel zu stark, als dass man es störungsmäßig beschreiben könnte. Dies liegt im wesentlichen an den stark gebundenen Zuständen im Atomrumpf. Trotzdem zeigt die Bandstruktur von einfachen Metallen fast ein Freies-Elektronen-Verhalten, das auf ein schwaches Potential hindeutet. Am Beispiel von *Al* wollen wir diskutieren, warum man das (starke) Atompotential für viele Zwecke durch ein (schwaches) Pseudopotential ersetzen kann.



Die Valenzwellenfunktionen $\psi_{3s}(r)$ variiert extrem stark im Rumpfbereich, da wegen des Energiesatzes ($T_{kin} + V_{pot} = E$) ein stark anziehendes Potential eine große kinetische Energie bedeutet. Dies führt zu Oszillationen im Rumpfbereich. Dabei hat die 3s-Funktion genau 2 Knoten, da sie orthogonal zu den Wellenfunktionen $\psi_{1s}(r)$ und $\psi_{2s}(r)$ sein muß.

Durch möglichst glatte Fortsetzung kann man die Valenzfunktion $\psi_{3s}(r)$ im Rumpfbereich durch eine optimal glatte Pseudowellenfunktion ersetzen, ohne sie im äußeren Bereich, der für die chemische Bindung verantwortlich ist, zu ändern. Die kinetische Energie im Rumpfbereich ist dann minimal, und daher ist das entsprechende Pseudopotential im Rumpfbereich stark abgeschwächt, während es im äußeren Bereich mit dem wirklichen Potential übereinstimmt. Die Pseudopotentialmethode lebt davon, dass der Außenbereich des Atoms das chemische Verhalten bestimmt, während der Rumpfbereich vergleichsweise klein und unbedeutend für

die chemische Bindung ist.

Der wesentliche Vorteil von Pseudopotentialen ist, dass diese für einfache Metalle hinreichend schwach sind, so dass man sie oft störungsmäßig behandeln kann. Wegen der relativen Glätte der Pseudowellenfunktion konvergieren Entwicklungen nach ebenen Wellen sehr schnell. Für Al ist der Radius der K-Schale: $\frac{a_B}{Z} = \frac{0.5}{13} \text{Å} = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{Å}$. Daher müßte man bei einer Entwicklung der wirklichen Valenzwellenfunktion ca. $(10^2)^3 = 10^6$ ebene Wellen Berücksichtigen.

Orthogonalisierte ebene Wellen (OPW = orthogonalised plane waves)

Idee: Konstruiere orthogonalisierte ebene Wellen $\chi_{\vec{k}+\vec{K}\vec{h}}(\vec{r})$, die schon auf die Rumpfstände orthogonal sind, und entwickle die Blochwelle $\psi_{\vec{k}\nu}(\vec{r})$ nach diesen OPW's statt nach ebenen Wellen $e^{i(\vec{k}+\vec{K}\vec{h})\vec{r}}$. Da die OPW's im Rumpfbereich schon die richtigen Oszillationen haben, braucht man bei dieser Entwicklung nur wenige OPW's mitzunehmen.

Konstruktion der OPW's

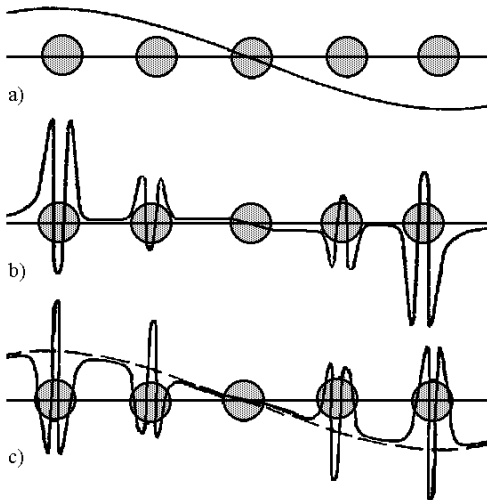
$$\chi_{\vec{k}+\vec{K}\vec{h}}(\vec{r}) = e^{i(\vec{k}+\vec{K}\vec{h})\vec{r}} - \sum_{\mu} b_{\mu} \psi_{\vec{k}\mu}(\vec{r}) \quad \mu = \text{gebundene Rumpfstände } \varphi(\vec{r} - \vec{R}^n)$$

$$\psi_{\vec{k}\mu}(\vec{r}) \cong \sum_n e^{i\vec{k}\vec{R}^n} \varphi_{\mu}(\vec{r} - \vec{R}^n)$$

Blochwelle der gebundenen Rumpfstände μ , die z.B. nach "tight binding" berechnet wird.

$$(\psi_{\vec{k}\mu'}, \chi_{\vec{k}+\vec{K}\vec{h}}) = 0 = \frac{1}{V_z} \int d\vec{r} \psi_{\vec{k}\mu'}^* e^{i(\vec{k}+\vec{K}\vec{h})\vec{r}} - \sum_{\mu} b_{\mu} \underbrace{(\psi_{\vec{k}\mu'}, \psi_{\vec{k}\mu})}_{\delta_{\mu'\mu}}$$

$$\text{also } b_{\mu'} = \frac{1}{V_z} \int d\vec{r} \psi_{\vec{k}\mu'}^* e^{i(\vec{k}+\vec{K}\vec{h})\vec{r}} = \langle \psi_{\vec{k}\mu} | \vec{k} + \vec{K}\vec{h} \rangle$$



ebene Welle $e^{i(\vec{k}+\vec{K}\vec{h})\vec{r}}$

modulierte Rumpffunktion $\sum_{\mu} b_{\mu} \psi_{\vec{k}\mu}(\vec{r})$

orthogonalisierte ebene Welle

$$\chi_{\vec{k}+\vec{K}\vec{h}}(\vec{r}) = e^{i(\vec{k}+\vec{K}\vec{h})\vec{r}} - \sum_{\mu} b_{\mu} \psi_{\vec{k}\mu}(\vec{r})$$

Entwicklung der Valenz-Blochfunktionen $\psi_{\vec{k}\nu}(\vec{r})$ nach OPW's:

$$\psi_{\vec{k}\nu}(\vec{r}) = \sum_{\vec{h}} c_{\vec{h}}(\vec{k}, \nu) \chi_{\vec{k}+\vec{K}\vec{h}}(\vec{r})$$

nur wenige OPW's genügen.

Einsetzen in Schrödingergleichung liefert Gleichungssystem für die Koeffizienten $c_{\vec{h}}$:

$$\sum_{\vec{h}'} (H)_{\vec{h}-\vec{h}'} c_{\vec{h}'} = E_{\nu}(\vec{k}) c_{\vec{h}}(\vec{k}, \nu)$$

Pseudowellenfunktion und wirkliche Wellenfunktion

$$\begin{aligned} |\chi_{\vec{k}+\vec{K}^{\vec{h}}}\rangle &= |\vec{k} + \vec{K}^{\vec{h}}\rangle - \sum_{\mu} |\psi_{\vec{k}\mu}\rangle \underbrace{\langle \psi_{\vec{k}\mu} | \vec{k} + \vec{K}^{\vec{h}} \rangle}_{b_{\mu}} \\ &= (1 - P_c) |\vec{k} + \vec{K}^{\vec{h}}\rangle \end{aligned}$$

$P_c = \sum_{\mu} |\psi_{\vec{k}\mu}\rangle \langle \psi_{\vec{k}\mu}|$ Projektor auf Rump fzustände

$$|\psi_{\vec{k}\nu}\rangle = \sum_{\vec{h}} c_{\vec{h}}(\vec{k}\nu) |\chi_{\vec{k}+\vec{K}^{\vec{h}}}\rangle = (1 - P_c) \sum_{\vec{h}} c_{\vec{h}\nu} |\vec{k} + \vec{K}^{\vec{h}}\rangle$$

$\underbrace{\hspace{10em}}_{|\psi_{\vec{k}\nu}^{ps}\rangle}$

$$\underbrace{|\psi_{\vec{k}\nu}\rangle}_{\text{wirkliche Wellenfkt.}} = (1 - P_{core}) |\psi_{\vec{k}\nu}^{ps}\rangle$$

Pseudowellenfunktion $\psi_{\vec{k}\nu}^{ps}$ glatt, da keine Oszillationen im Rumpf.

Schrödingergleichung: $(H_0 + V) |\psi_{\vec{k}\nu}\rangle = E_{\nu}(\vec{k}) |\psi_{\vec{k}\nu}\rangle$

läßt sich umformen in eine Schrödingergleichung für die Pseudowellenfunktion $\psi_{\vec{k}\nu}^{ps}$ mit einem Pseudopotential V^{ps} , das die gleiche B bandstruktur $E_{\nu}(\vec{k})$ liefert.

$$(H_0 + V^{ps}) |\psi_{\vec{k}\nu}^{ps}\rangle = E_{\nu}(\vec{k}) |\psi_{\vec{k}\nu}^{ps}\rangle$$

$$\text{mit } V^{ps} = V + (E_{\nu}(\vec{k}) - (H_0 + V)) P_c$$

$$V^{ps} = V + \sum_{\mu} \underbrace{(E_{\nu}(\vec{k}) - E_{\mu}(\vec{k}))}_{>0} |\psi_{\vec{k}\mu}^{ps}\rangle \langle \psi_{\vec{k}\mu}^{ps}|$$

E_0 = Valenzenergien, E_{μ} = Rumpfenergien

Das Pseudopotential ist wesentlich schwächer im Rumpf als das wirkliche Potential, da die Erwartungswerte des zweiten Terms positiv sind und das negative Potential $V(\vec{r})$ teilweise kompensieren. V^{ps} ist nichtlokal energieabhängig, und $\vec{k}$ -abhängig. Pseudopotential sind nicht eindeutig; es gibt viele Pseudopotentiale die im Valenzbereich die gleiche Bandstruktur $E_{\nu}(\vec{k})$ liefern, z.B.

$$V^{ps} = V + \sum_{\mu} |\psi_{\vec{k}\mu}\rangle \langle F_{\mu}| \quad \text{oder} \quad V + \sum_{\mu} |F_{\mu}\rangle \langle \psi_{\vec{k}\mu}|$$

mit beliebigen Funktionen F_{μ} denn:

$$E_{\nu}(\vec{k}) = (\psi_{\vec{k}\nu}, (H_0 + V) \psi_{\vec{k}\nu}) = (\psi_{\vec{k}\nu}, (H_0 + V^{ps}) \psi_{\vec{k}\nu}) \quad \text{da } (\psi_{\vec{k}\nu}, \psi_{\vec{k}\mu}) = 0$$

Das Hinzufügen beliebiger Projektionen auf Rump fzustände μ ändert nicht die Eigenwerte im Valenzbereich, da die zugehörigen Zustände $\psi_{\vec{k}\nu}$ orthogonal auf die Rump fzustände $\psi_{\vec{k}\mu}$

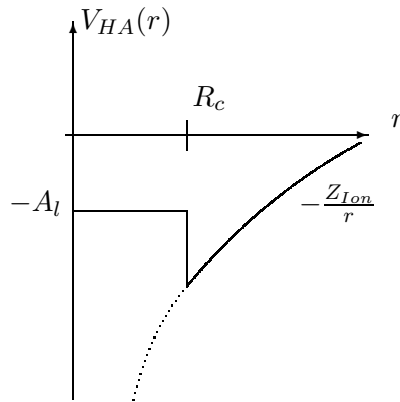
sind.

Austin-Potentiale: wähle $|F_\mu\rangle = V(\vec{r})|\psi_{\vec{k}\nu}\rangle$

$$V^A = (1 - P_c)V = (1 - \sum_{\mu} |\psi_{\vec{k}\nu}\rangle\langle\psi_{\vec{k}\nu}|)V$$

Dieses Potential V^A ist offensichtlich schwächer als V , da die Projektion auf die Rumpfstände abgezogen wird. Es würde verschwinden, wenn die Rumpfstände ein vollständiges System bilden würden.

Modellpotential von Heine-Abarenkov



Ion mit Ladung Z_{Ion}

$$V_l(r) = \begin{cases} -\frac{Z_{Ion}e^2}{r} & \text{für } r > R_c \\ -A_l & \text{für } r < R_c \end{cases}$$

Drehimpuls abhängiges Potential

Die Konstanten A_l mit $l = 0, 1, 2, \dots$ werden an die spektroskopischen Daten des freien Ions gefittet.

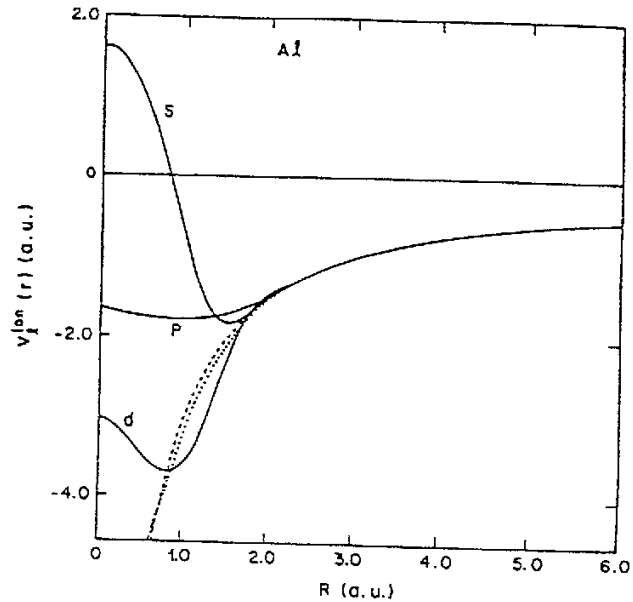
Norm-erhaltenden Pseudopotentiale: Während die Pseudowellenfunktion mit der richtigen im Außenbereich übereinstimmt, wird sie im Rumpfbereich wegen der fehlenden Oszillationen i.a. Ladung anhäufen und das sog. "Oszillationsloch" auffüllen. Dadurch ist aber auch die Ladung im Außenbereich falsch, da die Wellenfunktion im gesamten Raum normiert sein muss. Dieses Problem wird durch neuere "Norm-erhaltende Pseudopotentiale" gelöst, bei denen die korrekte Normierung im Rumpfbereich durch eine Nebenbedingung erzwungen wird. In diesem Zusammenhang ist die folgende Relation für die radiale Wellenfunktion $\Phi_l(r, E)$ von Bedeutung.

$$2\pi R^2 (\Phi_l(R, E))^2 \frac{d}{dE} \frac{\Phi'_l(R, E)}{\Phi_l(R, E)} = \int_0^R r^2 dr (\Phi_l(r, E))^2$$

Die logarithmische Ableitung $\frac{d}{dR} \ln \Phi_l(R, E) = \frac{\Phi'_l(R)}{\Phi_l(R)}$ bestimmt die Streueigenschaften bei der Energie E . Wenn also zwei Potentiale, V^{ps} und V , die gleiche Amplitude $\Phi_l(R)$ und die gleiche Ladung im Bereich $r < R$ haben, so ist damit garantiert, dass die Streueigenschaften in einem endlichen Energiebereich übereinstimmen, die i.a. so groß ist, dass er alle für die Bindung wichtigen Valenzenergien überdeckt. Die Normierung garantiert daher die Transferierbarkeit

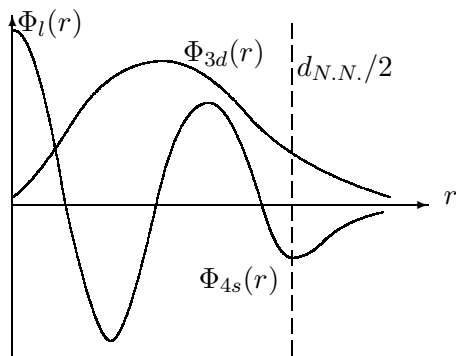
des Pseudopotentials, z.B. vom Atom zum Molekül oder vom Idealkristall zur Verbindung.

l-abhängiges Pseudopotential für Al
(Norm-erhaltend, nach G.B. Batch-
let, D.R. Hamann, M. Schlüter)
Phys. Rev. B26, 42199 (1982)



4.2 Hybridmethode

Pseudopotentialmethoden beruhen im allgemeinen darauf, dass das Pseudopotential relativ schwach und langsam veränderlich ist, so dass eine Entwicklung nach ebenen Wellen schnell konvergiert. Dies ist nicht der Fall für Übergangsmetalle (bzw. seltene Erden und Aktiniden).



Beispiel: *Cu* Atomkonfiguration $3d^{10}4s^1$

Die $3d$ -Funktion ist stark lokalisiert, da sie als erste d -Funktion im Periodensystem keine Knoten hat. Die $4s$ -Funktion ist weit ausgedehnt, da sie 3 Knoten haben muß.

Der Überlapp der $3d$ -Wellenfunktionen ist gering ($d_{n.N.}/2$ ist der halbe nächste Nachbarabstand), aber die $3d$ -Energie liegt ...

HNFETB (hybride nearly free electron tight binding)

Kombination der Näherung für fast freie Elektronen mit der Methode der starken Bindung

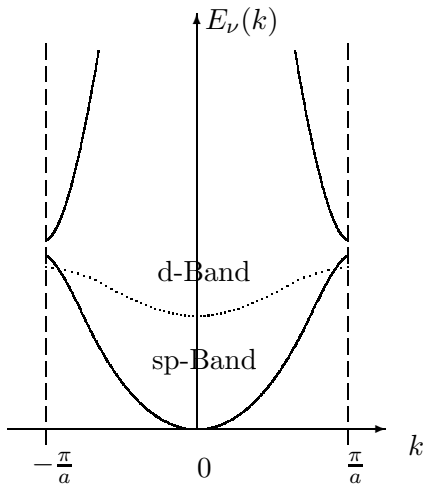
$$\psi_{\vec{k}\nu}^-(\vec{r}) = \underbrace{\psi_{\vec{k}\nu}^s(\vec{r})}_{\text{Entwicklung nach ebenen Wellen für das sp-Band}} + \underbrace{\psi_{\vec{k}\nu}^d(\vec{r})}_{\text{tight-binding Ansatz für die 3d-Elektronen}}$$

Struktur der Lösungsdeterminante (qualitativ)

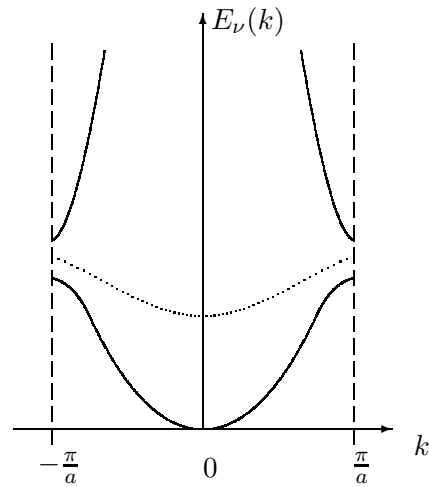
$$\det \begin{Bmatrix} H^{ss} - E & H^{sd} \\ H^{sd} & H^{dd} - E \end{Bmatrix} = 0$$

Falls die Kopplungselemente H^{sd}, H^{ds} verschwinden, erhält man aus $\det|H^{ss} - E| = 0$ die reinen sp -Bänder, die ein freies Elektronenverhalten zeigen, während $\det|H^{dd} - E| = 0$ die relativ flachen d -Bänder liefert.

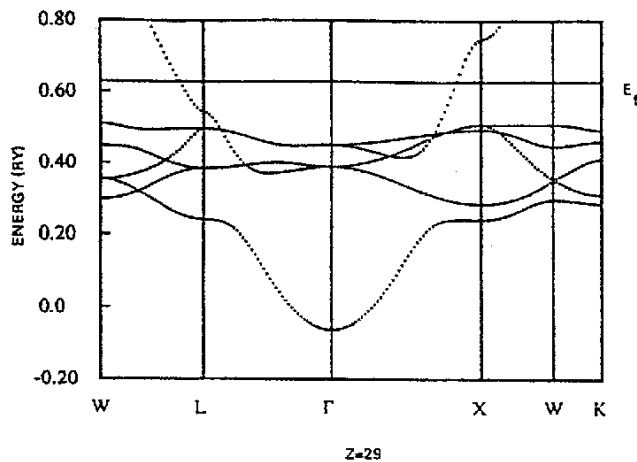
ohne Hybridisierung ($H_{sd} = 0$)



mit Hybridisierung ($H_{sd} \neq 0$)



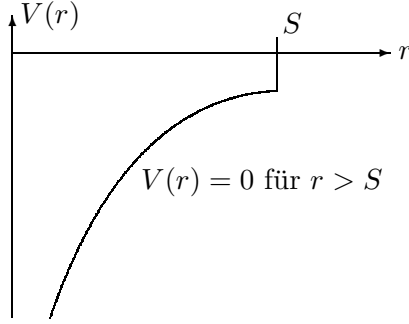
Bei wirklichen Übergangsmetallen besteht das d -Band i.a. aus 5 Ästen, da die 5-fach l-Entartung des Atoms ($2l + 1 = 5$ für $l = 2$) im Festkörper i.a. aufgehoben ist. Infolge der Hybridisierung gibt es Aufspaltungen an den Kreuzungspunkten die $\sim |H^{sd}|^2$ sind.



Bandstruktur von Cu (fcc)
(nach Moruzzi, Janak, Williams)

Für genauere Rechnungen ist die HNFETB-Methode nur bedingt tauglich.

4.3 Exkurs: Partialwellen



Entwicklung der Wellenfunktion $\psi(r, \vartheta, \varphi)$ nach Kugelflächenfunktionen $Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$, die Eigenfunktionen zum Drehimpuls $\vec{L}$ sind.

$$\vec{L}^2 Y_{lm}(\vartheta, \varphi) = \hbar^2 l(l+1) Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$$

$$L_z Y_{lm}(\vartheta, \varphi) = \hbar m Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$$

$$\int d\Omega_{\vartheta, \varphi} Y_{l'm'}^*(\vartheta, \varphi) Y_{lm}(\vartheta, \varphi) = \delta_{ll'} \delta_{mm'}$$

$$\phi(r, \vartheta, \varphi) = \sum_{lm} c_{lm} R_l(r) Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$$

Wegen der Drehinvarianz des Potentials $V(r)$ erhält man für die Radialfunktionen $R_l(r)$ eine eindimensionale Schrödingergleichung

$$\left(-\frac{1}{r} \partial_r^2 r + \frac{l(l+1)}{r^2} + \frac{2m}{\hbar^2} V(r) - \frac{2m}{\hbar^2} E \right) R_l(r) = 0$$

Mit $v(r) = \frac{2m}{\hbar^2} V(r)$ und $\varepsilon = \frac{2m}{\hbar^2} E$ erhält man daraus

$$\left(\partial_r^2 + \frac{2}{r} \partial_r + \varepsilon - \frac{l(l+1)}{r^2} - v(r) \right) R_l(r) = 0$$

Im Potential-freien Fall ($v = 0$) sind die Lösungen dieser Gleichung sphärische Besselfunktionen. Zu jeder Energie E gibt es zwei linear unabhängige Lösungen ($I_l(x) =$ Besselfunktion)

$$R_l(r, E) \sim j_l(\sqrt{\varepsilon}r) \quad \text{und} \quad R_l(r, E) \sim n_l(\sqrt{\varepsilon}r)$$

$$\text{mit} \quad \underbrace{j_l(x) = \left(\frac{\pi}{2x}\right)^{\frac{1}{2}} I_{l+\frac{1}{2}}(x)}_{\text{sphärische Besselfunktion}}, \quad \underbrace{n_l(x) = (-1)^l \left(\frac{\pi}{2x}\right)^{\frac{1}{2}} I_{-l-\frac{1}{2}}(x)}_{\text{sphärische Neumannfunktion}}$$

$$\left. \begin{array}{ll} l=0 & j_0 = \frac{\sin x}{x} \quad n_0 = \frac{\cos x}{x} \\ l=1 & j_1 = \frac{\sin x}{x^2} - \frac{\cos x}{x} \quad n_1 = \frac{\cos x}{x^2} + \frac{\sin x}{x} \end{array} \right\} \text{elementare Funktionen}$$

$$\begin{array}{ll} \text{kleine } x: & j_l(x) \cong \frac{x^l}{(2l+1)!!} \quad \text{regulär bei } x=0 \\ & n_l(x) \cong \frac{(2l-1)!!}{x^{l+1}} \quad \text{irregulär bei } x=0 \\ \text{große } x: & j_l(x) \sim \frac{1}{x} \sin x - \frac{l\pi}{2} \\ & n_l(x) \sim \frac{1}{x} \cos x - \frac{l\pi}{2} \end{array}$$

Im Fall eines abgeschnittenen Potentials ($V(r) = 0$ für $r > S$) muss sich die Lösung $R_l(r, E)$

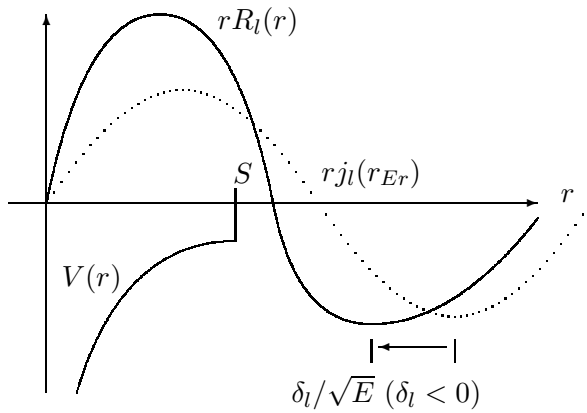
für $r > S$ als Linearkombination von $j_l(\sqrt{\varepsilon}r)$ und $n_l(\sqrt{\varepsilon}r)$ darstellen lassen. Deshalb gilt o.B.d.A.

$$R_l(r) = A_l(\cos \delta_l j_l(\sqrt{\varepsilon}r) + \sin \delta_l n_l(\sqrt{\varepsilon}r)) \quad \text{für } r > S$$

$$R_l(r) \cong A_l \frac{\sin \sqrt{\varepsilon}r - \frac{l\pi}{2} + \delta_l}{\sqrt{\varepsilon}r} \quad r \gg S$$

Die Phasenverschiebungen $\delta_l(E)$ beschreiben den asymptotischen Gangunterschied gegenüber der ungestörten Welle.

$$j_l(\sqrt{\varepsilon}r) \cong \frac{\sin \sqrt{\varepsilon}r - \frac{l\pi}{2}}{\sqrt{\varepsilon}r}$$



Die Streuphasen beinhalten die gesamte Information über die Streuung; so ist z.B. der totale Wirkungsquerschnitt gegeben durch

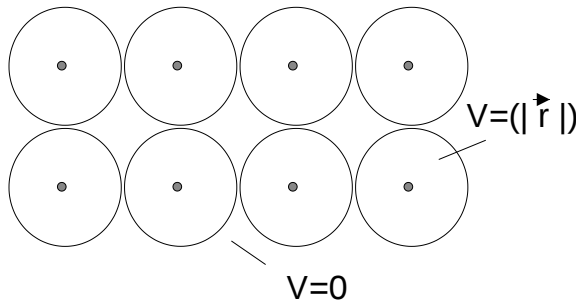
$$\sigma_{tot}(E) = \frac{4\pi}{\varepsilon} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \sin^2 \delta_l(E)$$

Die Streuphasen sind bestimmt durch die logarithmische Ableitung der radialen Wellenfunktion $R_l(r, E)$ bei $r = S$. Da $R_l(r, E)$ und $R'_l(r, E)$ stetig sind, erhält man

$$L_l(E) = \frac{R'_l(S, E)}{R_l(S, E)} = \frac{j'_l(\sqrt{\varepsilon}S) + \tan \delta_l n'_l(\sqrt{\varepsilon}S)}{j_l(\sqrt{\varepsilon}S) + \tan \delta_l n_l(\sqrt{\varepsilon}S)}, \quad j'_l = \frac{dj_l}{dr}, \quad n'_l = \frac{dn_l}{dr}$$

$$\tan \delta_l(E) = -\frac{j'_l(\sqrt{\varepsilon}S) - L_l(E)j_l(\sqrt{\varepsilon}S)}{n'_l(\sqrt{\varepsilon}S) - L_l(E)n_l(\sqrt{\varepsilon}S)}$$

4.4 Das APW-Verfahren (augmentend plane waves)



Bei einem starken Potential ist es wichtig, das Verhalten der Wellenfunktion im stark anziehenden Potentialbereich richtig zu beschreiben. In diesem Bereich ist aber das Potential in guter Näherung drehinvariant. Diese Eigenschaft macht man sich bei muffin-tin Potentialen zu nutze, bei denen durch ein drehinvariantes Potential in den muffin-tin Kugeln $r < S$ und ein konstantes Potential $V = 0$ im Zwischengittergebiet

Abbildung 4.1: muffin-tin Potentiale

approximiert wird. Für dichtgepackte Kristalle (z.B. fcc, bcc) ist dies eine sehr gute Näherung.

APW-Basisfunktionen $\chi_{\vec{k}+\vec{K}\vec{h}}^{APW}(\vec{r})$

$$\chi_{\vec{k}+\vec{K}\vec{h}}^{APW}(\vec{r}; E) = \begin{cases} e^{i(\vec{k}+\vec{K}\vec{h})\vec{r}} & \text{im Zwischengittergebiet} \\ \sum_{l,m} i^l a_{lm} R_l(r, E) Y_{lm}(\vartheta, \varphi) & r < S \end{cases}$$

Im muffin-tin Gebiet setzt man die Lösung aus radialen Wellenfunktionen $R_l(r, E)$ zu einer noch frei zu bestimmenden Energie E an. Die Koeffizienten a_{lm} bestimmt man so, dass $\chi^{APW}(\vec{r})$ am muffin-tin-Radius S stetig ist. (χ^{APW} ist aber dort nicht differenzierbar.). Wegen

$$e^{i\vec{k}\vec{r}} = \sum_{l,m} 4\pi i^l j_l(kr) Y_{lm}(\vartheta, \varphi) Y_{lm}(\widehat{\vec{k} + \vec{K}\vec{h}})$$

ergibt sich daraus:

$$h_{lm} = 4\pi \frac{j_l(|\vec{k} + \vec{K}\vec{h}|S)}{R_l(S, E)} Y_{lm}(\widehat{\vec{k} + \vec{K}\vec{h}})$$

Ausgehend von diesem Ansatz erhält man $\chi_{\vec{k}+\vec{K}\vec{h}}^{APW}$ in allen anderen Zellen durch periodische Fortsetzung analog dem Blochtheorem.

$$\chi_{\vec{k}+\vec{K}\vec{h}}^{APW}(\vec{r} + \vec{R}^n; E) = \underbrace{e^{i(\vec{k}+\vec{K}\vec{h})\vec{R}^n}}_{e^{i\vec{k}\vec{R}^n}} \chi_{\vec{k}+\vec{K}\vec{h}}^{APW}(\vec{r}; E)$$

Mit dem so bestimmten Basisfunktionen $\chi_{\vec{k}+\vec{K}\vec{h}}^{APW}(\vec{r}; E)$ entwickelt man jetzt eine Blochwelle $\psi_{\vec{k}\nu}(\vec{r})$, die Eigenfunktion zur Energie E sein soll.

$$\psi_{\vec{k}\nu}(\vec{r}) = \sum_{\vec{K}\vec{h}} c_{\vec{h}} \chi_{\vec{k}+\vec{K}\vec{h}}^{APW}(\vec{r}; E)$$

Diesen Ansatz setzt man in den Variationsausdruck für die Energie E nach dem Ritz'schen Verfahren ein

$$E = \frac{(\psi_{\vec{k}\nu}, H\psi_{\vec{k}\nu})}{(\psi_{\vec{k}\nu}, \psi_{\vec{k}\nu})}$$

und bestimmt die Koeffizienten $c_{\vec{h}}$ durch Variation optimal. Die Ausrechnung ist langwierig, bietet aber keine Probleme. Wie im Fall der Entwicklung nach benannten Wellen (Kap. 2.1,) erhält man ein Gleichungssystem für die Koeffizienten $c_{\vec{h}}$, das die folgende Form hat

$$\sum_{\vec{h}'} \left\{ \left(\frac{\hbar^2}{2m} (\vec{k} + \vec{K}\vec{h})^2 - E \right) \delta_{\vec{h}\vec{h}'} + V_{\vec{h},\vec{h}'}^{APW}(\vec{k}, E) \right\} c_{\vec{h}'} = 0$$

Dabei haben die Fourierkoeffizienten des APW-Pseudopotentials die Form

$$V_{\vec{h},\vec{h}'}^{APW} = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{4\pi S^2}{V_z} \left\{ - \left[(\vec{k} + \vec{K}^{\vec{h}})^2 - \frac{2m}{\hbar^2} E \right] \frac{j_1(|\vec{K}^{\vec{h}} - \vec{K}^{\vec{h}'}|S)}{|\vec{K}^{\vec{h}} - \vec{K}^{\vec{h}'}|} \right. \\ + \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) P_l(\cos \Theta_{\vec{h},\vec{h}'}) j_l(|\vec{K}^{\vec{h}} - \vec{K}^{\vec{h}'}|S) j_l(|\vec{K}^{\vec{h}} - \vec{K}^{\vec{h}'}|S) \\ \left. \cdot \left[\frac{R'_l(S, E)}{R_l(S, E)} - \frac{j'_l(|\vec{K}^{\vec{h}} - \vec{K}^{\vec{h}'}|S)}{j_l(|\vec{K}^{\vec{h}} - \vec{K}^{\vec{h}'}|S)} \right] \right\}$$

$P_l(x)$ = Legendre Polynom.

Als Lösungsbedingung erhält man für die erlaubten Energien $E = E_\nu(\vec{k})$

$$\det \left| \left(\frac{\hbar^2}{2m} (\vec{k} + \vec{K}^{\vec{h}})^2 - E \right) \delta_{\vec{h},\vec{h}'} + V_{\vec{h},\vec{h}'}^{APW}(\vec{k}, E) \right| = 0$$

Die besondere Komplikation dieses Verfahrens ist, dass die Energie nicht nur linear in den Diagonalelementen ($-E\delta_{\vec{h},\vec{h}'}$) auftritt, sondern auch im APW-Potential $V_{\vec{h},\vec{h}'}^{APW}(\vec{k}, E)$. Hier ist es die logarithmische Ableitung $\frac{R'_l(S, E)}{R_l(S, E)}$, die die gesamte Information über das Potential enthält. Wegen der nichtlinearen Energieabhängigkeit der Sekundärmatrix kann man die Energiewerte $E_\nu(\vec{k})$ zu gegebenen $\vec{k}$ nicht einfach durch Diagonalisierung bestimmen, sondern man muss komplizierte Iterationsverfahren anwenden.

4.5 Linearisiertes APW-Verfahren (LAPW)

Das APW-Verfahren hat eine Reihe von Nachteilen. Zum einen die nichtlineare Energieabhängigkeit, die die Anwendung erheblich verkompliziert. Zum anderen sind die Basisfunktionen nicht differenzierbar am muffin-tin-Radius und schließlich ist das Verfahren auf muffin-tin Potentiale beschränkt. Diese Nachteile können durch das LAPW-Verfahren zum größten Teil vermieden werden. Die wesentliche Idee ist, von Energieabhängigen Basisfunktionen auszugehen, z.B. von den Radialfunktionen $R_l(r, E_0)$ zu einer festen Referenzenergie E_0 . Um aber die Streueigenschaften des Potentials in einem endlichen Energiebereich beschreiben zu können, nimmt man auch noch die Energieableitungen $\dot{R}_l(r, E_0) = \frac{d}{dE} R_l(r, E)|_{E=E_0}$ mit, so dass man eine beliebige Radialfunktion $R_l(r; E)$ durch

$$R_l(r, E) \cong R_l(r, E_0) + \dot{R}_l(r, E_0)(E - E_0)$$

approximiert. Dabei nimmt man $R_l(r, E_0)$ als normiert an, woraus durch Energieableitung folgt ($R_l(r, E)$ kann reell gewählt werden):

$$\int_0^S r^2 dr (R_l(r, E_0))^2 = 1 \Rightarrow \int_0^S r^2 dr R_l(r, E_0) \dot{R}_l(r, E_0) = 0$$

Das heißt, dass $\dot{R}_l(r, E_0)$ orthogonal auf $R_l(r, E_0)$ ist. Für $\dot{R}_l$ erhält man durch Ableitung der Schrödingergleichung für R_l folgende Gleichung

$$(H_r - E)R_l(r, E) = 0 \Rightarrow (H_r - E)\dot{R}_l(r, E) = R_l(r, E)$$

Das so bestimmte $\dot{R}_l(r, E_0)$ ist nicht normiert.

Beim LAPW-Verfahren macht man daher den Ansatz

$$\chi_{\vec{k}+\vec{K}\vec{h}}^{LAPW}(\vec{r}) = \begin{cases} e^{i(\vec{k}+\vec{K}\vec{h})\vec{r}} & \text{im Zwischengittergebiet} \\ \sum_{l,m} i^l (a_{lm} R_l(r, E_0) + b_{lm} \dot{R}_l(r, E_0)) Y_{lm}(\vartheta, \varphi) & r < S \end{cases}$$

Die beiden Koeffizienten a_{lm} und b_{lm} bestimmt man so, dass $\chi_{\vec{k}+\vec{K}\vec{h}}^{LAPW}(\vec{r})$ am muffin-tin Radius sowohl stetig als auch differenzierbar ist. Auf Details wollen wir hier verzichten. Dann zerlegt man die Blochwelle nach diesen Basisfunktionen

$$\psi_{\vec{k}\nu}(\vec{r}) = \sum_{\vec{h}} \chi_{\vec{k}+\vec{K}\vec{h}}^{LAPW}(\vec{r})$$

und bestimmt die Koeffizienten $c_{\vec{h}}$ durch Variation aus dem Ritz'schen Verfahren. Man erhält ein verallgemeinertes Eigenwertproblem der Form

$$\sum_{\vec{h}'} H_{\vec{h},\vec{h}'} c_{\vec{h}'} = E \sum_{\vec{h}'} S_{\vec{h},\vec{h}'} c_{\vec{h}'}$$

$$\text{mit } H_{\vec{h},\vec{h}'} = \langle \chi_{\vec{k}+\vec{K}\vec{h}} | H | \chi_{\vec{k}+\vec{K}\vec{h}'} \rangle \text{ und } S_{\vec{h},\vec{h}'} = \langle \chi_{\vec{k}+\vec{K}\vec{h}} | \chi_{\vec{k}+\vec{K}\vec{h}'} \rangle$$

Dabei ist $S_{\vec{h},\vec{h}'}$ die Überlappmatrix zwischen den LAPW-Funktionen zu $\vec{k} + \vec{K}\vec{h}$ und $\vec{k} + \vec{K}\vec{h}'$. Da die Energie nur linear vorkommt, erhält man alle Eigenwerte direkt aus einer einzigen Diagonalisierung.

Ein weiterer Vorteil des LAPW-Verfahrens ist, dass man Korrekturen zur muffin-tin-Näherung des Potentials sehr einfach berücksichtigen kann. Im Zwischengebiet bildet man Matrixelemente des vollen Potentials $V(\vec{r})$ mit ebenen Wellen, und im muffin-tin Gebiet bildet man die Matrixelemente des sphärischen Potentialanteils mit den radialen Basisfunktionen, die die radialen Funktionen $R_l(r, E_0)$ und $\dot{R}_l(r, E_0)$ für die zugehörigen muffin-tin Potentiale enthalten. Der einzige Nachteil des LAPW-Verfahrens ist die Linearisierung der Radialfunktionen $R_l(r, E)$, wodurch man auf einen endlichen Energiebereich zentriert und die Referenzenergie E_0 beschränkt ist. Dieser ist jedoch meist breit genug, dass man mit einer einzigen Referenzenergie E_0 das ganze Valenzband hinreichend zuverlässig beschreiben kann. Anderenfalls muss man Rechnungen für mehrere Referenzenergien durchführen.

Kapitel 5

Bandstrukturen von Metallen und Halbleitern

5.1 Metalle, Halbleiter, Isolatoren

Aus der Abzählung der $\vec{k}$ -Werte für einen endlichen Kristall aus N Elementarzellen (Kap. 2.1) folgt, dass die 1. Brillouinzone N $\vec{k}$ -Werte enthält. Jedes Band ν besteht daher aus N Zuständen $\psi_{\vec{k}\nu}(\vec{r})$, die wegen der Spinartung doppelt besetzt werden können. Daraus ergibt sich folgende wichtige Regeln, die Aussagen darüber machen, ob ein Kristall ein Metall oder ein Halbleiter bzw. Isolator ist.

- I) Kristalle mit einer ungeraden Zahl von Elektronen pro Elementarzelle sind immer Metalle, denn die Fermienergie E_F verläuft mitten durch ein Band, so dass bei $T = 0$ eine unendliche Leitfähigkeit besteht.
- II) Kristalle mit einer geraden Zahl von Elektronen pro Zelle sind
entweder: Halbleiter oder Isolatoren, falls es eine Bandlücke zwischen dem letzten vollbesetzten "Valenzband" und dem bei $T = 0$ unbesetzten "Leitungsband" gibt.
oder: Metalle, falls die Bänder in diesem Energiebereich überlappen.

Beispiel:

Alkalimetalle (Li, Na, K, Rb, Cs): Diese kristallisieren in der bcc-Struktur mit einem Atom pro Zelle. Da sie einwertig sind, verläuft die Fermienergie mitten durch das erste Band, so dass ein Metall vorliegt. Ähnlich verhalten sich die Edelmetalle Cu, Ag, Au, deren Eigenschaften jedoch durch die besetzten d-Zustände kompliziert werden.

Wasserstoff bildet Molekulkristalle aus H_2 -Molekülen, die untereinander nur schwach wechselwirken. Diese Molekulkristalle haben eine gerade Zahl von Elektronen pro Zelle. Wegen der weiten Trennung der Bänder sind diese H_2 -Kristalle Isolatoren.

zweiwertige Metalle (C, Si, Ge, Sn, Pb) können Halbleiter/Isolatoren oder Metalle sein.

C (Diamant) Isolator mit Bandlücke von $\Delta E = 5,48 \text{ eV} (T = 0)$

Si (Diamant-Struktur) - Halbleiter mit $\Delta E = 1,17 \text{ eV} (T = 0)$

Ge (Diamant-Struktur) - Halbleiter mit $\Delta E = 0,74 \text{ eV} (T = 0)$

Sn zwei Modifikationen: α -Sn (graues Zinn) Halbleiter mit $\Delta E = 0,08 \text{ eV}$

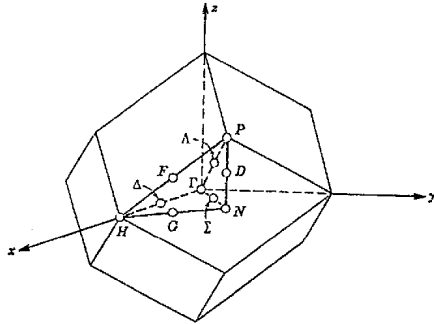
Sn (weißes Zinn) Metall

Pb (fcc-Struktur) Metall auf Grund von Bandüberlapp

Halbmetalle (As, Sb, Bi): sind fünfwertig, kristallisieren jedoch mit 2 Atomen pro Zelle bzw. 10 Elektronen pro Zelle. Die ersten fünf Bänder sind nahezu voll, jedoch existiert ein kleiner Bandüberlapp zwischen 5. und 6. Band, so dass einige Elektronen im 6. Band sind.

5.2 Bandstruktur einfacher Metalle

Die ein-, zwei-, drei- und vierwertigen Metalle, z.B. Na, Mg, Al, Pb, können durch ein schwaches Pseudopotential beschrieben werden. Näherungsweise zeigen sie daher eine freie-Elektronen-Bandstruktur. Die Abweichungen vom freien-Elektronenverhalten können störungsmäßig beschrieben werden. Meist genügen einige wenige Fourierkoeffizienten $\tilde{V}_{\vec{h}}$ des Potentials, um die Bandstruktur im Valenzbereich gut zu beschreiben.



←

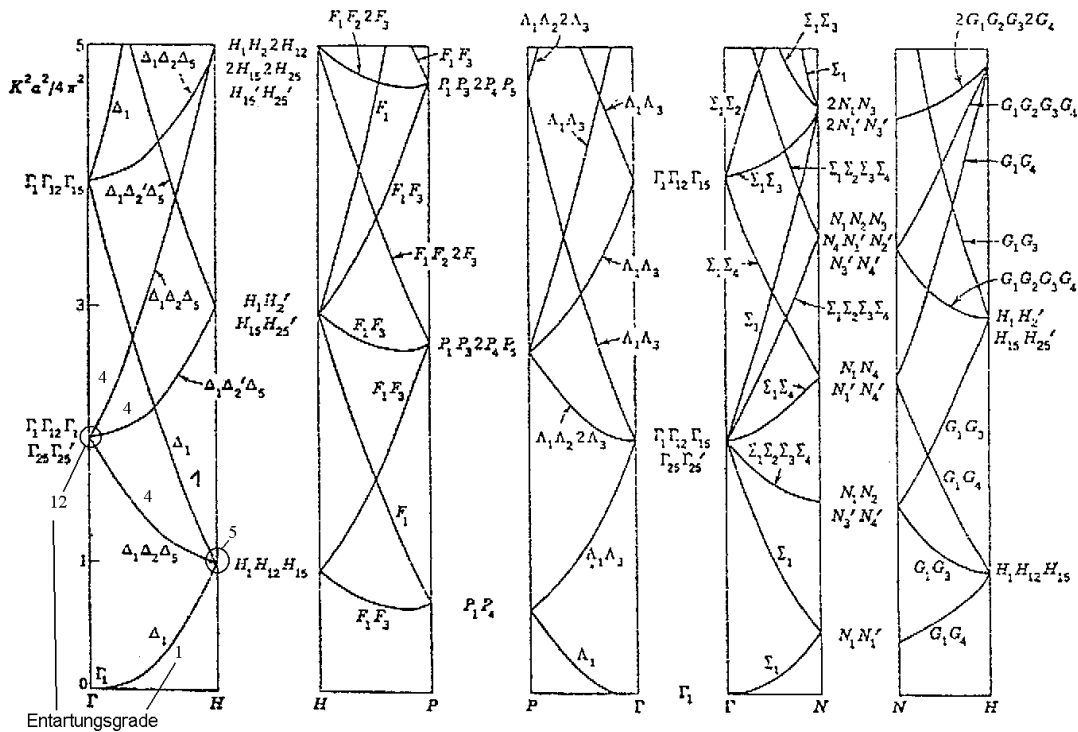
Brillouinzone des bcc-Gitters

(Wigner-Seitz-Zelle des fcc-Gitters)

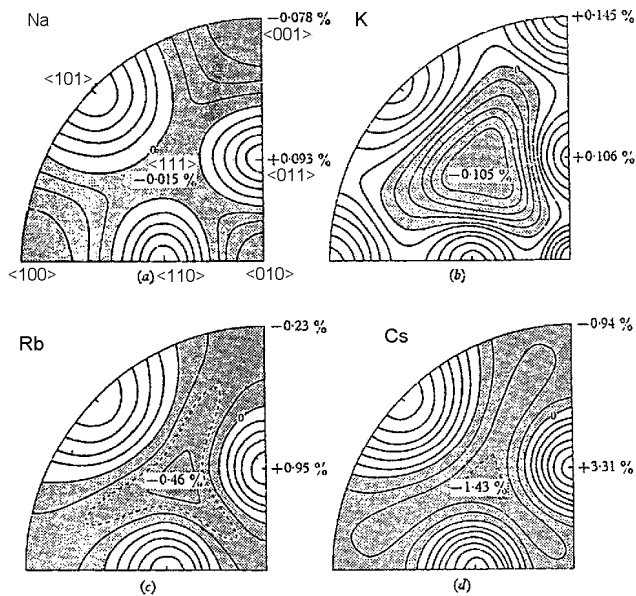
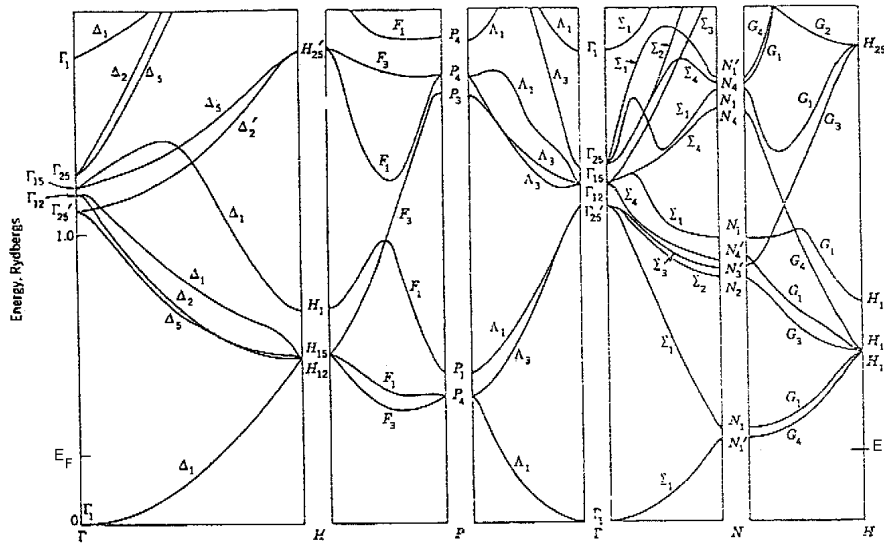
hochsymmetrische Punkte und Linien

Freie Elektronen Bandstruktur des bcc-Gitters

↓



Energy bands of sodium, from calculations of Kenney

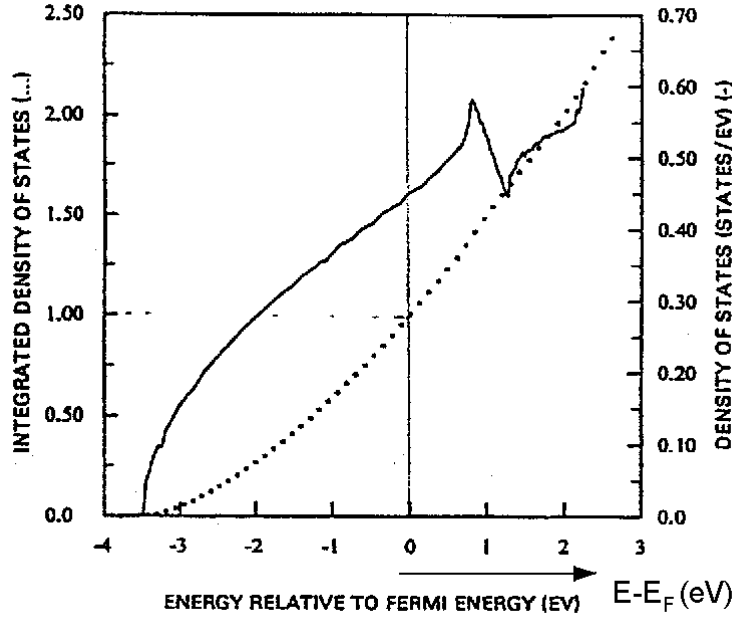


Bandstruktur von Natrium (bcc)

Fermiflächen der Alkalimetalle (Na, K, Rb, Cs)

Aufgetragen ist die Abweichung $\Delta k/k_0$ vom mittleren Kugelradius k_0
 $\Rightarrow$ Die Fermiflächen von Na, K, Rb, und Cs sind in guter Näherung Kugelförmig.

Contours of the Fermi surface of the alkali metals; the numbers are the values of k/k_0 at $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ and $\langle 111 \rangle$ and the shaded regions indicate negative values. (a) Na (Lee, 1966); contours k/k_0 at intervals of 0.02%. (b) K (Lee & Falicov, 1968); contours at intervals 0.02%. (c) Rb (Shoenberg & Stiles, 1964); contours at intervals of 0.2% (with an extra one, dashed, at -0.3%). (d) Cs (Okumura & Templeton, 1963); contours at intervals of 0.5% (with an extra one, dashed, at -1.25%).



Zustandsdichte von Na

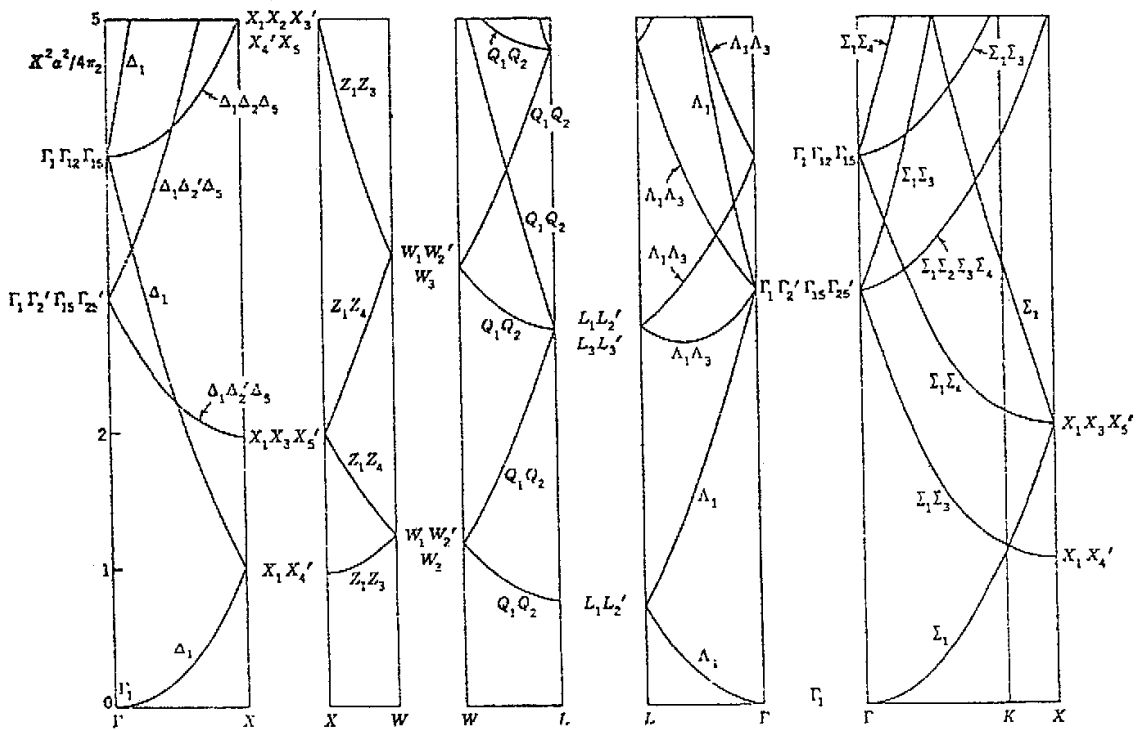
(von Hove Singularität oberhalb E_F infolge Bandaufspaltung bei N)

ausgezogen: Zustandsdichte $n(E)$ (Zustände/eV)

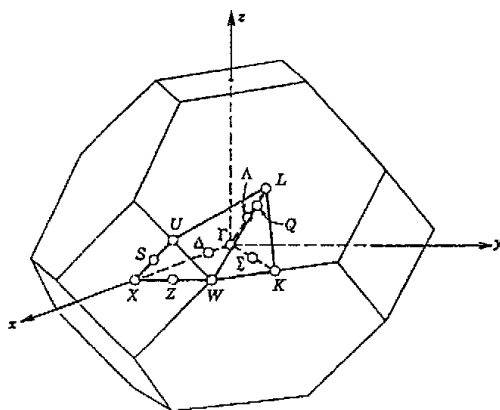
punktiert: integrierte Zustandsdichte

$$N(E) = \int_{-\infty}^E dE' n(E')$$

Da Na ein Valenzelektron hat, muß $N(E_F) = 1$ sein.

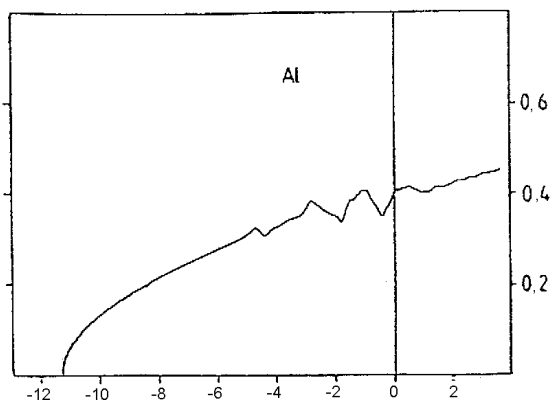
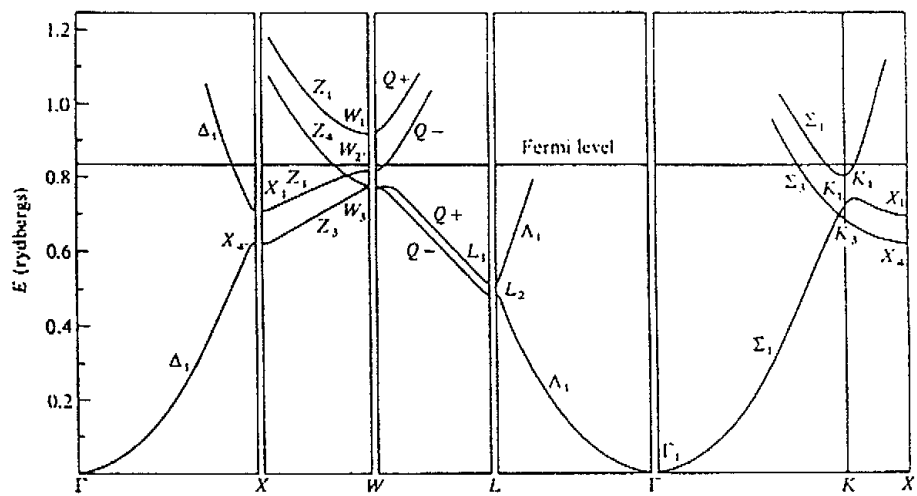


Free-electron energy bands, face centered cubic structure.



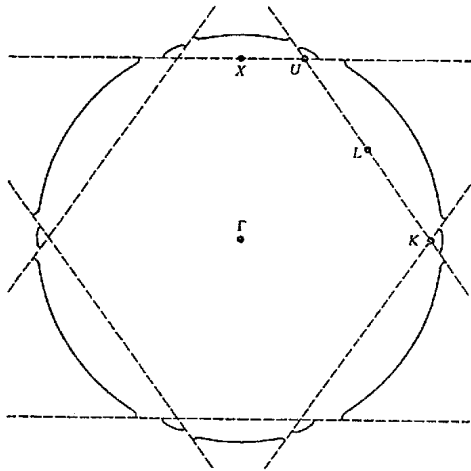
Brillouinzone des fcc-Gitters
(Wigner-Seitz Zelle des bcc-Gitters)
hochsymmetrische Punkte und Linien

Bandstruktur von Al (fcc, 3 Valenzelektronen)
(nach Segal, 1961)



Zustandsdichte von Al
(Zustände/eV Atom)

A (110) section of the Fermi surface in aluminum in the extended-zone scheme. Dashed lines are Bragg reflection planes. Calculations were made in three-OPW approximation

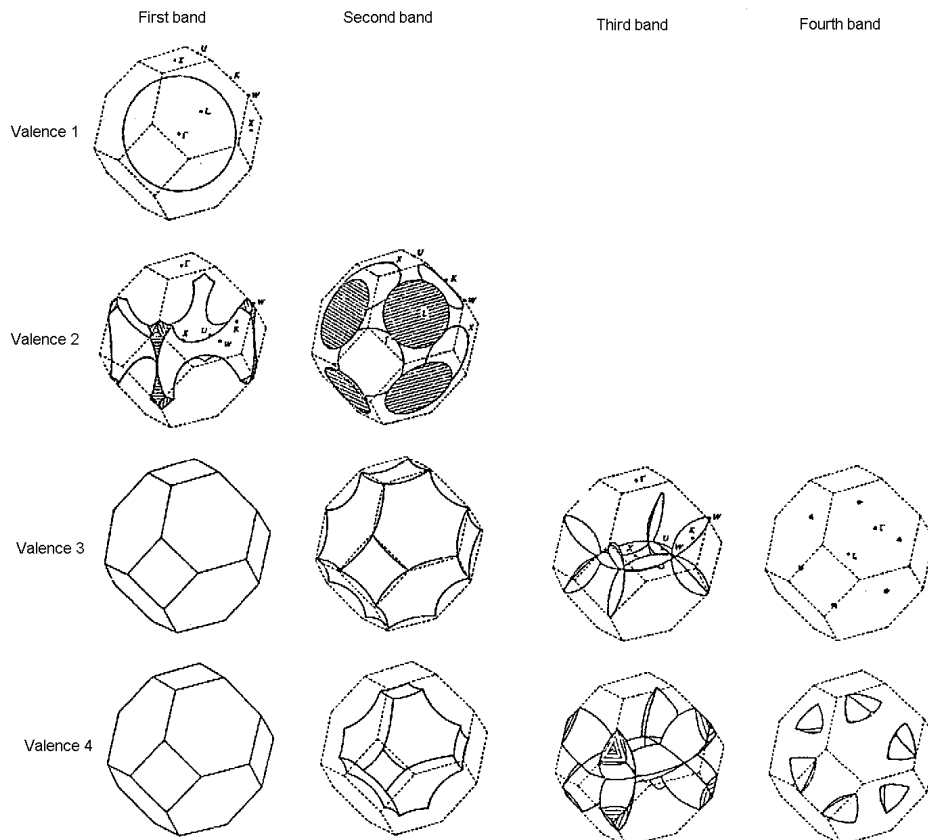


←

Fermifläche von Al
in ausgedehnten Zonenschema
(nach Harrison)

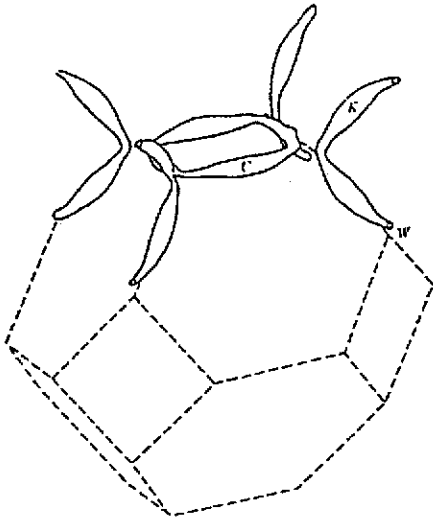
Freie-Elektronen-Fermiflächen
von fcc-Metallen mit Valenzen
 $Z=1$ bis $Z=4$ ($Z=3$:Al; $Z=4$:Pb)

↓



One-OPW Fermi surfaces for face-centered cubic metals of valence 1 through 4. Regions with convex surfaces are occupied; those with concave surfaces, unoccupied. Note that the first-band zones are centered at Γ for valence 1 and X for valence 2.

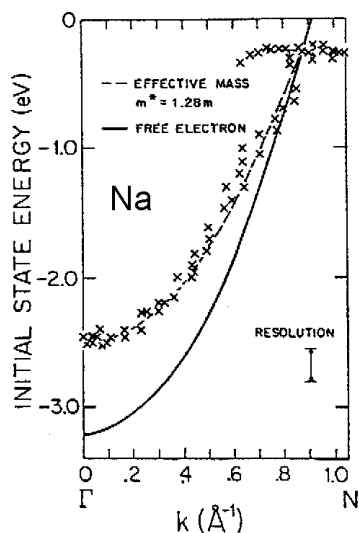
Second-band zones are centered at Γ , third-band zones at X, and fourth-band zones at L. Examples of the four valences in this structure are copper, calcium, aluminum and lead respectively.



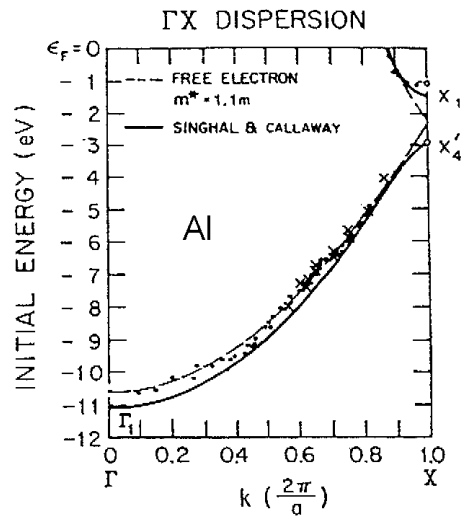
The Fermi surface of electrons in band 3 of Al proposed by Ashcroft (Larson and Gordon 1967)

Fermifläche von Al
für Elektronen im 3. Band
("Monster")

Photoemission : In den letzten Jahren ist es gelungen, die Bandstruktur von Festkörpern direkt mittels winkelaufgelöster Photoemission zu bestimmen.



Measured dispersion of the Na band along the normal Σ axis. The final bands are assumed to be nearly free electron.

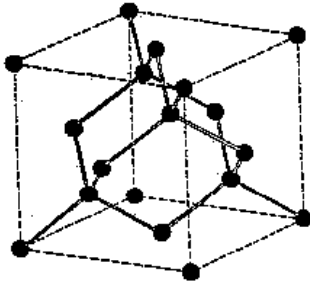


Comparison of the experimental dispersion from Γ to X to theoretical calculations by Singal and Callaway. The dashed line is an effective-mass band with $m^* = 1.1m$ (data for $\hbar\omega < 70\text{eV}$, $\hbar\omega > 70\text{eV}$).

E. Jensen, E.W. Plummer
Phys. Rev. Lett. 55, 1912 (85)
 $E_F^{exp} \cong 2.5\text{eV}$
 $E_F^{E.F.} \cong 3.24\text{eV}$, $E_F^{theor} \cong 3.4\text{eV}$
theoretische Bandbreite ist zu groß

H.J. Levinson et al.,
Phys. Rev. B 27, 727 (83)
 $E_F^{exp} \cong 10.6\text{eV}$
 $E_F^{E.F.} \cong 11.7\text{eV}$, $E_F^{theor} \cong 11.1\text{eV}$
Bandlücke $X - X'$ ist 20% größer

5.3 Bandstruktur von Halbleitern



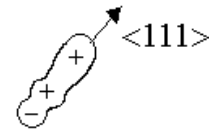
Diamantstruktur

C, Si, Ge und α -Sn kristallisieren in einem Diamantgitter. Das zugehörige Bravaisgitter ist ein fcc-Gitter mit 2 Atomen pro Zelle; genauer gesagt, das Diamantgitter besteht aus zwei fcc-Untergitter, die in Richtung der Raumdiagonalen um $a\frac{\sqrt{3}}{4}$ verschoben sind. Das Diamantgitter hat daher dasselbe reziproke Gitter und die gleiche Brillouinzone wie das fcc-Gitter. Die freie Elektronenstruktur ist daher die des fcc-Gitters, d.h. die gleiche wie für Al.

Für das Gitter ist die 4-fache Tetraederkoordination der nächsten Nachbarn besonders wichtig. Bei einer "tight-binding" Beschreibung der Bandstruktur startet man daher mit atomaren sp^3 -Hybriden, die der Tetraedersymmetrie besonders angepasst sind. Diese $4sp^3$ Orbitale sind Linearkombinationen aus einem s-Orbital $|s\rangle$ und den drei p-Orbitalen $|p_x\rangle$, $|p_y\rangle$, $|p_z\rangle$.

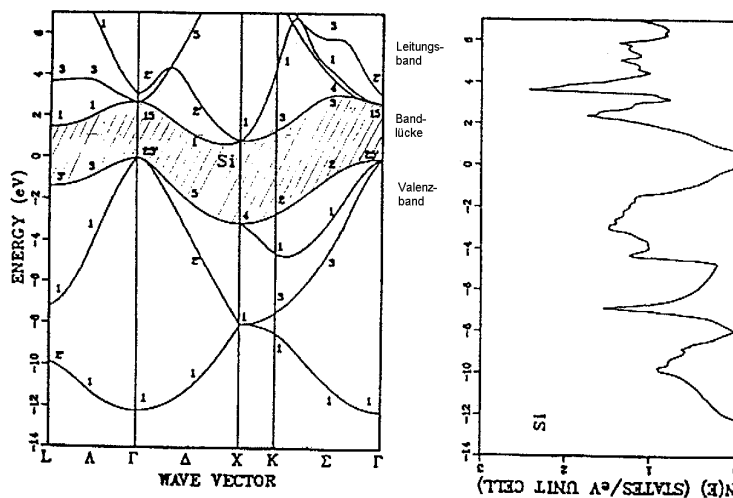
$$\begin{aligned} |111\rangle &= \frac{1}{2}(|s\rangle + |p_x\rangle + |p_y\rangle + |p_z\rangle) \\ |\bar{1}\bar{1}\bar{1}\rangle &= \frac{1}{2}(|s\rangle + |p_x\rangle - |p_y\rangle - |p_z\rangle) \\ |\bar{1}\bar{1}1\rangle &= \frac{1}{2}(|s\rangle - |p_x\rangle + |p_y\rangle - |p_z\rangle) \\ |\bar{1}1\bar{1}\rangle &= \frac{1}{2}(|s\rangle - |p_x\rangle - |p_y\rangle + |p_z\rangle) \end{aligned}$$

Diese Orbitale sind orthonormiert und zeigen in Richtung der nächsten Nachbarn.



Winkelabhängigkeit:

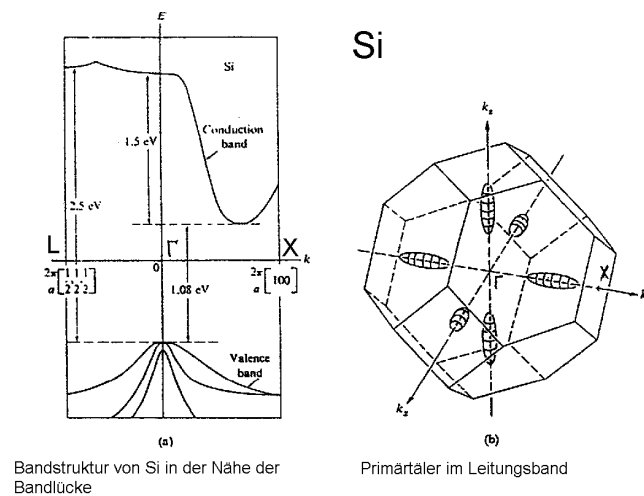
Durch Hybridisierung dieser vier Orbitale mit denen der nächsten Nachbarn erhält man bindende und antibindende Bänder, und zwar je vier, da man 8 Atomorbitale pro Einheitszelle hat. Die 8 Elektronen pro Zelle füllen daher gerade das Valenzband, das aus den bindenden Zuständen besteht. Das durch eine Energielücke separierte Leitungsband ist im Grundzustand leer und besteht aus antibindenden Zuständen.



Bandstruktur und Zustandsdichte von Si (C.S. Wang, B.M. Klein, Phys. Rev. 24, 3393 (81))

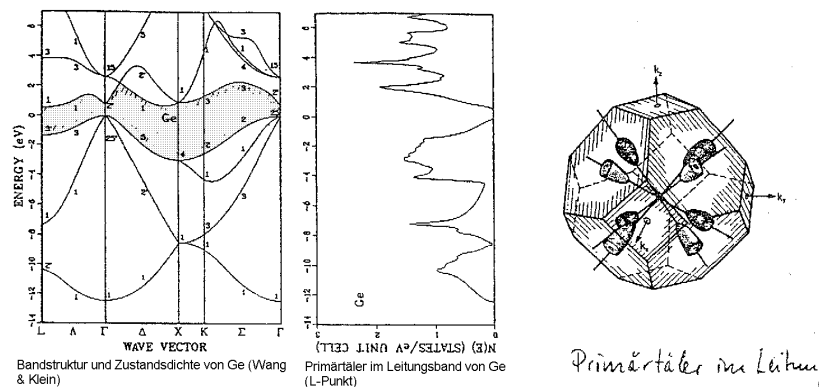
Das freie Elektronenverhalten, das beim Nachbarlement Al so deutlich ist, ist bei Si nur noch andeutungsweise zu erkennen. Dies wird im wesentlichen durch die offene Diamantstruktur verursacht, die die kovalente Bindung begünstigt. Insbesondere die Zustandsdichte erinnert kaum noch an das $\sqrt{E}$ -Verhalten von freien Elektronen.

Das Verhalten eines Halbleiters wird im wesentlichen durch die Bandstruktur in der Nähe der Bandlücke bestimmt. Das Maximum des Valenzbandes von Si ist am Γ -Punkt $\vec{k} = 0$, während das Minimum des Leitungsbandes in der 100-Richtung in der Nähe der Brillouinzonengrenze (X-Punkt) auftreten. Bei endlicher Temperatur erzeugt man daher vorwiegend Löcher am Bandmaximum am Γ -Punkt, und Elektronen in den 6 äquivalenten "Primärtälern" an den Minima des Leitungsbandes. Da Maximum und Minima nicht den gleichen Bloch'schen Vektor haben, spricht man von einer "indirekten Bandlücke".



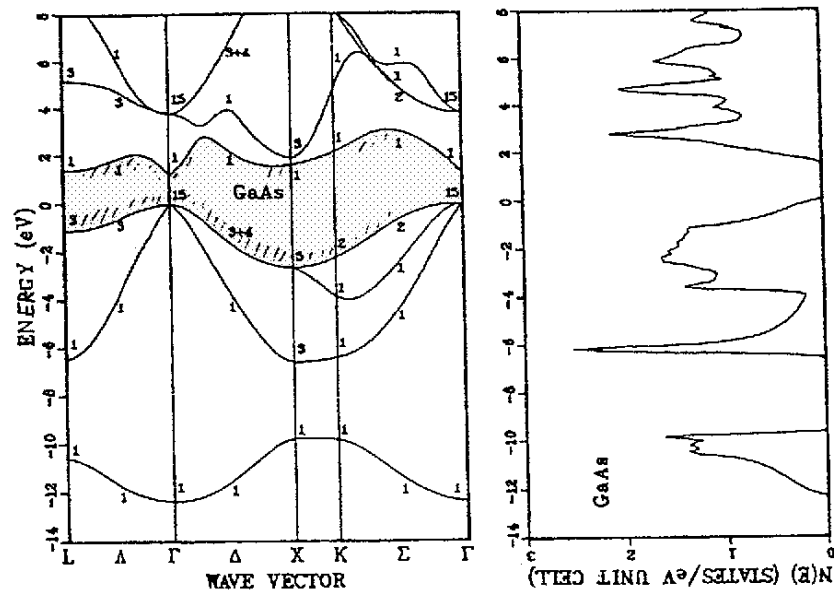
Germanium

Die allgemeinen Züge der Bandstruktur sind sehr ähnlich wie in Silizium. Im Leitungsband gibt es eine wichtige Modifikation: Am Γ -Punkt ist das 2' Band unterhalb des 15-Bandes, während es in Si oberhalb dieses Bandes ist. Dies hat die wichtige Konsequenz, dass das Minimum des Leitungsbandes in Ge am L-Punkt ist (Rand der Brillouinzone in 111-Richtung). Das Maximum des Valenzbandes ist wie bei Si am Γ -Punkt (indirekte Lücke).



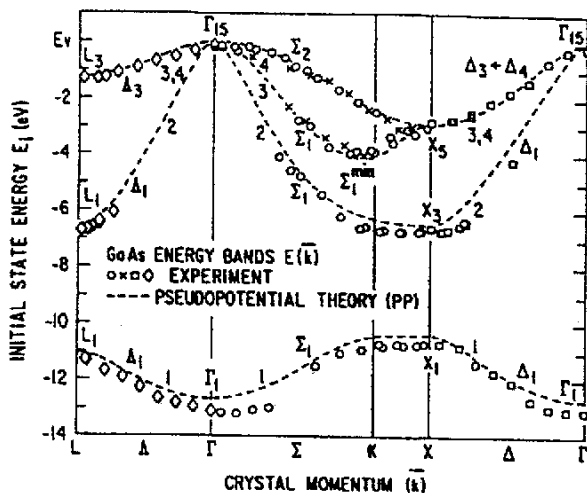
GaAs (III-V) Halbleiter; Zinkblendestruktur)

Die Bandstruktur ist sehr ähnlich zu der von Ge. Jedoch ist das Minimum im Leitungsband



Bandstruktur und Zustandsdichte von GaAs (Wang & Klein)

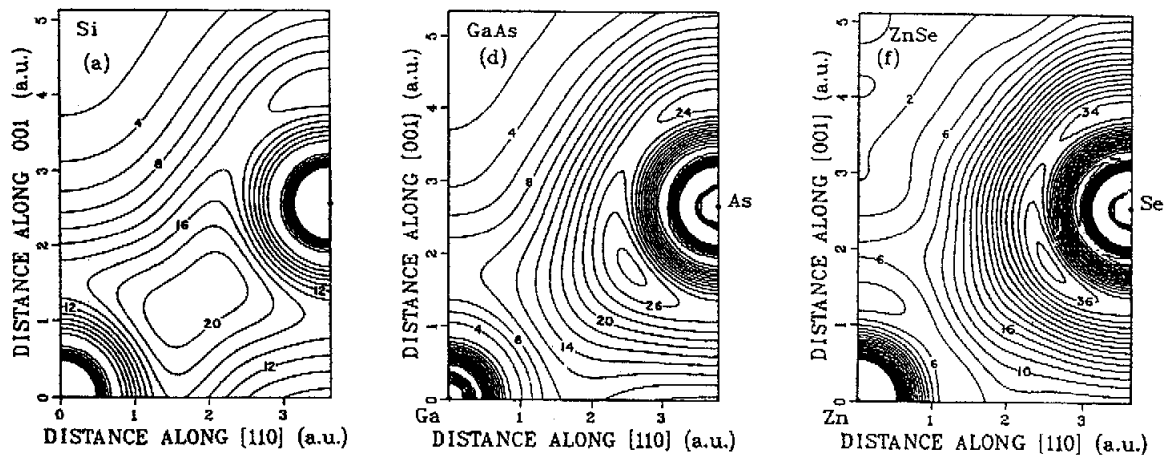
am Γ -Punkt, ebenso wie das Maximum im Valenzband (direkte Lücke). Daher sind Teilchen-Loch Anregungen und Rekombinationen durch optische Prozesse induzierbar (Lichtabsorption und Lichtemission, $q \approx 0$), während in Si und Ge hierzu Phononen mit endlichem q benötigt werden.



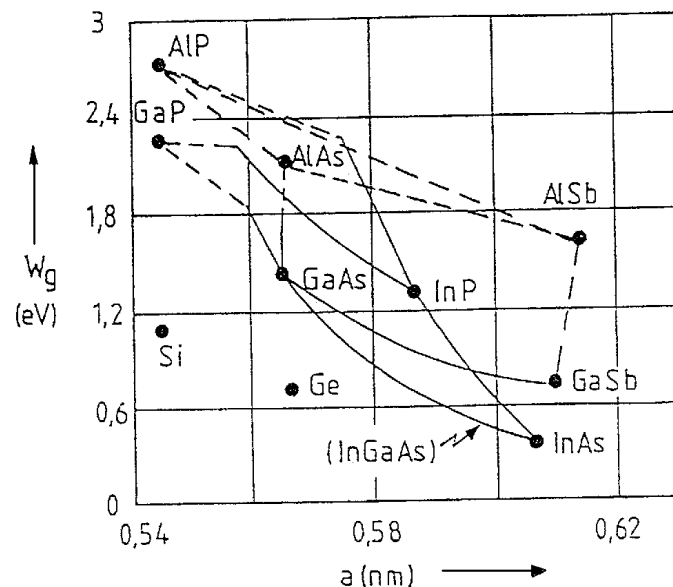
Valence band dispersions $E(k)$ of GaAs along major symmetry directions. Circles are experimental points obtained from normal emission spectra; crosses, squares, and diamonds are experimental points obtained from off-normal emission spectra. Dashed curves are theoretical energy bands.

Bandstruktur von GaAs nach Winkelaufgelösten Photoemissionsmessungen (Chiang, Knapp, Ono, Eastnab, Phys. Rev. B21, 3513 (1980))

Berechnete Ladungsdichten von Si, GaAs (III - V) und ZnSe (II - VI) (Wang & Klein): Auf



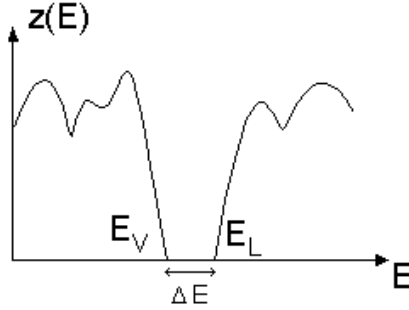
Grund der bindenden Wechselwirkung der sp^3 -Orbitale im Valenzband erhält man für Si und Ge eine Anhäufung von Ladung zwischen den nächsten Nachbarn ("bond charges"). Im Fall von GaAs werden diese Ladungen leicht in Richtung auf das Anion (As) verschoben. Diese Verschiebung ist sehr stark ausgeprägt für die II-VI Halbleiter. Die Rechnungen zeigen den Übergang einer typisch kovalenten in eine fast ionische Bindung.



Energielücken und Gitterkonstanten der wichtigsten Halbleiter.
Ausgezogene/gestrichelte Kurven entsprechen direkten/indirekten Bandlücken.
G. Winstel und C. Weyrich, Optoelektronik I, Halbleiterelektronik 10 (Hrsg. W Heywang und R. Müller), Springer-Verlag Berlin, Heidelberg 1980
Aus IFF Ferienkurs 1990 Informationstechnologie Vortrag 15 (Jäger)

5.4 Leitungskonzentration in Halbleitern

Zustandsdichte $z(E)$ in der Nähe der Bandlücke:



$$z_V(E) \cong \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m_V}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \sqrt{E_V - E} \quad \text{für } E \leq E_V$$

$$z_L(E) \cong \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m_L}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \sqrt{E - E_L} \quad \text{für } E \geq E_L$$

m_v, m_L effektive Massen

Teilchenzahlerhaltung:

$$N = \underbrace{\int_0^{E_V} z_V(\varepsilon) d\varepsilon}_{N(0)} = \underbrace{\int_0^{E_V} z_V(\varepsilon) \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} + 1} + \int_{E_L}^{\infty} d\varepsilon z_L(\varepsilon) \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} + 1}}_{N(T)}$$

Durch Umformungen erhält man, dass die Zahl der Löcher N_p im Valenzband gleich der Zahl der Elektronen N_e im Leitungsband ist.

$$N_p(T) = \int_0^{E_V} d\varepsilon z_V(\varepsilon) \underbrace{\left(1 - \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} + 1} \right)}_{\frac{1}{e^{\beta(\mu-\varepsilon)} + 1}} = \int_{E_L}^{\infty} d\varepsilon z_L(\varepsilon) \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} + 1} = N_e(T)$$

Interpretation: Die Wahrscheinlichkeit, ein Loch mit der Energie $\mu - \Delta\varepsilon$ unterhalb des Energieniveaus μ zu finden, ist die gleiche wie ein Elektron mit der Energie $\mu + \Delta\varepsilon$ oberhalb des Fermi-niveaus zu finden. Die Löcher gehorchen also auch der Fermistatistik, wenn man ihre Energie “nach unten” mißt, d.h. $\varepsilon - \mu$ durch $\mu - \varepsilon$ ersetzt.

Für $\kappa T \ll \Delta E$ gilt im Leitungsband:

$$\frac{1}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} + 1} \cong e^{-\beta(\varepsilon-\mu)}$$

d.h. die Leitungselektronen gehorchen der Boltzmann-Statistik. Das Gleiche gilt für die Löcher im Valenzband. Wegen des exponentiellen Abfalls der Besetzungsverteilung kann man die Zustandsdichte durch das Verhalten in der Nähe der Bandkante ($\sim \sqrt{E - E_L}$) ersetzen.

$$N_e(T) = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m_V}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\beta(E_L-\mu)} \underbrace{\int_{E_L}^{\infty} d\varepsilon \sqrt{\varepsilon - E_L} e^{-\beta(\varepsilon-E_L)}}_{\frac{1}{\beta^{3/2}} \int_0^{\infty} dx \sqrt{x} e^{-x} = (\kappa T)^{3/2} \frac{\sqrt{\pi}}{2}}$$

$$N_e(T) = 2V \left(\frac{m_L \kappa T}{2\pi \hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{E_L - \mu}{\kappa T}}$$

Analog gilt für die Löcher im Leitungsband:

$$N_p(T) = 2V \left(\frac{m_V \kappa T}{2\pi \hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{\mu - E_V}{\kappa T}}$$

Da $N_e(T) = N_p(T)$ ist, kann man aus diesen beiden Gleichungen das chemische Potential μ eliminieren und erhält:

$$N_e(T) = N_p(T) = (N_e(T) \cdot N_p(T))^{\frac{1}{2}} = 2V \left(\frac{\sqrt{m_L \cdot m_V} \kappa T}{2\pi \hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{E_L - E_V}{2\kappa T}}$$

Die Temperaturabhängigkeit wird also im wesentlichen durch den Boltzmannfaktor $\exp\left(-\frac{E_L - E_V}{2\kappa T}\right)$ geregelt, d.h. die Anregungsenergie ist die Hälfte der Bandlücke ($\Delta E/2$). Bei bekannten $N_e(T)$ bzw. $N_p(T)$ kann man dann die obigen Gleichungen für N_e oder N_p benutzen, um das Ferminiveau $\mu(T)$ zu bestimmen. Man erhält:

$$\mu(T) = \underbrace{E_V + \frac{E_L - E_V}{2}}_{\mu(0)=E_V + \frac{\Delta E}{2}} - \frac{3}{4} \kappa T \ln \frac{m_L}{m_V}$$

Bei $T = 0$ liegt das Ferminiveau mitten in der Bandlücke. Diese Ergebnisse gelten nur für intrinsische Halbleiter, die keine Donatoren und Akzeptoren enthalten. Andernfalls würde diese weitgehend die Leistungsträgerkonzentration und die Lage der Fermienergie bestimmen.

Anhang: Van Hove Singularitäten der Zustandsdichte

kritische Punkte der Bandstruktur: $\frac{\partial E_\nu(\vec{k})}{\partial \vec{k}}|_{k_c} = 0$

$$E_\nu(\vec{k}) = E_\nu(\vec{k}_c) + \frac{1}{2} \sum_{ij} \frac{\partial^2 E_\nu(\vec{k})}{\partial k_i \partial k_j} \bigg|_{k_c} (k_i - k_{ic})(k_j - k_{jc}) + \dots$$

nach Transformation auf Hauptachsen:

$$E_\nu(\vec{k}) = E_\nu(\vec{k}_c) + \sum_{\alpha=1}^3 \frac{\hbar^2}{2m_\alpha^*(\vec{k}_c)} (k_\alpha - k_{\alpha c})^2 + \dots$$

m_α^* = effektive Massen

Minimum: $m_1^*, m_2^*, m_3^* > 0$

$$z(E) = \tilde{z}(E) + 2 \frac{V}{(2\pi)^3} \int d\vec{k} \delta \left(E - E_c - \underbrace{\frac{\hbar^2}{2m_1} \delta k_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m_2} \delta k_2^2 - \frac{\hbar^2}{2m_3} \delta k_3^2}_{x^2 + y^2 + z^2 = r^2} \right)$$

$$\int d\vec{k} = \int d\delta k_1 d\delta k_2 d\delta k_3 = \frac{2^{3/2}}{\hbar^3} \sqrt{m_1 m_2 m_3} \int dx dy dz = \left(\frac{2}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{m_1 m_2 m_3} \int 4\pi r^2 dr$$

$$z(E) = \underbrace{\tilde{z}(E)}_{\text{normaler Beitrag}} + \underbrace{\frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{E - E_c} S(E - E_c)}_{\text{anormales } \sqrt{E - E_c} \text{ Verhalten}}, \quad m^* = (m_1^* m_2^* m_3^*)^{3/2}$$

analog: Maximum $m_1^*, m_2^*, m_3^* < 0$

$$z(E) = \tilde{z}(E) + \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{E_c - E} S(E_c - E), \quad m^* = (|m_1^* m_2^* m_3^*|)^{3/2}$$

Halbleiter in der Nähe der Bandlücke: $\tilde{z}(E) = 0$

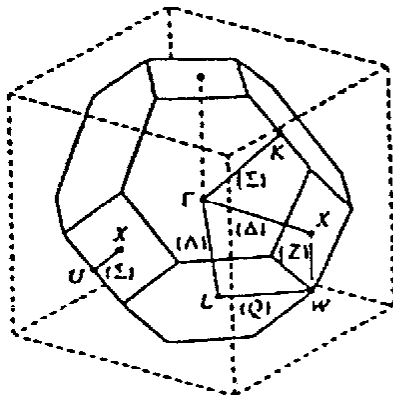
$$z_V(E) = \tilde{z} \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m_V}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{E_V - E} \quad \text{für } E \leq E_V$$

$$z_L(E) = \tilde{z} \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m_V}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{E - E_L} \quad \text{für } E \geq E_L$$

5.5 Bandstruktur von Übergangsmetallen

Elemente der Übergangsmetallreihen haben eine offene, d.h. nicht voll besetzte, $3d$ -, $4d$ - oder $5d$ -Schale. Die elektronische Konfiguration im Festkörper ist näherungsweise $(3d)^n(4sp)^1$ bzw. $(4d)^n(5sp)^1$ usw., wobei n in der Reihe von 0 bis 10 variiert. Die d -Funktionen sind, vor allem am Ende der Reihe, relativ gut lokalisiert und bilden daher relativ flache Bänder, die mit den mehr oder weniger freien-Elektronen-artigen sp -Bändern kreuzen (s. Kap. 5.2).

Im folgenden sind die Bandstrukturen und Zustandsdichten von einigen $3d$ -Metallen gezeigt, die entweder fcc (Ca, Ni, Cu) oder hcp-Strukturen (Sc, Zn, Mn = "komplex") haben. Alle Rechnungen wurde für die fcc-Struktur durchgeführt (aus: Moruzzi, Janak, Williams: Calculated Electronic Properties of Metals, Pergamon Press'78)

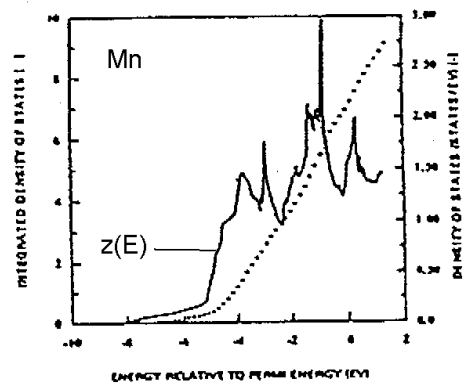
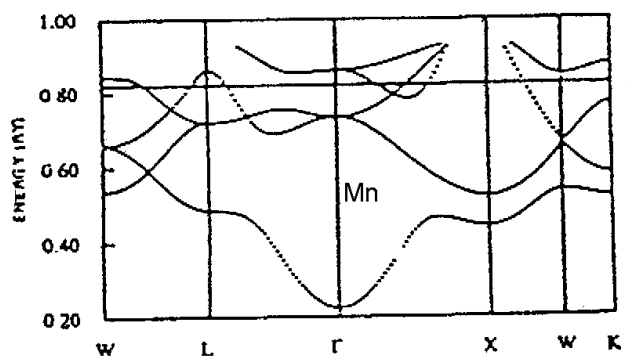
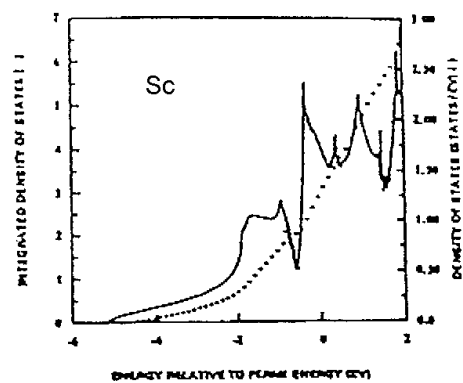
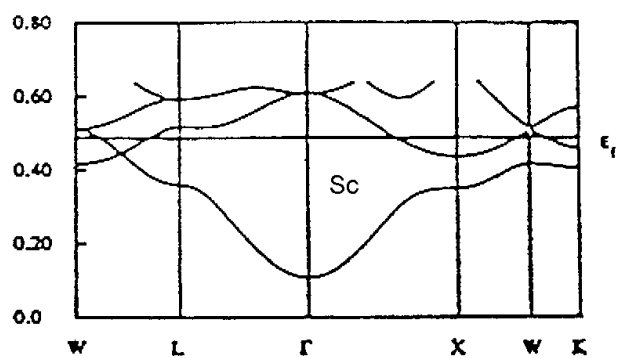
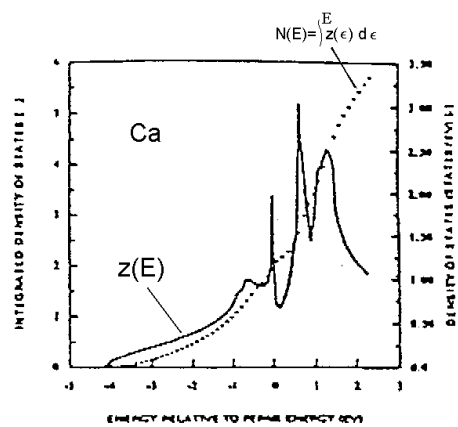
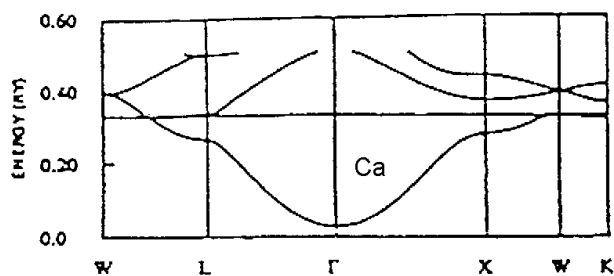


Symmetrie-Linien
und Punkte der
fcc-Brillouinzone

Trends: Am Anfang der $3d$ -Reihe (Ca) ist das d -Band knapp oberhalb der Fermienergie, während es bei Sc zum ersten Mal merklich populiert wird. Immer weitere Teile der d -Bandstruktur werden besetzt, bis das d -Band bei Ni fast voll ist. Im Fall von Cu und Zn ist das d -Band vollständig besetzt. Vor allem bei Zn sind die d -Zustände weit unterhalb der Fermienergie und im Ortsraum stark lokalisiert. Sie liefern daher kei-

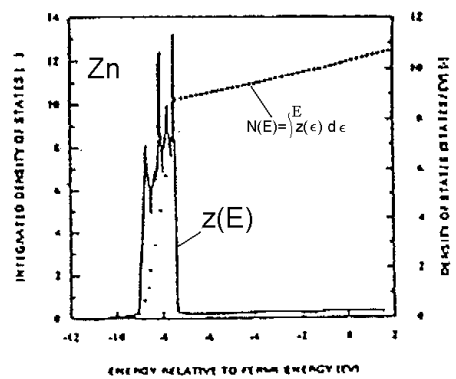
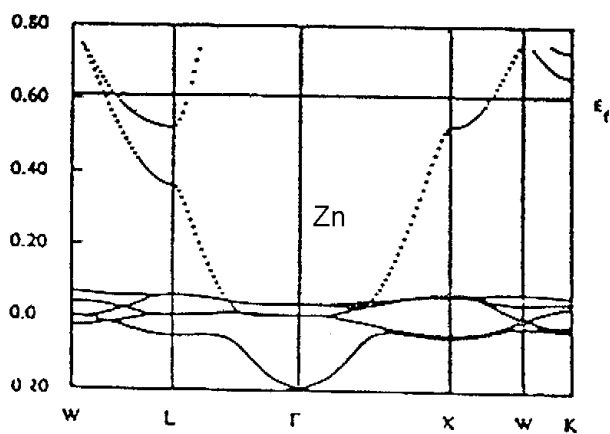
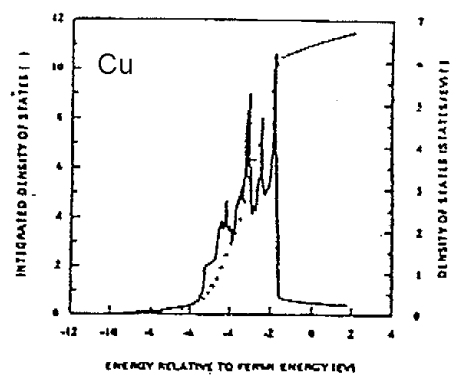
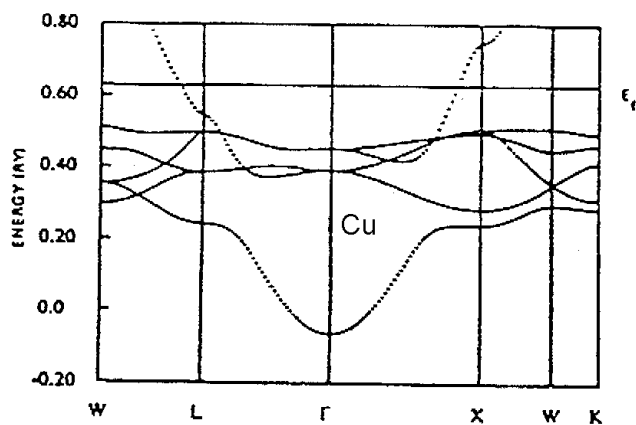
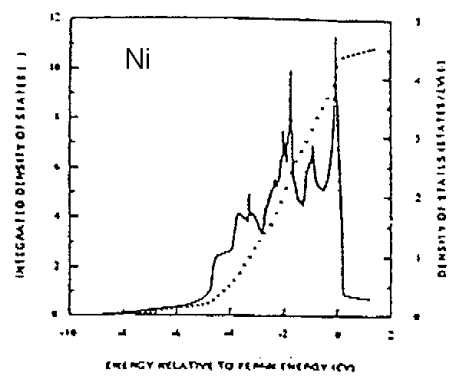
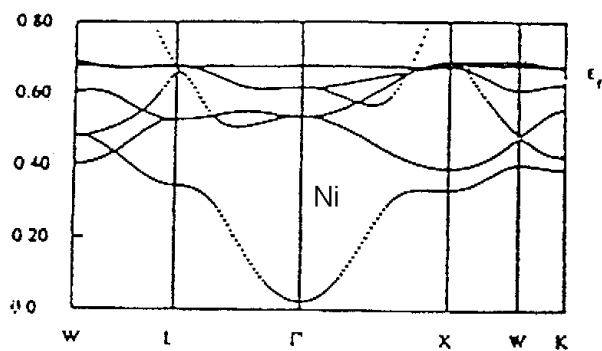
nen wesentlichen Beitrag zur Bindung mehr und verhalten sich fast wie Rump fzustände.

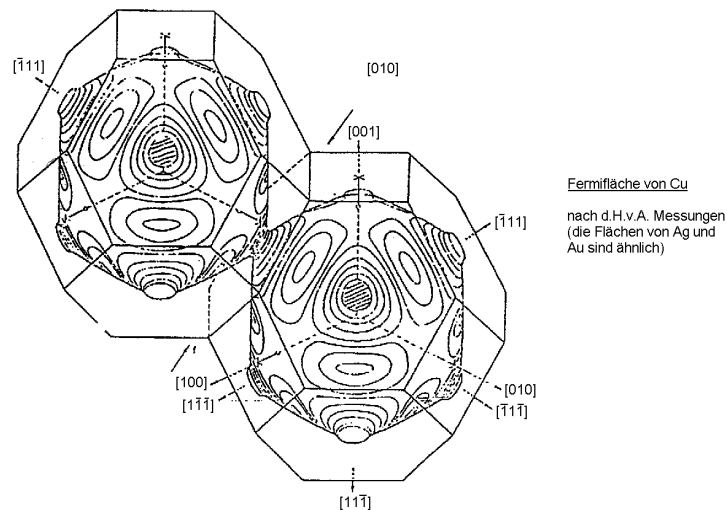
Auffallend ist die starke Verschmälerung des d -Bandes bei fortschreitender Besetzung. Wenn sich das d -Niveau "nach unten" verschiebt, werden die d -Wellenfunktionen stärker lokalisiert und die Bandbreite nimmt ab.



Bandstruktur

Zustandsdichte $\longrightarrow E-E_F$ [eV]



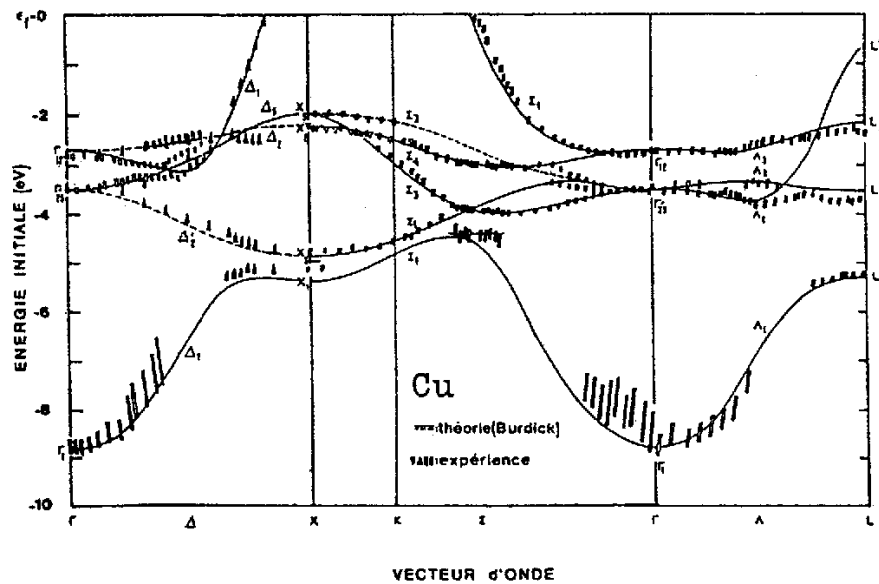


Bei einem einwertigen fcc-Metall würde man in Analogie zu dem bcc-Alkalimetallen (Kap. 6.2) eine kugelförmige Fermifläche erwarten. Der wesentliche Effekt der d-Elektronen in Bezug auf die Fermienergie besteht darin, dass das sp-artige Band am L-Punkt (Rand der Brillouinzone in 111-Richtung) an der Fermienergie eine Bandlücke hat, so dass die Fermikörper benachbarter Zellen durch Ausstülpungen an den L-Punkten miteinander verbunden sind.

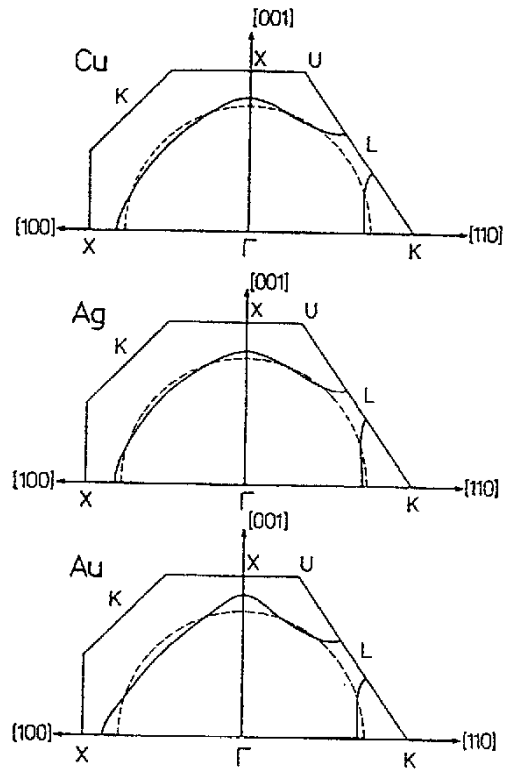
Bandstruktur von Ge nach Winkelaufgelösten Photoemissionsmessungen

(Y. Petroff, P. Thiry, Appl. Optics 19, 3957 (80))

Gesamtenergien

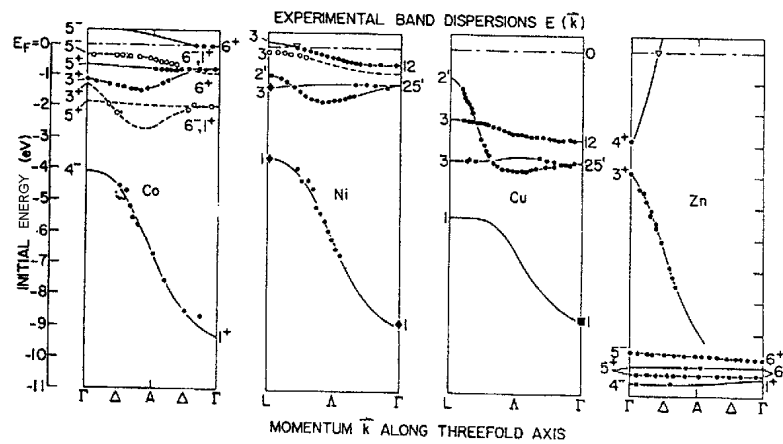


Kohäsionsenergie



Anisotropy of the Fermi surface of Cu, Ag, and Au in the plane $\{100\}$ and $\{110\}$ according to HALSE.

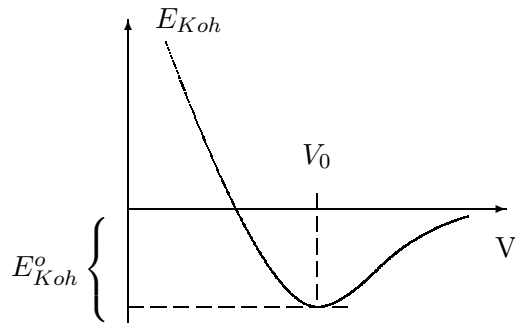
M.R. Halse, Phil. Trans. Roy. Soc. (London) A265, 507 (196)



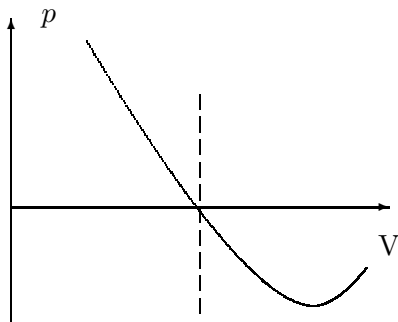
Eastman & Himpsel, Physics of Transition Metals 1980

$$E_{Koh} = E_{Metal}/N - E_{Atom}$$

Bindungsenergie pro Atom

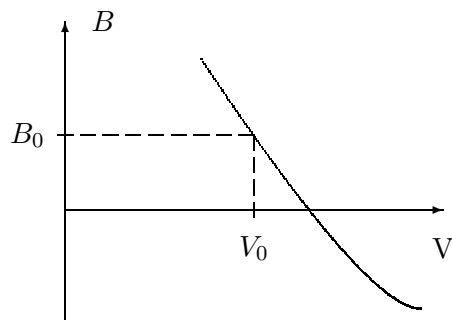


$V_0 = \text{Gleichgewichtsvolumen}$



$$p = -\frac{\partial E}{\partial V} \text{ Druck}$$

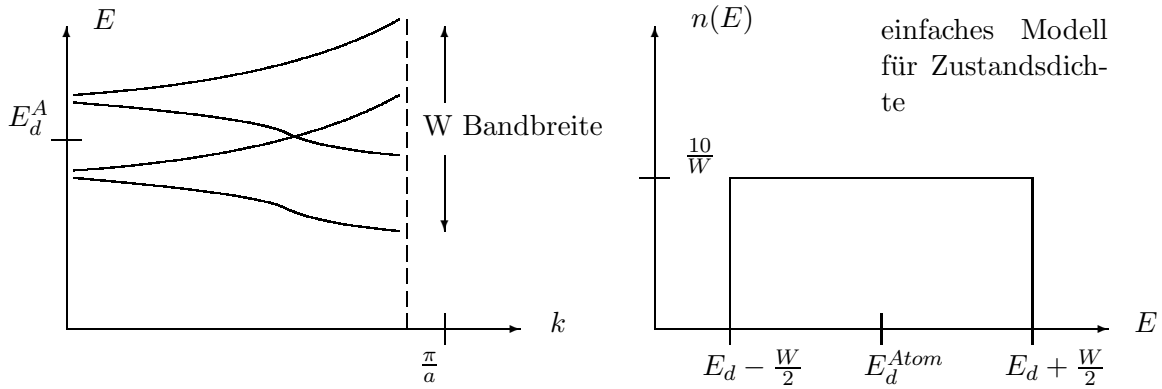
$$p(V_0) = 0$$



$$B = V \frac{\partial^2 E_{Koh}}{\partial V^2}$$

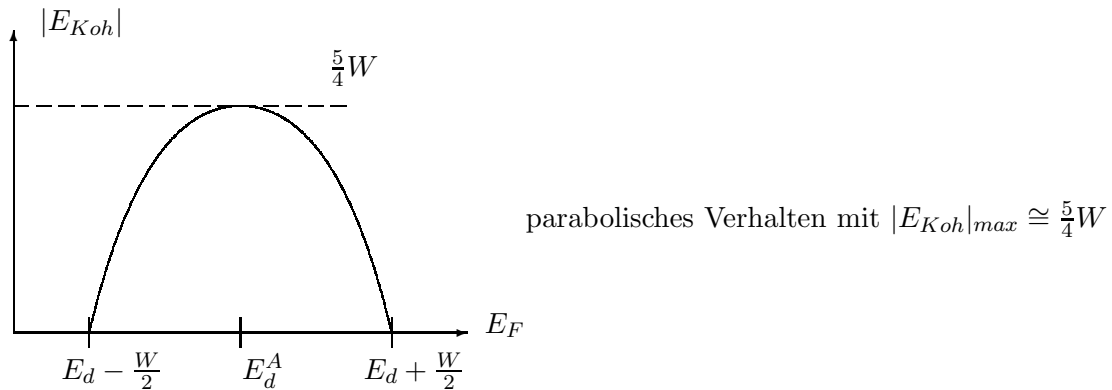
Kompressionsmodul
("bulk modulus")

Friedel: Kohäsionsenergie von Übergangsmetallen lässt sich als Folge der Bandverbreiterung der d-Zustände im Festkörper verstehen. Diese entsteht durch den Überlapp der Wellenfunktionen und der Bildung von bindenden und antibindenden Zuständen.



$$\int_{E_d^A - \frac{W}{2}}^{E_d^A + \frac{W}{2}} dE n(E) = 10 \quad \text{Normierung auf 10 d-Elektronen}$$

$$E_{Koh} = \int_{E_d^A - \frac{W}{2}}^{E_F} (E_d^A) n(E) dE = +\frac{5}{W} \left((E_F - E_d^A)^2 - \left(\frac{W}{2}\right)^2 \right)$$



Grund: Für $E_F < E_d^A$ werden nur bindende Zustände besetzt, für $E_F > E_d^A$ und antibindende Zustände. Daher ist E_{koh} maximal für $E_F = E_d^A$ und verschwindet am Ende der Reihe ($E_F = E_d^A + \frac{W}{2}$)

E_F und Zahl der d-Elektronen:

$$\int_{E_d^A - \frac{W}{2}}^{E_F} n(E) dE = N_d = \frac{10}{W} \left(E_F - E_d^A + \frac{W}{2} \right)$$

Trends der berechneten Kohäsionsenergien, Gitterkonstanten und Bulkmodule:

- 1) Sehr gute Übereinstimmung in der 4d-Reihe, etwas schlechter in der 3d-Reihe.
- 2) Kohäsionsenergie zeigt im wesentlichen ein Parabelförmiges Verhalten wie im Friedel'schen Modell.

- 3) Ein Teil der Felder in der 3d-Reihe verschwindet, wenn die Spinpolarisation benötigt wird, z.B. Wigner-Seitz Radien und Bulkmodule werden besser. Dies sind also Effekte des magnetischen Verhaltens in der 3d-Reihe. Die Diskrepanz für die Kohäsionsenergien wird jedoch noch größer, z.B.

$$\begin{array}{ll} Fe & E_{Koh} = 0,44 Ry \quad \text{ohne} \\ & E_{Koh} = 0,46 Ry \quad \text{mit} \end{array} \quad \begin{array}{l} \\ \text{Spinpolarisation} \end{array}$$

- 4) Die Diskrepanzen in den Kohäsionsenergien sind wahrscheinlich auf relative große Fehler in der atomaren Vergleichsrechnung zurückzuführen, wo die LSD-Näherung die XC-Energie nicht hinreichend gut beschreibt. Vergleichsweise scheint die Festkörperrechnung besser. (Nur für E_{Koh} braucht man den Vergleich mit dem Atom, nicht für R_{WS} und B)

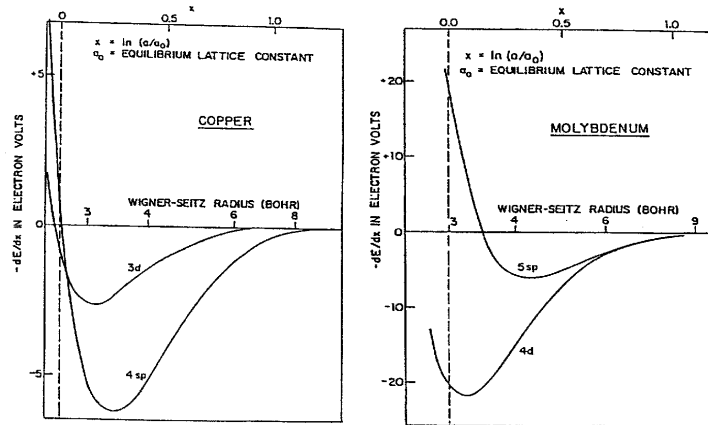
Der Elektronendruck $p = -\frac{\partial E_{tot}}{\partial V}$ läßt sich auf die Einteilchenbeiträge bzw. die Druckabhängigkeit der Zustandsdichte $n(E)$ zurückführen, falls diese mit "eingefrorenen" Potential berechnet wurde (ohne Beweis).

$$p = - \int_{E_F}^{E_F} E \frac{\partial n(E)}{\partial V} dE$$

In dieser Form kann man den Druck, und damit auch die Kohäsionsenergie

$$E_{Koh}(V) = - \int_{-\infty}^V p(V) dV$$

nach Drehimpulsbeiträge zu $l=0$ (s-Elektronen), $l=1$, $l=2$ usw. zerlegen. Es zeigt sich, dass die Kohäsionsenergie $E_{Koh}(V_0)$ am Gleichgewichtsabstand analog zum Friedel'schen Argument durch d-Beiträge dominiert wird. Andererseits wird der Gleichgewichtsabstand aber durch die sp-Beiträge bestimmt, deren kinetische Energie stark mit kleiner werdenden Abstand zunimmt. Analog wird auch der Krompressionsmodul B hauptsächlich durch sp-Beiträge bestimmt.



Decomposition of the pressure-versus-lattice-constant curve according to d and non-d electrons for the transition metal Mo. The quantity a is the lattice constant and a_0 is its equilibrium value; E is the total energy. Equilibrium thus corresponds to the value zero on the upper horizontal axis and the cohesive....

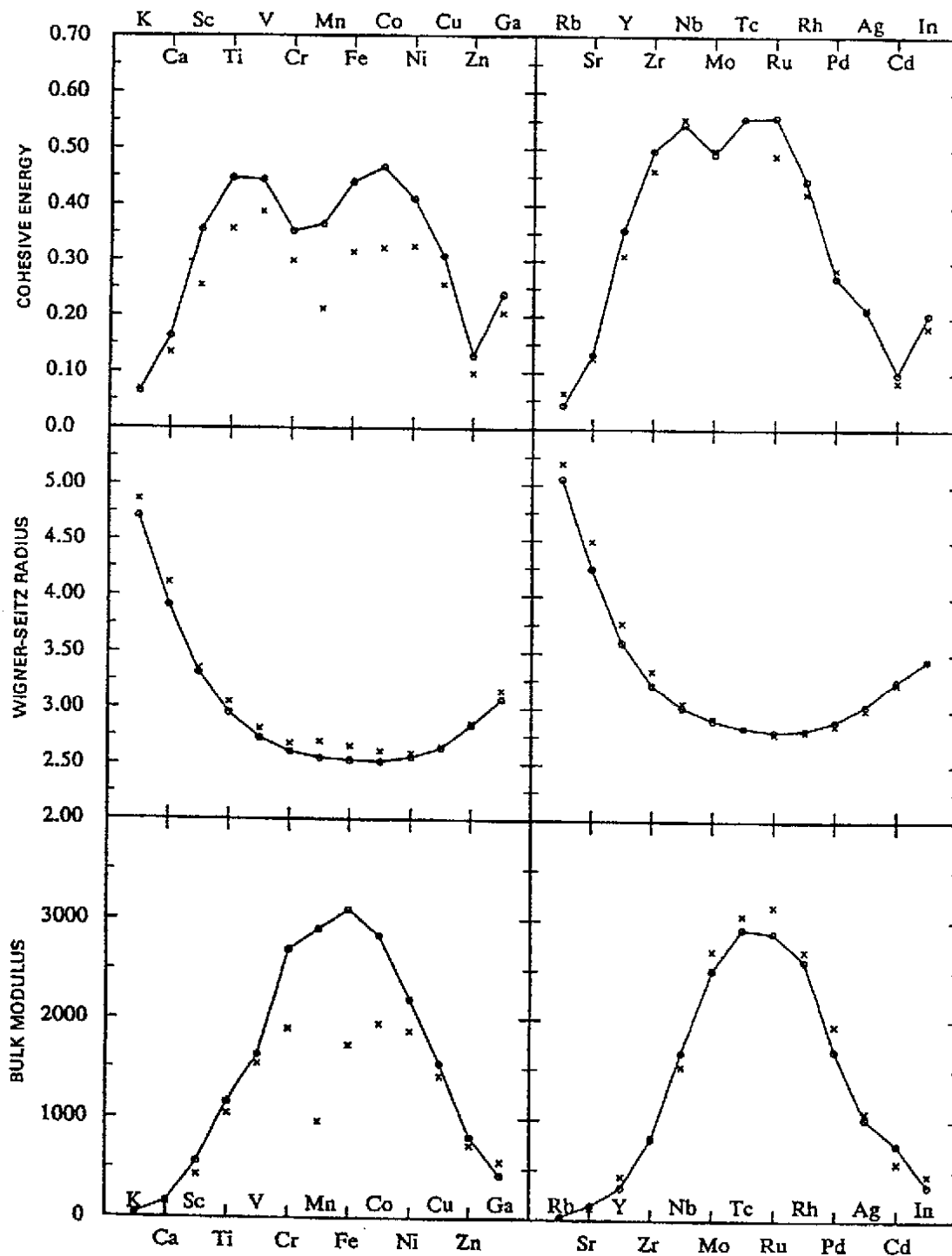


Figure 1.1 Cohesive properties. Top row- cohesive energy (Ry/atom). Middle row- Wigner-Seitz radius (a.u.). Bottom row- bulk modulus (Kbar). Measured values are indicated by crosses.

Aus: Moruzzi, Janah, Williams: Calculated Electronic Properties of Metals

Teil II

Elektron-Elektron Wechselwirkung

Kapitel 6

Austausch Wechselwirkung für delokalisierte Elektronen

Ferromagnetismus, wo Nachbarspins sich so ausrichten, dass sie im Festkörper ein makroskopisches magnetisches Moment ausbilden, wird am häufigsten in leitenden Metallen wie Fe, Co und Ni beobachtet. Wir werden hier Felix Bloch folgen und kurz zeigen, dass das Pauli-Prinzip, die Coulomb-Wechselwirkung und die Beweglichkeit (Itineranz) freier (metallischer) Elektronen die ferromagnetische Austauschwechselwirkung ($J > 0$) begünstigt.

Ausgangspunkt der Ableitung sind die Hartree-Fock-Gleichungen, die bereits von Herrn Prof. Capellmann in der Vorlesung Theoretische Festkörperphysik II im SS-2004 eingeführt wurden. Hier eine kurz folgt eine kurze Wiederholung. Sodann werden wir die Konsequenzen der Gleichungen für Elektronen im Jellium Modell (Homogenes Elektronengas) untersuchen.

6.1 Ableitung der Hartree- u. Hartree-Fock Gleichungen

Elektronen im Kristall: kompliziertes N-Teilchenproblem, nicht exakt lösbar.

Strategie für Näherungen: N-Teilchenproblem mit Elektron-Elektron Wechselwirkung auf Einteilchenproblem mit einem effektiven Potential zurückführen.

Hamiltonoperator für N Elektronen:

$$H = \sum_{i=1}^N \underbrace{\left\{ \frac{\vec{p}_i^2}{2m} + v(\vec{r}_i) \right\}}_{h(\vec{r}_i)} + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}}_{\text{Wechselwirkung der Valenzelektronen. Summation über alle Paare: } \sum_{i < j} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}} + \underbrace{V_{Ion-Ion}}_{\text{Wechselwirkung des starren Ionengitters (Konstante)}}$$

Ohne Elektron-Elektron Wechselwirkung ($e^2 \rightarrow 0$): $H = \sum_i h(\vec{r}_i)$

$\vec{r}_i = (\vec{r}_i, \sigma_i)$ Ortskoordinate $\vec{r}_i$ und Spinkoordinate σ_i

$\alpha = (m, s)$ Ortsquantenzahl m und Spinquantenzahl s

Eigenfunktion: $\Psi(\vec{x}_1 \dots \vec{x}_N) = \underbrace{\phi_{\alpha_1}(\vec{x}_1) \dots \phi_{\alpha_N}(\vec{x}_N)}_{\text{Separation in Einteilchenzustände}}$

$$h(\vec{r}_i) \phi_{\alpha_i}(\vec{x}_i) = \left(\frac{\vec{p}_i^2}{2m} + v(\vec{r}_i) \right) \phi_{\alpha_i}(\vec{x}_i) = \varepsilon_{\alpha_i} \phi_{\alpha_i}(\vec{x}_i)$$

$$H \Psi_{\alpha_1 \dots \alpha_N} = \left(\sum_i \varepsilon_{\alpha_i} \right) \Psi_{\alpha_1 \dots \alpha_N} = \Psi_{\alpha_1 \dots \alpha_N}$$

Gesamtenergie = Summe der Einteilchenenergien

$$E = \sum_{i=1}^N \varepsilon_{\alpha_i}$$

Pauliprinzip

in vereinfachter Form: keine Doppelbesetzung der Einteilchenzustände
 $\rightarrow$ alle α_i müssen ungleich sein
 $\rightarrow$ im Grundzustand: N niedrigste Zustände α_i besetzt

in korrekter Form: $\Psi(\vec{x}_1 \dots \vec{x}_N)$ total antisymmetrisch in den Koordinaten der Elektronen (Fermionen!)
 $\rightarrow$ Vorzeichenwechsel bei Vertauschung von zwei Teilchen i und j .

$$P_{ij} \Psi_A(1 \dots i \dots j \dots N) = \Psi_A(1 \dots j \dots i \dots N) = -\Psi_A(1 \dots i \dots j \dots N) \text{ mit: } 1 = \vec{x}_1 = (\vec{r}_1, \sigma_1) \text{ usw.}$$

nur 2 Elektronen ohne Wechselwirkung:

$$\Psi_A(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_{\alpha_1}(1) \varphi_{\alpha_2}(2) - \varphi_{\alpha_2}(1) \varphi_{\alpha_1}(2)) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varphi_{\alpha_1}(1) & \varphi_{\alpha_1}(2) \\ \varphi_{\alpha_2}(1) & \varphi_{\alpha_2}(2) \end{vmatrix}$$

N Elektronen ohne Wechselwirkung:

$$\Psi_A(1, \dots, N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_{\alpha_1}(1) & \dots & \varphi_{\alpha_1}(N) \\ \varphi_{\alpha_2}(1) & \dots & \varphi_{\alpha_2}(N) \\ \vdots & & \vdots \\ \varphi_{\alpha_N}(1) & \dots & \varphi_{\alpha_N}(N) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \underbrace{\det[\varphi_{\alpha_i}(\vec{x}_j)]}_{\text{Slaterdeterminante}}$$

- a) Vertauschung zweier Spalten = Vertauschen zweier Teilchen $\rightarrow$ Vorzeichenwechsel
 - b) Vertauschung zweier Zeilen = Vertauschen zweier Zustände $\rightarrow$ Vorzeichenwechsel
 - c) zwei Zeilen gleich $\leftrightarrow$ zwei Teilchen im gleichen Zustand $\rightarrow \Psi_A = 0$
 - d) zwei Spalten gleich $\leftrightarrow$ zwei Teilchen am gleichen Ort $\rightarrow \Psi_A = 0$
- $E = \sum_i \varepsilon_{\alpha_i}$ wie bisher; im Grundzustand N tiefste Zustände besetzt.

Interpretation von $\Psi_A(1, \dots, N)$: je ein Teilchen im Zustand $\alpha_1 \dots \alpha_N$ (keine Identifizierung möglich: Elektronen sind ununterscheidbar!)

Mit Elektron-Elektron Wechselwirkung:

Produkt von Einteilchenfunktionen ist keine Eigenlösung mehr; Problem ist i.a. exakt nicht lösbar.

Näherungsweise trotzdem Separationsansatz machen:

Hartree-Näherung: $\Psi_H(\vec{x}_1 \dots \vec{x}_N) = \varphi_{\alpha_1}(1) \dots \varphi_{\alpha_N}(N)$ mit Doppelbesetzungsverbot $\alpha_1 \neq \alpha_2 \neq \dots \neq \alpha_N$

Hartree-Fock-Näherung: $\Psi_{HF}(\vec{x}_1 \dots \vec{x}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det |\varphi_{\alpha_i}(\vec{x}_j)|$

Einteilchenfunktionen $\varphi_{\alpha_i}(\vec{x})$ sollen durch Minimalisierung der Gesamtenergie optimal bestimmt werden. Dieses Variationsverfahren führt auf die Hartree- bzw. Hartree-Fock Gleichungen für die Einteilchenfunktionen $\varphi_{\alpha}(\vec{x})$.

Ritz'sches Variationsverfahren

Das absolute Minimum des Funktional $E\{\Psi\}$

$$E\{\Psi\} = \frac{(\Psi, H\Psi)}{(\Psi, \Psi)} : E\{\Psi\} \geq E\{\Psi_0\} = E_0$$

ist die Grundzustandsenergie E_0 , die $E\{\Psi\}$ minimalisierende Wellenfunktion ist die Wellenfunktion Ψ_0 des Grundzustandes.

Beweis: Entwickle Ψ nach Eigenfunktionen Ψ_n von H : $H\Psi_n = E_n\Psi_n$

Mit $\Psi = \sum_n c_n \Psi_n$ und $(\Psi_n, \Psi_m) = \delta_{nm}$ ist

$$E\{\Psi\} = \frac{\sum_n |c_n|^2 E_n}{\sum_{n'} |c_{n'}|^2} \geq E_0 \text{ da } E_n > E_0 \text{ für } n \neq 0$$

Gleichheitszeichen gilt nur für $c_n \sim \delta_{n_0}$ bzw. $\Psi = \Psi_0$.

Das Funktional $E\{\Psi\} = E\{\Psi_{\alpha}(\vec{x})\}$ muß minimalisiert werden; dabei wird die Nebenbedingung $(\varphi_{\alpha}, \varphi_{\alpha}) = 1$ durch Lagrangeparameter berücksichtigt.

Hartree-Energie: $E_H = \left(\Psi_H, \left[\sum_i h(\vec{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right] \Psi_H \right)$

$$\begin{aligned} (\Psi_H, h(\vec{r}_i) \Psi_H) &= \int d\vec{x}_1 \dots d\vec{x}_N \varphi_{\alpha_1}^*(\vec{x}_1) \dots \varphi_{\alpha_N}^*(\vec{x}_N) h(\vec{r}_i) \varphi_{\alpha_1}(\vec{x}_1) \dots \varphi_{\alpha_N}(\vec{x}_N) \\ &= \int d\vec{x}_i \varphi_{\alpha_i}^*(\vec{x}_i) h(\vec{r}_i) \varphi_{\alpha_i}(\vec{x}_i) = (\varphi_{\alpha_i}, h \varphi_{\alpha_i}) \text{ , da } (\varphi_1, \varphi_1) = 1 \\ \left(\Psi_H, \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \Psi_H \right) &= \int d\vec{x} d\vec{x}' |\varphi_{\alpha_i}(\vec{x})|^2 |\varphi_{\alpha_i}(\vec{x}')|^2 \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \\ E_H\{\varphi_{\alpha}\} &= \sum_{i=1}^N \int d\vec{x} \varphi_{\alpha_i}^*(\vec{x}) h(\vec{r}) \varphi_{\alpha_i}(\vec{x}) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \int d\vec{x} d\vec{x}' |\varphi_{\alpha_i}(\vec{x})|^2 |\varphi_{\alpha_j}(\vec{x}')|^2 \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \end{aligned}$$

Variation (Normierung mit Lagrangeparameter ε_i berücksichtigen):

$$\delta \left(E_H\{\varphi_{\alpha}\} - \sum_i \varepsilon_{\alpha_i} [(\varphi_{\alpha_i}, \varphi_{\alpha_i}) - 1] \right) = 0$$

Da $\varphi_\alpha(\vec{x})$ komplex ist, kann man unabhängig nach $\varphi_\alpha(\vec{x})$ und $\varphi_\alpha^*(\vec{x})$ variieren. Variation nach $\varphi_\alpha^*(\vec{x})$ liefert:

$$\int d\vec{x} \delta\varphi_\alpha^*(\vec{x}) \underbrace{\left\{ h(\vec{x})\varphi_\alpha(\vec{x}) + \sum_{\alpha'(\neq\alpha)} \int d\vec{x}' \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} |\varphi_{\alpha'}(\vec{x}')| \varphi_\alpha(\vec{x}) - \varepsilon_\alpha \varphi_\alpha(\vec{x}) \right\}}_{\text{Hartree-Gleichungen}} = 0$$

$$\boxed{\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \partial_{\vec{r}}^2 + v(\vec{r}) + \int d\vec{x}' \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \sum_{\alpha'(\neq\alpha)} |\varphi_{\alpha'}(\vec{x}')|^2 \right\} \varphi_\alpha(\vec{x}) = \varepsilon_\alpha \varphi_\alpha(\vec{x})}$$

Variation nach $\varphi_\alpha(\vec{x})$ liefert konjugiert komplexe Gleichung für $\varphi_\alpha^*(\vec{x})$.
effektives Potential:

$$v_\alpha^{eff}(\vec{r}) = \underbrace{v(\vec{r})}_{\text{Potential des Ionengitters}} + \underbrace{\int d\vec{x}' \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \sum_{\alpha'(\neq\alpha)} |\varphi_{\alpha'}(\vec{x}')|^2}_{\text{Coulombpotential aller anderen Elektronen}}$$

N gekoppelte nichtlineare Gleichungen; i.a. Lösung nur durch Iteration möglich. Eigenwerte ε_α sind keine Observable; lediglich Lagrange-Parameter.

Hartree-Fock Energie:

$$E_{HF} = (\Psi_{HF}, H\Psi_{HF}) = \sum_i \int d\vec{x} \varphi_{\alpha_i}^*(\vec{x}) h(\vec{x}) \varphi_{\alpha_i}(\vec{x}) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \int d\vec{x} d\vec{x}' \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \left\{ \varphi_{\alpha_i}^*(\vec{x}) \varphi_{\alpha_i}(\vec{x}) \varphi_{\alpha_i}^*(\vec{x}') \varphi_{\alpha_i}(\vec{x}') - \varphi_{\alpha_j}^*(\vec{x}) \varphi_{\alpha_i}(\vec{x}) \varphi_{\alpha_i}^*(\vec{x}') \varphi_{\alpha_j}(\vec{x}') \right\}$$

Zusätzlicher ‘‘Austauschterm’’ infolge Symmetrisierung bzw. Vertauschung von $\vec{x}$ und $\vec{x}'$. Minimalisierung: $\delta \left(E_{HF} \{ \varphi_\alpha(\vec{x}) \} - \sum_\alpha \varepsilon_\alpha ((\varphi_\alpha, \varphi_\alpha) - 1) \right) = 0$ liefert die Hartree-Fock Gleichungen

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \partial_{\vec{r}}^2 + v(\vec{r}) \right) \varphi_\alpha(\vec{x}) + \sum_{\alpha'(\neq\alpha)} \int d\vec{x}' \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \left\{ |\varphi_{\alpha'}(\vec{x}')|^2 \varphi_\alpha(\vec{x}) - \varphi_{\alpha'}^*(\vec{x}') \varphi_\alpha(\vec{x}') \varphi_{\alpha'}(\vec{x}) \right\} = \varepsilon_\alpha \varphi_\alpha(\vec{x})$$

Gegenüber den Hartree-Gleichungen zusätzliche Komplikation, da die gesuchte Wellenfunktion $\varphi_\alpha(\vec{x})$ im Integranden steht (nichtlokales Potential).

Elimination des Spins: Da der Hamiltonoperator den Spin nicht enthält, Wellenfunktion $\varphi_\alpha(\vec{x})$ in Ortsfunktion $\Psi(\vec{r})$ und Spinfunktion $\chi(\sigma)$ aufspalten:

$$\varphi_\alpha(\vec{x}) = \Psi_{ms}(\vec{r}) \chi_s(\sigma) \quad , \quad m = \text{Ortsquantenzahl}, s = \text{Spinquantenzahl}$$

(Ortswellenfunktion kann von der Spinquantenzahl abhängen (Ferromagnetismus!))

$$\int d\vec{x} = \sum_{\sigma} \int d\vec{r} : \int d\vec{x} |\varphi_{\alpha}(\vec{x})|^2 = \int d\vec{r} |\Psi_{ms}(\vec{r})|^2 \underbrace{\sum_{\sigma} |\chi_s(\sigma)|^2}_{1 \text{ Normierung von } \chi}$$

$$\text{Austauschterm: } \int d\vec{x}' \frac{\varphi_{\alpha'}^*(\vec{x}') \varphi_{\alpha}(\vec{x}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} = \int d\vec{r}' \frac{\Psi_{m's'}^*(\vec{r}') \Psi_{ms}(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \underbrace{\sum_{\sigma'} \chi_{s'}^*(\sigma') \chi_s(\sigma')}_{\delta_{ss'}}$$

Wegen der Orthogonalität der Spinfunktionen treten im Austauschterm nur parallele Spins auf: Spinabhängige Austauschwechselwirkung. Damit ergibt sich für die Hartree-Fock Gleichung (Hartree Gl. analog):

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \partial_{\vec{r}}^2 + v(\vec{r}) \right) \Psi_{ms}(\vec{r}) + \int d\vec{r}' \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \sum_{m's'(\neq ms)} |\Psi_{m's'}(\vec{r}')|^2 \Psi_{ms}(\vec{r}) - \int d\vec{r}' \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \sum_{m'(\neq m)} \Psi_{m's}^*(\vec{r}') \Psi_{ms}(\vec{r}') \Psi_{m's}(\vec{r}) = \varepsilon_{ms} \Psi_{ms}(\vec{r})$$

Falls keine Spinpolarisation vorliegt, ist $\Psi_{ms}(\vec{r}) = \Psi_m(\vec{r})$ unabhängig von der Spinrichtung und die $\sum_{s'}$ kann durch den Faktor 2 ersetzt werden (Die Diagonalterme $m's' = ms$ und $m' = m$ können in obiger Gleichung hinzugefügt werden, da sie sich gegenseitig wegheben).
Hartree Gleichung:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \partial_{\vec{r}}^2 + v(\vec{r}) + \int d\vec{r}' \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \sum_{m's'(\neq ms)} |\Psi_{m's'}(\vec{r}')|^2 \right\} \Psi_m(\vec{r}) = \varepsilon_m \Psi_m(\vec{r})$$

Hartree-Fock Gleichung:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \partial_{\vec{r}}^2 + v(\vec{r}) \right) \Psi_m(\vec{r}) + \int d\vec{r}' \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \sum_{m'} (2|\Psi_{m'}(\vec{r}')|^2 \Psi_m(\vec{r}) - \Psi_{m'}^*(\vec{r}') \Psi_m(\vec{r}') \Psi_{m'}(\vec{r})) = \varepsilon_m \Psi_m(\vec{r})$$

Dichte und Austauschdichte

bedingte Paardichte: $n(\vec{r}, \vec{r}')$ Teilchendichte an der Stelle $\vec{r}'$, wenn an der Stelle $\vec{r}$ eine Funktion ist.

effektives HF-Potential: $v(\vec{r}) + \int d\vec{r}' \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} n(\vec{r}, \vec{r}')$ (angewandt auf $\Psi_m(\vec{r})$)

$$n(\vec{r}, \vec{r}') = \underbrace{\rho(\vec{r}')}_{\text{"normale" Dichte}} - \rho_x(\vec{r}, \vec{r}') \\ \rho(\vec{r}') = 2 \sum_m |\Psi_m(\vec{r}')|^2$$

$$\text{Austauschdichte } \rho_x^{(m)}(\vec{r}, \vec{r}') = \sum_{m'} \frac{\Psi_{m'}^*(\vec{r}') \Psi_m(\vec{r}') \Psi_{m'}(\vec{r}) \Psi_m^*(\vec{r})}{\Psi_m(\vec{r}) \Psi_m^*(\vec{r})}$$

$$\left(\int d\vec{r}' \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \sum_{m'} \Psi_{m'}^*(\vec{r}') \Psi_m(\vec{r}') \Psi_{m'}(\vec{r}) \equiv \int d\vec{r}' \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \rho_x^{(m)}(\vec{r}, \vec{r}') \Psi_m(\vec{r}) \right)$$

- Eigenschaften von $\rho(\vec{r})$ a) $\int d\vec{r}' \rho(\vec{r}') = N$ Gesamtzahl der Elektronen
 b) homogenes System: $\rho(\vec{r}') = \rho_0 = \frac{N}{V}$ konstant

Eigenschaften der Austauschdichte:

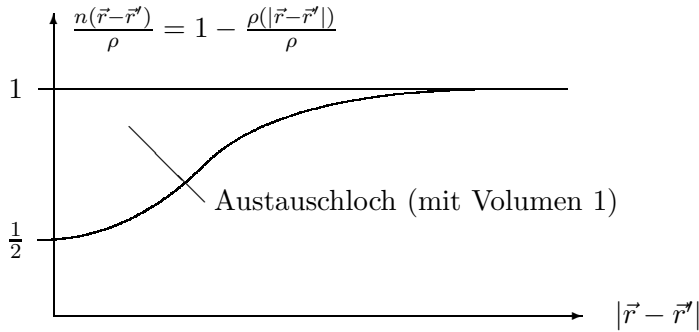
- a) $\vec{r} = \vec{r}'$ $\rho_x(\vec{r}, \vec{r}) = \sum_m |\Psi_m(\vec{r})|^2 = \frac{1}{2}\rho(\vec{r})$
 b) homogenes System: $\rho_x(\vec{r}, \vec{r}') = \rho_x(|\vec{r} - \vec{r}'|)$
 c) Summenregel: $\int d\vec{r}' \rho_x(\vec{r}, \vec{r}') = 1$
 bzw. $\int d\vec{r}' n(\vec{r}, \vec{r}') = N - 1$
 Ein Elektron wechselt nur mit den restlichen N-1 Elektronen

Für große Abstände: $n^{(2)}(\vec{r}, \vec{r}') \cong \rho(\vec{r}')$ Elektronen sind unkorreliert

Für kleine Abstände: $n^{(2)}(\vec{r}, \vec{r}') \cong \frac{1}{2}\rho(\vec{r}')$ Paardichte ist erniedrigt,

da am gleichen Ort wegen des Pauliprinzipes nur Elektronen mit antiparallelen Spin sein dürfen. Elektronen mit parallelem Spin werden aus der direkten Umgebung des betrachteten Elektrons bei $\vec{r}$ verdrängt, so dass im Mittel ein Elektron mit parallelem Spin fehlt.

→ Austausch-Loch oder Fermi-Loch



Qualitatives Bild der bedingten Dichte $n(\vec{r}, \vec{r}')$ für ein homogenes System.

Gesamte Hartree-Fock Energie

Infolge der Elektron-Elektron Wechselwirkung ist die Gesamtenergie nicht die Summe aller Teilchenenergien

$$\begin{aligned}
 E_{HF} &= (\Psi_{HF}, H \Psi_{HF}) = \sum_i \int d\vec{x} \varphi_{\alpha_i}^*(\vec{x}) h(\vec{x}) \varphi_{\alpha_i}(\vec{x}) \\
 &+ \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \int d\vec{x} d\vec{x}' \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \left\{ \varphi_{\alpha_i}^*(\vec{x}) \varphi_{\alpha_i}(\vec{x}) \varphi_{\alpha_j}^*(\vec{x}') \varphi_{\alpha_j}(\vec{x}') - \varphi_{\alpha_j}^*(\vec{x}) \varphi_{\alpha_i}(\vec{x}) \varphi_{\alpha_i}^*(\vec{x}') \varphi_{\alpha_j}(\vec{x}') \right\}}_{E_{WW}} \\
 \varepsilon_{\alpha_i} &= \int d\vec{x} \varphi_{\alpha_i}^*(\vec{x}) h(\vec{x}) \varphi_{\alpha_i}(\vec{x}) + \int d\vec{x} d\vec{x}' \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \left\{ \varphi_{\alpha_i}^* \dots - \varphi_{\alpha_j}^* \dots \right\}
 \end{aligned}$$

ähnlich wie oben, aber ohne Faktor $\frac{1}{2}$. Daher gilt:

$$E_{HF} = \sum_i \varepsilon_{\alpha_i} - E_{WW} ,$$

da Wechselwirkung in den ε_{α} doppelt gezählt wird ($-E_{WW}$: "Doppelzählkorrektur"). Das analoge Ergebnis gilt für die Hartree Näherung.

Koopmans-Theorem (physikalische Bedeutung der HF-Einteilchenenergien ε_{alpha})
 $\varepsilon_{\alpha_N} \approx$ Änderung der Gesamtenergie bei Hinzufügen eines N-ten Teilchens.

$$E_{HF}^{(N)} = \sum_{\alpha=1}^N \int d\vec{x} \varphi_{\alpha}^*(\vec{x}) h(\vec{x}) \varphi_{\alpha}(\vec{x}) + \frac{1}{2} \int d\vec{x} d\vec{x}' \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \sum_{\alpha \neq \alpha'}^N (|\varphi_{\alpha}(\vec{x})|^2 |\varphi_{\alpha'}(\vec{x}')|^2 - \varphi_{\alpha'}^*(\vec{x}) \varphi_{\alpha}(\vec{x}) \varphi_{\alpha}^*(\vec{x}') \varphi_{\alpha'}(\vec{x}'))$$

Näherungsweise sollten sich die Zustände $\varphi_1, \dots, \varphi_{N-1}$ durch das Hinzufügen des N-ten Elektrons nicht ändern (Vernachlässigung der Relaxation der Wellenfunktionen). Daher gilt

$$E_{HF}^{(N)} \cong E_{HF}^{(N-1)} + \int d\vec{x} \varphi_n^*(\vec{x}) h(\vec{x}) \varphi_N(\vec{x}) + \int d\vec{x} d\vec{x}' \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^{N-1} \{ |\varphi_{\alpha}(\vec{x}')|^2 |\varphi_N(\vec{x})|^2 - \dots \} + \int d\vec{x} d\vec{x}' \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^{N-1} \{ |\varphi_{\alpha}(\vec{x}')|^2 |\varphi_N(\vec{x})|^2 - \dots \}$$

Beide Terme sind gleich. Also:

$$E_{HF}^{(N)} - E_{HF}^{(N-1)} \approx \varepsilon_N$$

Bei Vernachlässigen der Relaxation haben die Einteilchenenergien doch eine physikalische Bedeutung. Beispiel: Einteilchenanregung vom Zustand φ_{α} in den Zustand φ_{β} : Anregungsenergie $\Delta E \cong \varepsilon_{\beta} - \varepsilon_{\alpha}$.

6.2 Homogenes Elektronengas in Hartree-Fock Näherung

Homogenes Elektronengas ("Jellium"): Positive Ionen sind gleichmäßig verschmiert und bilden einen positiven Ladungsgrund mit der konstanten Dichte $\rho_0 = \frac{N}{V}$ (Ladungsneutralität). Wegen der Translationsinvarianz sind die Elektroneneigenfunktionen ebene Wellen: $\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{k}\vec{r}}$. Ihre Dichte ist auch konstant = ρ_0 .

$$|\vec{k}| \leq k_f = \left(3\pi^2 \frac{N}{V} \right)^{1/3}$$

aus $\vec{k}$ -Raum Abzählung:

$$2 \cdot \frac{4\pi}{3} k_f^3 / \frac{(2\pi)^3}{V} = N$$

$$\rho(\vec{r}) = 2 \sum_{\vec{k}} |\Psi_{\vec{k}}(\vec{r})|^2 = \frac{N}{V} = \rho_0$$

Elektron-Ionen Potential:

$$V_{e-Ion}(\vec{r}) = -\rho_0 \int_V d\vec{r}' \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|}$$

wird exakt kompensiert durch das Elektron-Elektron-Potential der Hartree-Näherung:

$$V_{Hartree}(\vec{r}) = \rho_0 \int_V d\vec{r}' \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|}$$

Übrig bleibt nur das Austauschpotential:

$$H_{HF} = -\frac{\hbar^2}{2m} \partial_{\vec{r}}^2 - \int d\vec{r}' \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \rho_x^{(\vec{k})}(\vec{r}, \vec{r}')$$

Hartree-Näherung: Nur kinetische Energie bleibt übrig → freie Elektronen!

$$\rho_x^{(\vec{k})}(\vec{r}, \vec{r}') = \sum_{\vec{k}', k' < k_F} \frac{1}{V} e^{i(\vec{k} - \vec{k}')(\vec{r} - \vec{r}')} \quad k_F = (3\pi^2 \rho_0)^{1/3} \quad (\text{Fermi-Verteilung } T = 0)$$

$$H_{HF} \frac{e^{i\vec{k}\vec{r}}}{\sqrt{V}} = \varepsilon_{\vec{k}} \frac{e^{i\vec{k}\vec{r}}}{\sqrt{V}} \quad \text{mit} \quad \varepsilon_{\vec{k}} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \int d\vec{r}' \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \frac{1}{V} \sum_{k' < k_F} e^{i(\vec{k} - \vec{k}')(\vec{r} - \vec{r}')}$$

$$\text{Da } \int d\vec{r}' \frac{e^{i\vec{k}\vec{r}'}}{r'} = \frac{4\pi}{K^2}, \text{ folgt } \varepsilon_{\vec{k}} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \frac{1}{V} \sum_{k' < k_F} \frac{4\pi e^2}{|\vec{k} - \vec{k}'|^2}$$

$$\frac{1}{V} \sum_{k' < k_F} \frac{4\pi e^2}{|\vec{k} - \vec{k}'|^2} = \frac{1}{V} \frac{V}{(2\pi)^3} \int_{k' < k_F} d\vec{k}' \frac{4\pi e^2}{|\vec{k} - \vec{k}'|^2} = \frac{e^2}{2\pi^2} \int_0^{k_F} k'^2 dk' \underbrace{\int_{-1}^{+1} d\cos\vartheta \, 2\pi \frac{1}{k^2 - 2kk' \cos\theta + k'^2}}_{2\pi \frac{1}{2kk'} \ln \frac{k+k'}{k-k'} = \frac{2\pi}{kk'} \ln \left| \frac{k+k'}{k-k'} \right|}$$

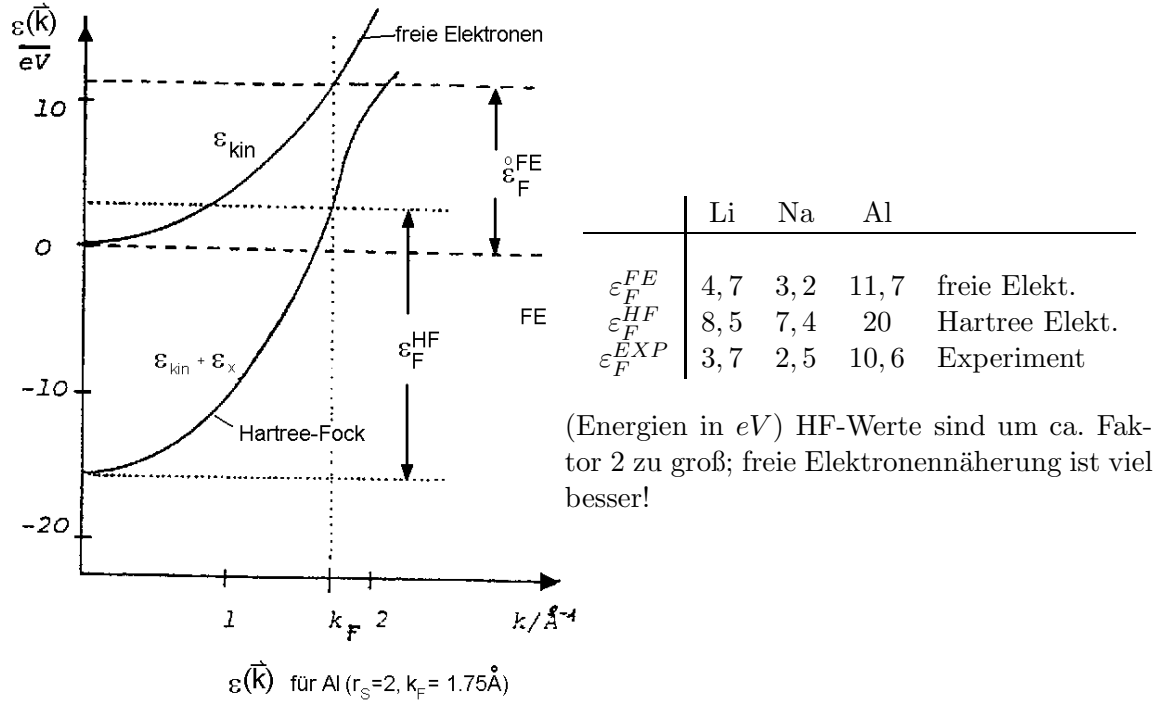
Das Restintegral $\int k' dk' \ln \left| \frac{k+k'}{k-k'} \right|$ ist elementar: $\int \ln(x) dx = x(\ln(x) - 1)$, $\int x \ln(x) dx = \frac{x^2}{2}(\ln(x) - \frac{1}{2})$

Ergebnis:

$$\begin{aligned} \varepsilon_{HF}(\vec{k}) &= \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \frac{e^2 k_F}{2\pi} \left(2 + \frac{k_F^2 - k^2}{kk_F} \ln \left| \frac{k+k'}{k-k'} \right| \right) \\ &= \begin{cases} -\frac{2e^2 k_F}{\pi} & \text{für } \vec{k} = 0 \\ \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \frac{e^2 k_F}{\pi} & \text{für } k = k_F \end{cases} \end{aligned}$$

Fermienergie in HF-Näherung:

$\varepsilon_F^{HF} = \varepsilon_{HF}(k_F) - \varepsilon_{HF}(0) = \underbrace{\frac{\hbar^2 k_F^2}{2m}}_{\text{Wert für freie Elektronen}} + \underbrace{\frac{e^2 k_F}{\pi}}_{\text{Austauschkorrektur}}$
--



Zustandsdichte:
$$z(\varepsilon)d\varepsilon = 2 \frac{V}{(2\pi)^3} 4\pi k^2 \frac{dk}{d\varepsilon} d\varepsilon$$

$$\frac{d\varepsilon}{dk} \sim \frac{ek_F}{2\pi} \ln|k_F - k| \text{ divergiert für } k \rightarrow k_F$$

$$\Rightarrow z_{HF}(\varepsilon_F) = 0 \text{ Zustandsdichte verschwindet bei } E_F$$

$$\Rightarrow \text{kein Beitrag zur spezifischen Wärme } (m^* = 0) - \text{grob falsch!}$$

Grund für Fehler der Hartree-Fock Näherung:

lange Reichweite des Coulombpotentials im Austauschterm bzw. Vernachlässigung der "Korrelation" der Elektronen $\frac{1}{V}$ -Potential ergibt Fouriertransformierte $\frac{1}{k^2}$ für kleine k , die z.B. zur Singularität $\ln|k_F - k|$ führt.

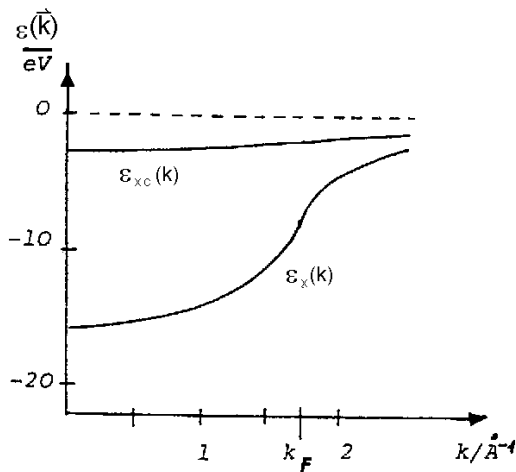
Einfache Verbesserung:

Coulombpotential im Austauschterm wird durch die anderen Elektronen $k \neq (i, j)$ abgeschirmt. In einfachster Näherung $\frac{1}{r}$ -Potential durch Thomas-Fermi Abschirmung modifizieren

$$v_{sc}(r) = \frac{1}{r} e^{-k_{TF}r} \text{ mit } k_{TF} = \left(\frac{4k_F}{\pi a - B} \right)^{1/2}$$

Dies führt auf:

$$\varepsilon(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \underbrace{\frac{1}{V} \sum_{k' < k_F} \frac{4\pi e^2}{|\vec{k} - \vec{k}'|^2 + k_{TF}^2}}_{\varepsilon_{xc}(\vec{k})} \left(\text{statt } \frac{4\pi e^2}{|\vec{k} - \vec{k}'|^2} \right)$$



Diese Näherung beseitigt praktisch alle Probleme:

a) $\varepsilon_{xc}(\vec{k})$ ganz schwach von $\vec{k}$ abhängig

$$\varepsilon_F = \varepsilon(k_F) - \varepsilon(0) \cong \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m}$$

b) kein singuläres Verhalten bei k_F

$z(E_F) \approx z_{FE}(E_F)$, spezifische Wärme endlich

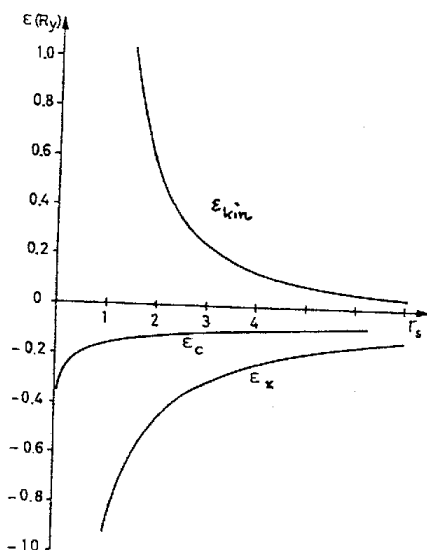
⇒ Korrelation ist wichtig!

HF-Gesamtenergie:

$$\begin{aligned} E_{HF} &= 2 \sum_{k < k_F} \left(\frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} + \frac{1}{2} \varepsilon_x(\vec{k}) \right) = 2 \sum_{k < k_F} \frac{1}{2} \left(\frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} + \varepsilon_{HF}(\vec{k}) \right) \\ &= 2 \sum_{k < k_F} \left\{ \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} - \frac{e^4 k_F}{4\pi} \left(2 + \frac{k_F^2 - k^2}{kk_F} \ln \left| \frac{k_F + k}{k_F - k} \right| \right) \right\} \end{aligned}$$

Ergebnis:

$$E_{HF} = N \left(\underbrace{\frac{3}{5} \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m}}_{\text{kinetische Energie}} - \underbrace{\frac{3}{4} \frac{e^2 k_F}{\pi}}_{\text{Austauschenergie}} \right) \quad \text{mit } k_F = (3\pi^2 \rho_0)^{1/3}$$



Kinetische, Austausch- und Korrelationsbeiträge zur Gesamtenergie

mittlerer Elektronenabstand r_s (dimensionslos)

$$\frac{4\pi}{3} r_s^3 a_B^3 = \frac{1}{\rho_0},$$

$$H_{HF} = N \left(\frac{2,21}{r_s^2} - \frac{0,916}{r_s} \right) \quad [\text{in Rydberg}]$$

Relativ zu den Einteilchenenergien ist das Ergebnis für die Gesamtenergie besser, da es aus einem Variationsverfahren gewonnen ist.

6.3 Homogenes Elektronengas mit Spinpolarisation

Hartree-Fock Gleichungen mit Spinpolarisation und Magnetfeld B

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \partial_{\vec{r}}^2 + v(\vec{r}) + \int d\vec{r}' \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} (\rho(\vec{r}') - \rho_x^{ms}(\vec{r}, \vec{r}')) - s\mu_B B \right\} \Psi_{ms}(\vec{r}) = \varepsilon_{ms} \Psi_{ms}(\vec{r})$$

$s = \pm 1$ für Spin $\uparrow$ und Spin $\downarrow$.

Beim homogenen Elektronengas ist die Dichte $\rho(\vec{r}) = \frac{N}{V} = \frac{N_+ + N_-}{V}$ fest wegen der Ladungsneutralität, lediglich die Magnetisierung $M = N_+ - N_-$ kann variieren. Deshalb heben sich die Coulombterme $v(\vec{r})$ und $\int d\vec{r}' \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \rho(\vec{r}')$ wieder auf. Als Potential bleibt nur der Spinabhängige Austauschterm übrig.

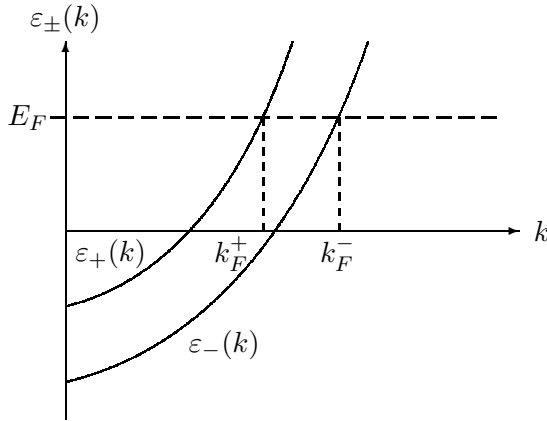
$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \partial_{\vec{r}}^2 - \int d\vec{r}' \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \sum_{\vec{k}' (\vec{k}' \leq k_F^\pm)} \frac{e^{i(\vec{k} - \vec{k}')(\vec{r} - \vec{r}')}}{V} \pm \mu_B B \right) \Phi_{\vec{k}, \pm}(\vec{r}) = \varepsilon_{\pm}(\vec{k}) \Phi_{\vec{k}, \pm}(\vec{r})$$

Wegen der Translationsinvarianz sind die Eigenfunktionen wieder ebene Wellen,

$$\Phi_{\vec{k}, \pm} = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{k}\vec{r}} \quad (\text{unabhängig von der Spinrichtung})$$

aber die Zahl der besetzten Zustände N_+ bzw. N_- ist verschieden für beide Spinrichtungen. Dies bedeutet, dass neben dem Term $\pm \mu_B B$ auch der Austauschterm spinabhängig wird, da $k' \leq k_F^+ = (6\pi^2 \frac{N_+}{V})^{1/3}$ für $\uparrow$ -Spins und $k' \leq k_F^- = (6\pi^2 \frac{N_-}{V})^{1/3}$ für $\downarrow$ -Spins. Die Einteilchenenergien sind damit analog zum Fall ohne Magnetfeld gegeben durch

$$\varepsilon_{\pm}(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \frac{e^2 k_F^\pm}{\pi} \left[1 + \frac{(k_F^\pm)^2 - k^2}{2k k_F^\pm} \ln \left| \frac{k_F^\pm + k}{k_F^\pm - k} \right| \right] \pm \mu_B B$$



mit $k_F^\pm = (6\pi^2 \frac{N_\pm}{V})^{1/3}$ bzw. $\frac{4\pi}{3} k_F^{\pm 3} = N_\pm \frac{(2\pi)^3}{V}$
 Alle Zustände unterhalb E_F sind besetzt (bei $T = 0$); d.h. es ist

$$E_F = \varepsilon_+(k_F^+) = \varepsilon_-(k_F^-)$$

das chemische Potential für beide Spinrichtungen.

$$\varepsilon_+(k_F^+) = \frac{\hbar^2 k_F^{+2}}{2m} - \frac{e^2 k_F^+}{\pi} + \mu_B B = \varepsilon_-(k_F^-) = \frac{\hbar^2 k_F^{-2}}{2m} - \frac{e^2 k_F^-}{\pi} - \mu_B B$$

$$\text{mit } k_F^+ = (6\pi^2 \frac{N_+}{V})^{1/3}, \quad k_F^- = (6\pi^2 \frac{N_-}{V})^{1/3}$$

Da $N = N_+ + N_-$ durch die Dichte ρ_0 des Elektronengases vorgegeben ist, stellt diese Gleichung eine Bestimmungsgleichung für die Magnetisierung $M = \mu_B(N_- - N_+) = M(B)$ dar.

Falls das Magnetfeld B hinreichend klein ist, ist i.a. auch die Magnetisierung M klein, so dass wir die obige Gleichung in M linearisieren. Zunächst führen wir

$$P = \frac{N_- - N_+}{N} = \frac{M}{\mu_B N} \quad , \quad -1 \leq P \leq +1$$

als Grad der Spinpolarisation ein. $P = 0$ entspricht dem unmagnetischen Zustand $N_+ = N_-$, während $P = \pm 1$ einer vollständigen Polarisation (Sättigungsmagnetisierung) $M = \pm \mu_B N$ entspricht. Damit läßt sich obige Gleichung $\varepsilon_+(k_F^+) = \varepsilon_-(k_F^-)$ umformen in $[N_\pm = \frac{N}{2}(1 \mp P)]$:

$$\frac{\hbar^2 k_{0,F}^2}{2m} \left[(1-P)^{2/3} - (1+P)^{2/3} \right] - \frac{e^2 k_{0,F}}{\pi} \left[(1-P)^{1/3} - (1+P)^{1/3} \right] + 2\mu_B B = 0$$

Hierbei ist $k_{0,F} = (3\pi^2 \rho_0)^{1/3}$ der Fermi-Wellenvektor im unmagnetischen Ausgangszustand ($N_+ = N_- = \frac{N}{2}$). Die Linearisierung in P ergibt:

$$-\frac{\hbar^2 k_{0,F}^2}{2m} \frac{4}{3} P + \frac{e^2 k_{0,F}}{\pi} \frac{2}{3} P + 2\mu_B B = 0$$

bzw. $P = \frac{2}{3} \frac{\mu_B}{E_{0,F}} \frac{1}{1-\alpha} B$ mit $\alpha = \frac{2}{3} \frac{E_F}{E_{0,F}} = \frac{m e^2}{\pi \hbar^2 k_F} = \frac{1}{\pi a_B k_{0,F}} > 0$

Für die Suszeptibilität, $M = \chi B$, erhält man

$$\chi = \frac{3}{2} N \frac{\mu_B^2}{E_{0,F}} \frac{1}{1-\alpha} = \chi_{Pauli} \frac{1}{1-\alpha}$$

χ_{Pauli} ist die Suszeptibilität freier Elektronen, gegenüber der die Suszeptibilität χ der Hartree-Fock Theorie um den Faktor $\frac{1}{1-\alpha}$ erhöht ist. Die Suszeptibilität χ und damit die Magnetisierung M divergiert, falls $\alpha \rightarrow 1 - 0$ strebt. Dies entspricht einer Instabilität des homogenen, unpolarisierten Elektronengases für $\alpha \geq 1$. Die Bedingung $\alpha \geq 1$ bedeutet, dass für kleine Dichten $\rho_0 \leq \frac{1}{3\pi^2 (\pi a_B)^3}$ das Elektronengas spontan polarisiert, d.h. ferromagnetisch wird.

Zur genaueren Analyse dieses Übergangs betrachten wir die Gesamtenergie für vorgegebene N_+ und N_- . Es ist

$$E = N_+ \left(\frac{3}{5} \frac{\hbar^2 k_F^{+2}}{2m} - \frac{3}{4} \frac{e^2 k_F^+}{\pi} \right) + N_- \left(\frac{3}{5} \frac{\hbar^2 k_F^{-2}}{2m} - \frac{3}{4} \frac{e^2 k_F^-}{\pi} \right) - \mu_B B (N_- + N_+)$$

Wegen $N_+ + N_- = N$ setzen wir wie oben $N_+ = \frac{N}{2}(1 \mp P)$ und diskutieren E als Funktion von P .

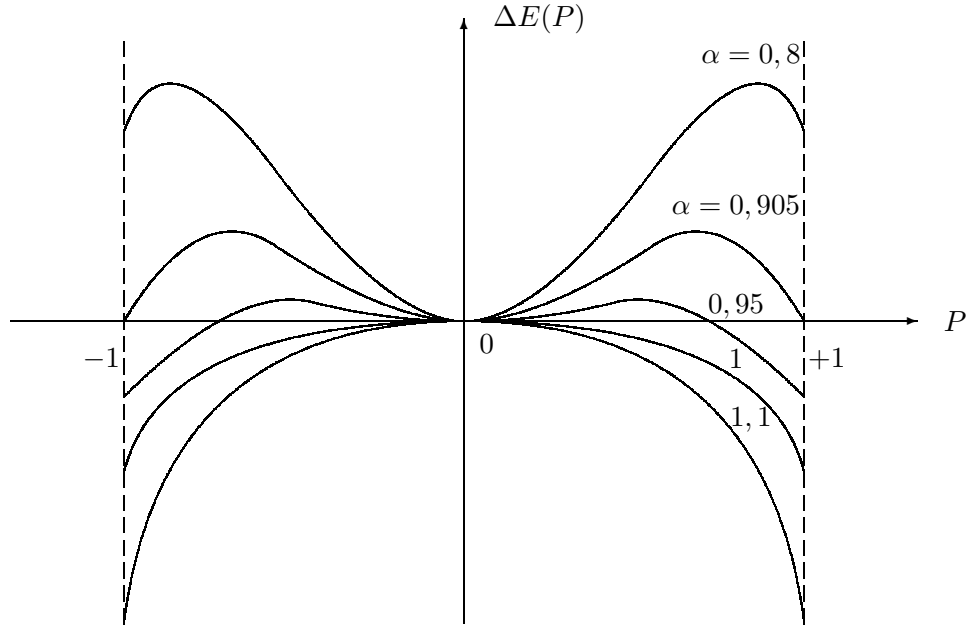
$$\begin{aligned} E(P) &= N \frac{3}{5} \frac{\hbar^2 k_{0,F}^2}{2m} \left\{ \frac{1}{2} \left[(1-P)^{5/3} + (1+P)^{5/3} \right] \right. \\ &\quad \left. - \frac{5}{2} \alpha \frac{1}{2} \left[(1-P)^{4/3} + (1+P)^{4/3} \right] \right\} - \mu_B B N P \end{aligned}$$

Für die Differenz $\Delta E(P) = E(P) - E(0)$ gilt im feldfreien Fall ($B = 0$)

$$\Delta E(P) \cong \frac{1}{3} N \frac{\hbar^2 k_{0,F}^2}{2m} (1-\alpha) P^2 \quad \text{für kleine } P$$

$$\Delta E(\pm 1) = E(\pm 1) - E(0) = \frac{3}{5} N \frac{\hbar^2 k_{0,F}^2}{2m} \left((2^{2/3} - 1) - \frac{5}{2} \alpha (2^{1/3} - 1) \right)$$

Der Verlauf von $\Delta E(P)$ ist für verschiedene α -Werte als Funktion von P aufgetragen.



Für $\alpha < 1$ ist der unmagnetische Zustand $P = 0$ lokal stabil, da $\frac{d^2 E}{dP^2}|_{P=0} > 0$. Für $\alpha > 1$ wird er instabil. Allerdings hat schon vorher, d.h. für $\alpha > \frac{2}{5}(2^{1/3} + 1) \cong 0,905$, der Zustand mit $P = \pm 1$ eine tiefere Energie. Dieser Zustand beschreibt eine vollständige, spontane Polarisierung des Jelliums.

Das Beispiel zeigt, dass die Austauschwechselwirkung die Ursache des Magnetismus ist. Wird die durch die Parallelwechselwirkung der Spins gewonnene Austauschenergie E_x groß genug, d.h. $\alpha = \frac{2}{3} \frac{E_x}{E_{0,F}} > 0,905$, so ist der Grundzustand ferromagnetisch.

Für $\alpha < 1$ ist der paramagnetische Zustand stabil. In diesem Fall ist die durch die Parallelstellung der Spins gewonnene Austauschenergie nicht groß genug, um die durch die Parallelstellung erhöhte kinetische Energie auszugleichen.

$$\frac{3}{5} \frac{1}{2} \left(\frac{\hbar^2 k_{F+}^2}{2m} + \frac{\hbar^2 k_{F-}^2}{2m} \right) = \frac{3}{5} \frac{\hbar^2 k_{0,F}^2}{2m} \underbrace{\frac{1}{2} \left((1-P)^{5/3} + (1+P)^{5/3} \right)}_{2^{2/3} \geq \dots \geq 1} \geq \frac{3}{5} \frac{\hbar^2 k_{0,F}^2}{2m}$$

In der Hartree-Fock Näherung tritt der Übergang zum ferromagnetischen Zustand für $\alpha = \frac{1}{\pi a_B k_F} > \frac{2}{5}(2^{1/3} + 1) = 0.905$ ein. Dies entspricht einem r_s -Wert von

$$r_s = \frac{2\pi}{5} (2^{1/3} + 1) \left(\frac{9\pi}{4} \right)^{1/3} = 5,45$$

Nach Monte-Carlo-Rechnungen (Ceperley-Alder) ist dies qualitativ richtig, aber quantitativ um eine Größenordnung falsch. Der Übergang wird gefunden bei

$$r_s = 79 \pm 1 \quad .$$

Bei geringfügig niederen Dichten tritt ein zweiter Übergang zu einem Wignerkristall auf (bei $r_s = 84 \pm 4$). Infolge der Vernachlässigung der Korrelation überschätzt die Hartree-Fock Näherung die Tendenz zum Magnetismus erheblich!

Kapitel 7

Lindhard'sche Dielektrizitätskonstante

7.1 Ableitung der Lindhard'schen Dielektrizitätskonstanten

In diesem Kapitel wollen wir den linearen Response eines Jelliums auf eine orts- und eine zeitabhängige äußere Störung untersuchen, die durch ein Störpotential $v(\vec{r}, t)$ beschrieben wird. Dabei beschränken wir uns auf die Hartree-Näherung. Insbesondere wollen wir studieren, wie das äußere Potential durch die Elektronen des Jelliums abgeschirmt wird.

Hartree Gleichungen (ohne Spinpolarisation)

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \partial_{\vec{r}}^2 + v(\vec{r}) + \int d\vec{r}' \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \sum_{m's'(\neq ms)} |\varphi_{m'}(\vec{r}')|^2 \right) \varphi_m(\vec{r}) = \varepsilon_m \varphi_m(\vec{r})$$

Bei kontinuierlichen Systemen (Jellium) kann man die Summationseinschränkung $m's' \neq ms$ vernachlässigen. Die Summation über s' liefert einen Faktor 2, da die Einteilchenwellenfunktionen $\varphi_{m'}(\vec{r})$ nicht von der Spinrichtung abhängen. Da wir eine zeitabhängige Störung $v(\vec{r}, t)$ betrachten, müssen wir von den zeitabhängigen Hartree-Gleichungen ausgehen.

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \partial_{\vec{r}}^2 + V(\vec{r}) \right) \varphi_m(\vec{r}, t) = -\frac{\hbar}{i} \partial_t \varphi_m(\vec{r}, t)$$

$$\underbrace{V(\vec{r}, t)}_{\text{effektives Pot.}} = \underbrace{v(\vec{r}, t)}_{\text{äußeres Pot.}} + \underbrace{e^2 \int \frac{d\vec{r}'}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \rho(\vec{r}', t)}_{\text{“Hartree“-Pot.}} \quad \text{mit} \quad \rho(\vec{r}', t) = 2 \sum_{m'} |\varphi_{m'}(\vec{r}', t)|^2$$

Das Hartreepotential beschreibt, wie ein äußeres Potential $v(\vec{r}, t)$ durch das Potential der elektronischen Dichteverteilung $\rho(\vec{r}, t)$ abgeschirmt wird und dadurch ein effektives “inneres” Potential $V(\vec{r}, t)$ entsteht.

Ausgangspunkt: Jellium ohne Störung (Index “null“)

$$\begin{aligned}
v_0(\vec{r}) &= v_0 \quad \text{konstantes Potential des positiven Untergrundes} \\
\rho_0(\vec{r}, t) &= \rho_0 \quad \text{konstante Elektronendichte} \\
V_0(\vec{r}, t) &= v_0 + 2 \int d\vec{r}' \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \rho_0 = 0, \quad \text{da Jellium neutral ist.}
\end{aligned}$$

Eigenfunktionen:

$$\begin{aligned}
-\frac{\hbar^2}{2m} \partial_{\vec{r}}^2 \varphi_{\vec{k}}^{(0)}(\vec{r}, t) &= -\frac{\hbar}{i} \partial_t \varphi_{\vec{k}}^{(0)}(\vec{r}, t) \\
\varphi_{\vec{k}}^{(0)}(\vec{r}, t) &= \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i\vec{k}\vec{r}} e^{-\frac{i}{\hbar} \varepsilon_{\vec{k}} t} \quad \text{mit} \quad \varepsilon_{\vec{k}} = \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m}, \quad \Omega = \text{Volumen} \\
\rho_0(\vec{r}, t) &= 2 \sum_{\vec{k}, \varepsilon_{\vec{k}} < E_F} |\varphi_{\vec{k}}^{(0)}(\vec{r}, t)|^2 = \frac{1}{\Omega} 2 \sum_{\vec{k}, \varepsilon_{\vec{k}} < E_F} 1 = \frac{N}{\Omega} = \rho_0 \quad \text{konstant}
\end{aligned}$$

Störpotential $\delta v(\vec{r}, t)$ im Jellium:

$$\begin{aligned}
v(\vec{r}, t) &= v_0 + \delta v(\vec{r}, t) \quad , \quad \delta v \text{ klein} \\
\rho(\vec{r}, t) &= \rho_0 + \delta \rho(\vec{r}, t) \\
\delta V(\vec{r}, t) &= \delta v(\vec{r}, t) + \int d\vec{r}' \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \delta \rho(\vec{r}', t) \tag{7.1}
\end{aligned}$$

Fourierzerlegung des Störpotentials:

$$\delta v(\vec{r}, t) = \int d\vec{q} d\omega v_{q\omega} e^{i\vec{q}\vec{r}} e^{-i(\omega + i\alpha)t} \quad , \quad \alpha \rightarrow +0$$

Die positive Größe $\alpha > 0$, die im Endergebnis $\rightarrow +0$ strebt, beschreibt das adiabatische (d.h. beliebig langsame) Einschalten der Störung, so dass die Störung bei $t = -\infty$ verschwindet ($v(\vec{r}, -\infty) = 0$) (beachte, dass die Grenzübergänge $t \rightarrow -\infty$ und $\alpha \rightarrow +0$ nicht vertauschbar sind. $\alpha \rightarrow +0$ ist stets zuletzt durchzuführen), aber für endliche Zeiten in voller Stärke wirkt. Analog kann man auch $\delta V(\vec{r}, t)$ und $\delta \rho(\vec{r}, t)$ nach Fourier zerlegen.

$$\delta V(\vec{r}, t) = \int d\vec{q} d\omega V_{q\omega} e^{i\vec{q}\vec{r}} e^{-i(\omega + i\alpha)t} \quad , \quad \delta \rho(\vec{r}, t) = \int d\vec{q} d\omega e^{\dots} e^{\dots}$$

Aus Gleichung (8.1) erhält man dann:

$$V_{\vec{q}\omega} = v_{\vec{q}\omega} + \frac{4\pi e^2}{q^2} \rho_{\vec{q}\omega} \tag{7.2}$$

Zur Bestimmung des effektiven Potentials $\delta V(\vec{r}, t)$ bzw. $V_{\vec{q}\omega}$ brauchen wir noch einen Zusammenhang zwischen der gestörten Ladungsdichte $\delta \rho(\vec{r}, t)$ bzw. $\rho(\vec{q}\omega)$ und dem äußeren Potential $\delta v(\vec{r}, t)$ oder dem "inneren" Potential $\delta V(\vec{r}, t)$. Diesen erhalten wir durch Lösung der Hartree-Gleichungen, wie im folgenden gezeigt wird. Im Rahmen einer Störungsrechnung 1. Ordnung in $\delta v(\vec{r}, t)$ muß dieser Zusammenhang wegen der Translationssymmetrie des Jelliums die folgende Gestalt haben:

$$\delta \rho(\vec{r}, t) = \int d\vec{r}' dt' \chi(\vec{r} - \vec{r}', t - t') \delta V(\vec{r}', t') \quad \text{bzw.} \quad \rho_{\vec{q}\omega} = \chi_{\vec{q}\omega} V_{\vec{q}\omega}$$

Bei bekanntem $\chi_{\vec{q}\omega}$ erhalten wir aus Gleichung (8.2) eine Bestimmungsgleichung für $V_{\vec{q}\omega}$ als Funktion des äußeren Potentials $v_{\vec{q}\omega}$

$$V_{\vec{q}\omega} = v_{\vec{q}\omega} + \frac{4\pi e^2}{q^2} \chi_{\vec{q}\omega} V_{\vec{q}\omega}$$

Lösung: $V_{\vec{q}\omega} = \frac{v_{\vec{q}\omega}}{\varepsilon_{\vec{q}\omega}}$ mit $\varepsilon(\vec{q}, \omega) = 1 - \frac{4\pi e^2}{q^2} \chi_{\vec{q}\omega}$

Die $\vec{q}$ - und ω -abhängige Dielektrizitätskonstante $\varepsilon(\vec{q}, \omega)$ beschreibt den Zusammenhang zwischen dem äußeren Potential $v_{\vec{q}\omega}$ und dem inneren effektiven Potential $V_{\vec{q}\omega}$. In der Elektrodynamik ist $\varepsilon_{\vec{q}\omega} = \varepsilon$ eine Konstante: Das äußere Potential $\delta v(\vec{r}, t)$ entspricht dem dielektrischen Feld $\vec{D}(\vec{r}, t) = -\partial_{\vec{r}} \delta V(\vec{r}, t)$, dessen Quellen die "externen" Ladungen sind, während das effektive Potential $\delta V(\vec{r}, t)$ dem elektrischen Feld $\vec{E}(\vec{r}, t) = -\partial_{\vec{r}} \delta V(\vec{r}, t)$ entspricht, das sowohl die Wirkungen der äußeren Ladungen als auch die der Polarisationsladungen $\delta \rho(\vec{r}, t)$ enthält: $\vec{D} = \varepsilon \vec{E}$

Bestimmung von $\chi(\vec{q}, \omega)$: Bestimmung von $\delta \rho(\vec{r}, t)$ durch Lösung der Hartree-Gleichung:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \partial_{\vec{r}}^2 + V(\vec{r}, t) \right) \varphi_m(\vec{r}, t) = -\frac{\hbar}{i} \partial_t \varphi_m(\vec{r}, t)$$

Störungsrechnung 1. Ordnung:

$$\varphi_{\vec{k}}(\vec{r}, t) = \varphi_{\vec{k}}^{(0)}(\vec{r}, t) + \varphi_{\vec{k}}^{(1)}(\vec{r}, t) \quad \text{mit} \quad \varphi_{\vec{k}}^{(0)}(\vec{r}, t) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i\vec{k}\vec{r}} e^{-\frac{i}{\hbar} \varepsilon_{\vec{k}} t}$$

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \partial_{\vec{r}}^2 + \frac{\hbar}{i} \partial_t \right) \varphi_{\vec{k}}^{(1)}(\vec{r}, t) = -\delta V(\vec{r}, t) \varphi_{\vec{k}}^{(0)}(\vec{r}, t) = I(\vec{r}, t)$$

Da wir uns auf die Störungstheorie 1. Ordnung in $\delta V(\vec{r}, t)$ beschränken, können wir statt einer allgemeinen Störung

$$\delta V(\vec{r}, t) = \int d\vec{q} d\omega V_{\vec{q}\omega} e^{i\vec{q}\vec{r}} e^{-i(\omega+i\alpha)t}$$

nur einen einzigen Fourierkoeffizienten $V_{\vec{q}\omega} e^{i\vec{q}\vec{r}} e^{-i(\omega+i\alpha)t}$ betrachten und das Ergebnis über alle $\vec{q}$ und ω integrieren. Da $\delta V(\vec{r}, t)$ reell ist, wählen wir als Störung

$$\delta V(\vec{r}, t) = V_{\vec{q}\omega} e^{i\vec{q}\vec{r}} e^{-i(\omega+i\alpha)t} + \text{konj. komplex}$$

Die Inhomogenität $I(\vec{r}, t)$ in der obigen Gleichung lautet dann:

$$I(\vec{r}, t) = -\frac{V_{\vec{q}\omega}}{\sqrt{\Omega}} e^{i(\vec{k}+\vec{q})\vec{r}} e^{-\frac{i}{\hbar}(\varepsilon_{\vec{k}}+\hbar\omega+i\alpha)t} - \frac{V_{\vec{q}\omega}^*}{\sqrt{\Omega}} e^{i(\vec{k}-\vec{q})\vec{r}} e^{-\frac{i}{\hbar}(\varepsilon_{\vec{k}}-\hbar\omega+i\alpha)t}$$

Lösung $\varphi^{(1)}(\vec{r}, t)$:

$$\varphi_{\vec{k}}^{(1)}(\vec{r}, t) = b_{\vec{k}}^{(+)} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i(\vec{k}+\vec{q})\vec{r}} e^{-\frac{i}{\hbar}(\varepsilon_{\vec{k}}+\hbar\omega+i\alpha)t} + b_{\vec{k}}^{(-)} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i(\vec{k}-\vec{q})\vec{r}} e^{-\frac{i}{\hbar}(\varepsilon_{\vec{k}}-\hbar\omega+i\alpha)t}$$

Durch das Potential $\delta V(\vec{r}, t)$ wird dem System offenbar ein Impuls $\hbar\vec{q}$ (bzw. $-\hbar\vec{q}$) und eine Energie $\hbar\omega$ (bzw. $-\hbar\omega$) übertragen.

$$b_{\vec{k}}^{(+)} = \frac{V_{\vec{k}\omega}}{\varepsilon_{\vec{k}} + \hbar\omega + i\alpha - \varepsilon_{\vec{k}+\vec{q}}} \quad b_{\vec{k}}^{(-)} = \frac{V_{\vec{k}\omega}^*}{\varepsilon_{\vec{k}} - \hbar\omega + i\alpha - \varepsilon_{\vec{k}-\vec{q}}}$$

Die Dichteänderung $\delta\rho(\vec{r}, t)$ in erster Änderung in $\delta V(\vec{r}, t)$ gegeben durch

$$\delta\rho(\vec{r}, t) = 2 \sum_{\vec{k}, \varepsilon_{\vec{k}} < E_F} \left\{ |\varphi_{\vec{k}}^{(0)} + \varphi_{\vec{k}}^{(1)}|^2 - |\varphi_{\vec{k}}^{(0)}|^2 \right\} = 2 \sum_{\vec{k}, \varepsilon_{\vec{k}} < E_F} \left\{ \varphi_{\vec{k}}^{(0)*}(\vec{r}, t) \varphi_{\vec{k}}^{(1)}(\vec{r}, t) + \text{k. k.} \right\}$$

Durch einsetzen von $\varphi_{\vec{k}}^{(0)}$ und $\varphi_{\vec{k}}^{(1)}$ findet man:

$$\delta\rho(\vec{r}, t) = \frac{2}{\Omega} \sum_{\vec{k}, \varepsilon_{\vec{k}} < E_F} \left\{ \frac{1}{\varepsilon_{\vec{k}} + \hbar\omega + i\alpha - \varepsilon_{\vec{k}+\vec{q}}} + \frac{1}{\varepsilon_{\vec{k}} - \hbar\omega - i\alpha - \varepsilon_{\vec{k}-\vec{q}}} \right\} V_{\vec{q}\omega} e^{i\vec{q}\vec{r}} e^{-i(\omega+i\alpha)t} + \text{k. k.}$$

Substituiere: $\vec{k} \rightarrow \vec{k} + \vec{q}$

$$\delta\rho(\vec{r}, t) = \underbrace{\frac{2}{\Omega} \sum_{\vec{k}} \frac{f(\varepsilon_{\vec{k}}) - f(\varepsilon_{\vec{k}+\vec{q}})}{\varepsilon_{\vec{k}} + \hbar\omega + i\alpha - \varepsilon_{\vec{k}+\vec{q}}} V_{\vec{q}\omega} e^{i\vec{q}\vec{r}} e^{-i(\omega+i\alpha)t}}_{\rho_{\vec{q}\omega} = \chi_{\vec{q}\omega} V_{\vec{q}\omega}} + \text{konj. kompl.}$$

$f(\varepsilon_{\vec{k}}) = \begin{cases} 1 & \text{für } \varepsilon < E_F \\ 0 & \text{für } \varepsilon > E_F \end{cases}$ ist die Fermiverteilung für $T = 0$. Für endliche Temperaturen muss man die T-abhängige Fermiverteilung nehmen.'

Ergebnis:

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

$$V_{\vec{q}\omega} = \frac{v_{\vec{q}\omega}}{\varepsilon(\vec{q}, \omega)}$$

$$\chi(\vec{q}, \omega) = \frac{2}{\Omega} \sum_{\vec{k}} \frac{f(\varepsilon_{\vec{k}}) - f(\varepsilon_{\vec{k}+\vec{q}})}{\varepsilon_{\vec{k}} + \hbar\omega + i\alpha - \varepsilon_{\vec{k}+\vec{q}}}, \quad \varepsilon_{\vec{k}} = \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m}$$

Lindhard'sche Dielektrizitätskonstante (für das Jellium in Hartree Näherung; RPA. random phase approximation; selfconsistent field)

$$\text{allgemeine Störung:} \quad \delta v(\vec{r}, t) = \int d\vec{q} d\omega v_{\vec{q}\omega} e^{i\vec{q}\vec{r}} e^{-(\omega+i\alpha)t}$$

$$\text{effektives Potential} \quad \delta V(\vec{r}, t) = \int d\vec{q} d\omega \frac{v_{\vec{q}\omega}}{\varepsilon(\vec{q}\omega)} e^{i\vec{q}\vec{r}} e^{-(\omega+i\alpha)t}$$

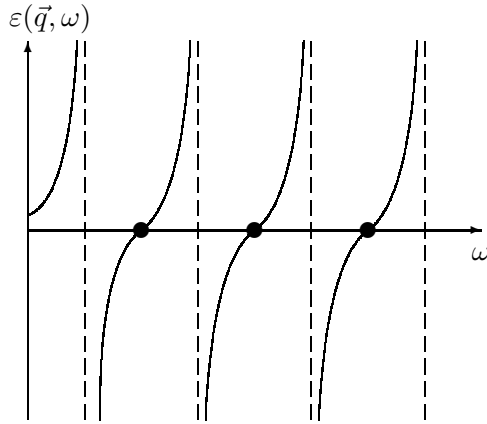
$$\delta V(\vec{r}, t) = \int d\vec{r}' dt' \varepsilon^{-1}(\vec{r} - \vec{r}', t - t') \delta v(\vec{r}', t')$$

mit $\varepsilon^{-1}(\vec{r}, t) = \int d\vec{q} d\omega \frac{1}{\varepsilon(\vec{q}, \omega)} e^{i\vec{q}\vec{r}} e^{-i(\omega + i\alpha)t}$

Der Zusammenhang zwischen dem äußeren Potential $\delta v(\vec{r}, t)$ und dem inneren “abgeschirmten“ Potential $\delta V(\vec{r}, t)$ ist linear, aber nicht-lokal in Ort und Zeit. Wegen der Translationssymmetrie des Jelliums hängt die Funktion $\varepsilon^{-1}(\vec{r}, \vec{r}', t - t')$ nur vom Abstand $\vec{r} - \vec{r}'$ ab. Bei einem inhomogenen Medium würde ε^{-1} sowohl von $\vec{r}$ als auch von $\vec{r}'$ abhängen. Wegen der Translationsinvarianz in der Zeit hängt ε^{-1} nur von der Zeitdifferenz $t - t'$ ab. Da die Störung $\delta v(\vec{r}, t')$ zur Zeit t' nur das effektive Potential $\delta V(\vec{r}, t)$ zu späteren Zeiten $t > t'$ beeinflussen kann, muss die Dielektrizitätskonstante $\varepsilon^{-1}(\vec{r}, \vec{r}', t - t')$ für Zeiten $t < t'$ verschwinden.

$$\varepsilon^{-1}(\vec{r} - \vec{r}', t - t') = 0 \text{ für } t < t' \text{ wegen der } \underline{\text{Kausalität}}$$

Dies wird durch den Grenzwertprozess des adiabatischen Einschaltens ($\alpha > 0, \alpha \rightarrow +0$) garantiert.



--- Polstellen von $\varepsilon(\vec{q}, \omega)$

Als Funktion von ω hat $\varepsilon(\vec{q}, \omega)$ einfache Polstellen für

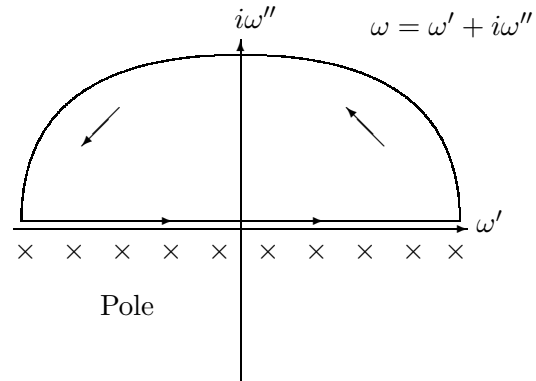
$$\hbar\omega = \varepsilon_{\vec{k}+\vec{q}} - \varepsilon_{\vec{k}} - i\alpha$$

d.h. nur in der unteren Halbebene mit $Im(\omega) = -\alpha < 0$. Die Nullstellen von $\varepsilon(\vec{q}, \omega)$ sind die Polstellen

von $\frac{1}{\varepsilon(\vec{q}, \omega)}$ und liegen daher auch in der unteren Halbebene $Im(\omega) = -\alpha < 0$. Bei der Berechnung von $\varepsilon^{-1}(\vec{r}, t)$ kann daher die ω -Integration

$$\begin{aligned} \varepsilon^{-1}(\vec{r}, t) &= \int d\vec{q} e^{-i\vec{q}\vec{r}} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega e^{-i\omega t} \frac{1}{\varepsilon(\vec{q}, \omega)} \\ &= \int d\vec{q} e^{i\vec{q}\vec{r}} \underbrace{\oint}_{t < 0} d\omega e^{i\omega t} \frac{1}{\varepsilon(\vec{q}, \omega)} \end{aligned}$$

$$\varepsilon^{-1}(\vec{r}, t) = 0 \text{ für } t < 0$$



für $t < 0$ durch das Integral über den unendlichen oberen Halbkreis ergänzt werden, da

$e^{-i\omega t} = e^{i\omega'|t| - \omega''|t|}$ auf diesen Halbkreis exponentiell verschwindet. Nach dem Residuensatz ist daher $\varepsilon^{-1}(\vec{r}, t) = 0$ für $t < 0$.

Real- und Imaginärteil von $\varepsilon(\vec{q}, \omega)$

Mit Hilfe der Relation

$$\frac{1}{x + i\alpha} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{x + i\alpha} + \frac{1}{x - i\alpha} \right) + \frac{1}{2} \left(\frac{1}{x + i\alpha} - \frac{1}{x - i\alpha} \right) = \frac{x}{x^2 + \alpha^2} - i \frac{\alpha}{x^2 + \alpha^2}$$

$$\frac{1}{x + i\alpha} \Rightarrow \underbrace{P\left(\frac{1}{x}\right)}_{\text{Hauptwert}} - i\pi \underbrace{\delta(x)}_{\delta\text{-Funktion}} \quad \text{für } \alpha \rightarrow +0$$

kann man $\varepsilon(\vec{q}, \omega) = \varepsilon_1(\vec{q}, \omega) + i\varepsilon_2(\vec{q}, \omega)$ in einen Realteil $\varepsilon_1(\vec{q}, \omega)$ und einen Imaginärteil $\varepsilon_2(\vec{q}, \omega)$ zerlegen. Vorher schreiben wir die $\sum_{\vec{k}}$ in ein Integral $\frac{\Omega}{(2\pi)^3} \int d\vec{k}$ um ($\frac{(2\pi)^3}{\Omega}$ ist das spezifische $\vec{k}$ -Raumvolumen pro $\vec{k}$ -Wert).

$$\varepsilon(\vec{q}, \omega) = 1 - \frac{e^2}{\pi^2 q^2} \int d\vec{k} \frac{f(\varepsilon_{\vec{k}}) - f(\varepsilon_{\vec{k}+\vec{q}})}{\varepsilon_{\vec{k}} + \hbar\omega + i\alpha - \varepsilon_{\vec{k}+\vec{q}}}, \quad \varepsilon_{\vec{k}} = \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m}$$

Realteil:

$$\varepsilon_1(\vec{q}, \omega) = 1 - \frac{e^2}{\pi^2 q^2} P \int d\vec{k} \frac{f(\varepsilon_{\vec{k}}) - f(\varepsilon_{\vec{k}+\vec{q}})}{\varepsilon_{\vec{k}} + \hbar\omega + i\alpha - \varepsilon_{\vec{k}+\vec{q}}} = \varepsilon_1(-\vec{q}, -\omega)$$

Substituiere: $\vec{k} + \vec{q} \rightarrow \vec{k}'$ und $\vec{k} \rightarrow \vec{k}' - \vec{q}$

Imaginärteil:

$$\varepsilon_2(\vec{q}, \omega) = \frac{e^2}{\pi^2 q^2} \int d\vec{k} \left(f(\varepsilon_{\vec{k}}) - f(\varepsilon_{\vec{k}+\vec{q}}) \right) \delta \left(\varepsilon_{\vec{k}} + \hbar\omega + i\alpha - \varepsilon_{\vec{k}+\vec{q}} \right) = -\varepsilon_2(-\vec{q}, -\omega)$$

Da das Jelliummodell im $\vec{k}$ -Raum keine Richtung auszeichnet, gilt weiterhin: $\varepsilon(\vec{q}, \omega) = \varepsilon(q, \omega)$ mit $|\vec{q}| = q$. Daher gilt

$$\varepsilon_1(q, \omega) = \varepsilon_1(q, -\omega) \quad \text{und} \quad \varepsilon_2(q, \omega) = -\varepsilon_2(q, -\omega)$$

Der Realteil $\varepsilon_1(q, \omega)$ beschreibt die Abschirmung des Jelliums, während $\varepsilon_2(q, \omega)$ eine Dämpfung beschreibt. Speziell für $\omega = 0$ (statischer Grenzfall) gilt: $\varepsilon_2(q, 0) = 0$, d.h. $\varepsilon(q, 0)$ ist reell.

7.2 Statische Abschirmung $\varepsilon(q, 0)$

Wir betrachten in diesem Kapitel, wie eine statische Störung $\delta v(r, t) = \Delta v(\vec{r})$ in einem Jellium abgeschirmt wird. Wegen

$$\delta v(\vec{r}, t) = \Delta v(\vec{r}) = \int d\vec{q} d\omega v_{\vec{q}\omega} e^{i\vec{q}\vec{r}} e^{-i(\omega+i\alpha)t} \quad \text{unabh. von } t$$

muss die Fouriertransformierte $v_{\vec{q}\omega}$ die Gestalt $v_{\vec{q}\omega} = v_{\vec{q}\delta(\omega)}$ haben. Damit erhalten wir für die Fouriertransformierte des effektiven Potentials $\delta V(\vec{r}, t) = \Delta V(\vec{r})$

$$V_{\vec{q}\omega} = V_{\vec{q}\delta(\omega)} \quad \text{mit} \quad V_{\vec{q}} = \frac{v_{\vec{q}}}{\varepsilon(\vec{q}, 0)}$$

D.h. der statische Response wird durch die Dielektrizitätskonstante $\varepsilon(\vec{q}, 0)$ zur Frequenz $\omega = 0$ bestimmt. Diese "statische" Dielektrizitätskonstante $\varepsilon(\vec{q}) = \varepsilon(\vec{q}, 0)$ ist, wie oben gezeigt wurde, rein reell und hängt nur von $q = |\vec{q}|$ ab.

$$\begin{aligned} \varepsilon(q) \equiv \varepsilon(q, 0) &= 1 - \frac{e^2}{\pi^2 q^2} \int d\vec{k} \frac{f(\varepsilon_{\vec{k}}) - f(\varepsilon_{\vec{k}+\vec{q}})}{\varepsilon_{\vec{k}} - \varepsilon_{\vec{k}+\vec{q}}} \\ &= 1 - \frac{e^2}{\pi^2 q^2} 2P \int d\vec{k} \frac{f(\varepsilon_{\vec{k}})}{\varepsilon_{\vec{k}} - \varepsilon_{\vec{k}+\vec{q}}} \end{aligned}$$

Da beide Integrale ($\int \dots f(\varepsilon_{\vec{k}})$ und $\int \dots f(\varepsilon_{\vec{k}+\vec{q}})$) bis auf ein Vorzeichen den gleichen Wert haben (substituiere $\vec{k} + \vec{q} \rightarrow \vec{k}$, usw.)

$$\varepsilon_{\vec{k}} = \frac{\hbar^2}{2m} \vec{k}^2 \quad \varepsilon_{\vec{k}} - \varepsilon_{\vec{k}+\vec{q}} = -\frac{\hbar^2}{2m} (q^2 + 2\vec{k} \cdot \vec{q})$$

$$\begin{aligned} \varepsilon(q) &= 1 + \frac{4me^2}{\hbar^2 \pi^2 q^2} \int_0^{k_F} k^2 dk \int_{-1}^{+1} d\cos\theta P \frac{1}{q^2 + 2kq \cos\theta} \\ &= 1 + \frac{4me^2}{\hbar^2 \pi^2 q^2} \int_0^{k_F} \frac{k}{q} dk \ln \left| \frac{q+2k}{q-2k} \right| \end{aligned}$$

Die weiteren Integrationen sind elementar ($\int \ln x dx = x(\ln x - 1)$, $\int x \ln x dx = \frac{x^2}{2}(\ln x - \frac{1}{2})$).
Ergebnis:

$$\varepsilon(q) = 1 + \frac{k_{TF}^2}{q^2} \left\{ \frac{1}{2} + \frac{k_F}{2q} \left(1 - \left(\frac{q}{2k_F} \right)^2 \right) \ln \left| \frac{q+2k_F}{q-2k_F} \right| \right\}$$

mit $k_{TF}^2 = \frac{4me^2}{\hbar^2 \pi} k_F = \frac{4}{\pi} \frac{k_F}{a_{Bohr}} = \frac{6\pi e^2 \rho_0}{E_F}$ (Thomas -Fermi'sche Abschirmkonstante)

Verhalten für kleine $q \ll 2k_F$

$$\begin{aligned} &\left\{ \frac{1}{2} + \frac{k_F}{2q} \left(1 - \left(\frac{q}{2k_F} \right)^2 \right) \ln \left| \frac{q+2k}{q-2k} \right| \right\} \\ &\approx \left\{ \frac{1}{2} + \frac{k_F}{2q} \ln \left| \frac{1 + \frac{q}{2k_F}}{1 - \frac{q}{2k_F}} \right| \right\} \approx \left\{ \frac{1}{2} + \frac{k_F}{2q} \frac{q}{2k_F} \cdot 2 \right\} = 1 \\ &(\ln(1+x) \approx x \quad \text{für } |x| \ll 1) \end{aligned}$$

$$\varepsilon(q) \approx 1 + \frac{k_{TF}^2}{q^2} \quad , \quad q \ll 2k_F$$

Da $\varepsilon(q) \rightarrow \infty$ strebt für $q \rightarrow 0$, wird ein langwelliges Störpotential vollständig abgeschirmt, da das zugehörige effektive Potential $v_{\vec{q}} = \frac{v_q}{\varepsilon(q)}$ verschwindet.

Verhalten für große $q \gg 2k_F$:

$$\left\{ \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \frac{k_F}{q} \left(1 - \left(\frac{q}{2k_F} \right)^2 \right) \ln \left| \frac{1 + \frac{2k_F}{q}}{1 - \frac{2k_F}{q}} \right| \right\} \rightarrow_{Taylor} \frac{1}{3} \left(\frac{2k_F}{q} \right)^2$$

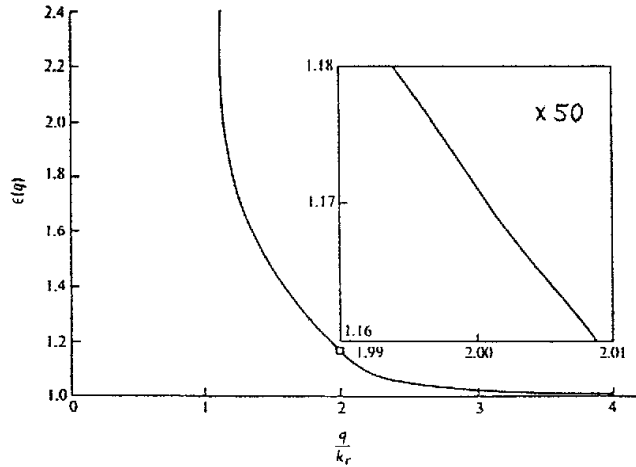
$$\varepsilon(q) \approx 1 + \frac{4}{3} \frac{k_{TF}^2 k_F^2}{q^4}, \quad q \gg 2k_F$$

Eine kurzwellige Störung mit $q \gg 2k_F$ wird nur sehr schlecht, im Grenzfall $q \rightarrow \infty$ gar nicht abgeschirmt.

Verhalten für $q \approx 2k_F$ (bestimmt das asymptotische Verhalten im Ortsraum)

$$\varepsilon(q) \approx 1 + \frac{k_{TF}^2}{4k_F^2} \left\{ \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \left(1 - \frac{q}{2k_F} \right) \ln \left| 1 - \frac{q}{2k_F} \right| \right\}, \quad q \approx 2k_F$$

Die Ableitung $\varepsilon'(q)$ divergiert $\sim \ln |1 - \frac{q}{2k_F}|$, die zweite Ableitung $\varepsilon''(q)$ divergiert $\sim \frac{1}{|1 - \frac{q}{2k_F}|}$.



The static Hartree dielectric function computed for an electron density equal to that for the valence electrons in aluminium. The region near the singularity at $q = 2k_F$ is expanded by a factor of 50 and plotted in the inset.

Abschirmung eines Coulombpotentials

Abschirmung einer Ionenladung $n(\vec{r}) = Q\delta(\vec{r})$ im Jelliummodell: $v(\vec{r}) = -\frac{eQ}{r}$ $Q =$ Überschussladung des Ion (z.B. Al in Na: $Q = +2e$)
abgeschirmtes Potential $V(\vec{r})$:

$$V(\vec{r}) = \int d\vec{q} \frac{v_{\vec{q}}}{\varepsilon_{\vec{q}}} e^{i\vec{q}\vec{r}} = \int \frac{d\vec{q}}{(2\pi)^3} \frac{-4\pi eQ}{q^2 \varepsilon(q)} e^{i\vec{q}\vec{r}}$$

Polarkoordinaten: $d\vec{q} = 2\pi q^2 dq d\cos\theta$, $e^{i\vec{q}\vec{r}} = e^{iqr \cos\theta}$.

$$V(r) = -\frac{eQ}{r} \frac{2}{\pi} \int_0^\infty dq \frac{\sin qr}{q \varepsilon(q)}$$

für $\varepsilon(q) = 1$ erhält man $V(r) = v(r) = -\frac{eQ}{r}$, keine Abschirmung. Thomas-Fermi Näherung: $\varepsilon(q) = 1 + \frac{k_{TF}^2}{q^2}$, Näherung für $q \ll 2k_F$

$$V(\vec{r}) = \int \frac{d\vec{q}}{(2\pi)^3} \frac{-4\pi eQ}{q^2 + k_{TF}^2} e^{i\vec{q}\vec{r}} = -\frac{eQ}{r} e^{-k_{TF}r}$$

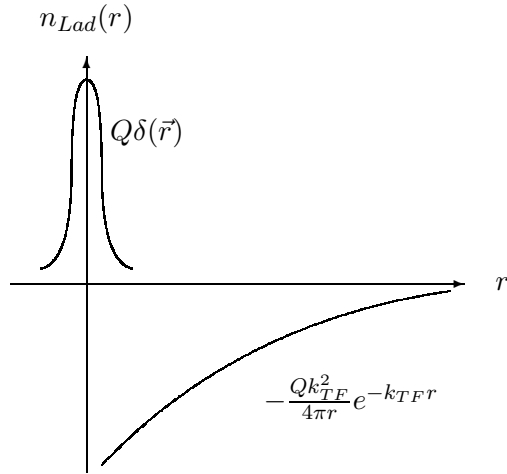
abgeschirmtes Coulombpotential (Yukawa-Potential) (exponentielle Abschirmung, kein Potential für große Abstände)

induzierte Ladungsdichte: $\nabla^2 V(\vec{r}) = 4\pi e m_{Ladung}(\vec{r})$, $V(r) = -\frac{eQ}{r} e^{-k_{TF}r}$

$$\begin{aligned} r \approx 0 \quad \nabla^2 V(\vec{r}) &= 4\pi e Q \delta(\vec{r}) \\ r \neq 0 \quad \nabla^2 V(r) &= \frac{1}{r} \partial_r^2 r V(r) = -\frac{eQ}{r} \partial_r^2 e^{-k_{TF}r} \end{aligned}$$

$$n_{Lad}(\vec{r}) = \underbrace{Q\delta(\vec{r})}_{\text{Ionenladung}} - \underbrace{\frac{Qk_{TF}^2}{4\pi r} e^{-k_{TF}r}}_{\text{induzierte Ladungsdichte}}$$

$$\int d\vec{r} n_{Lad}(\vec{r}) = Q - Q k_{TF}^2 \int_0^\infty r dr e^{-k_{TF}r} = 0$$



Um die Ionenladung Q wird eine elektronische Ladungsdichte induziert, die das Ion vollständig abschirmt, so dass die Gesamtladung verschwindet. Das so gebildete "Pseudoatom" ist elektrisch neutral.

Die vollständige Abschirmung ist eine Folge des metallischen Verhaltens der Elektronen und gilt auch für exakte Dielektrizitätskonstante.

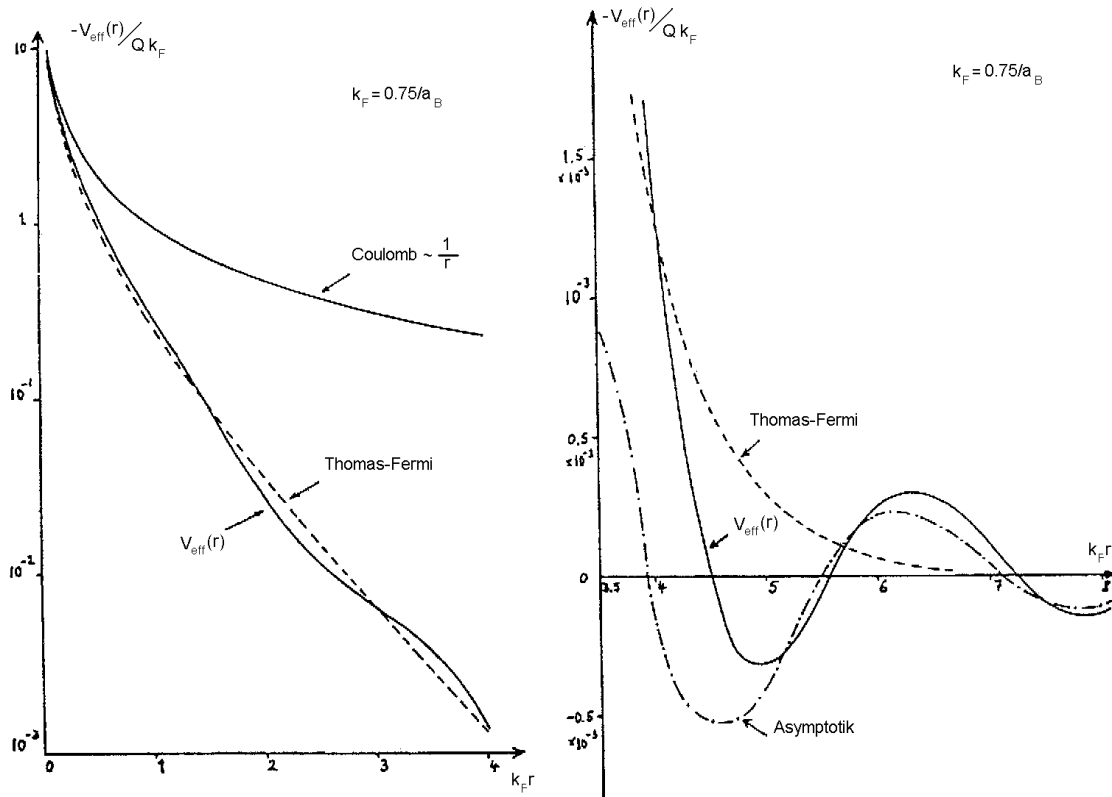
$$n_{Ladung}(\vec{r}) = \frac{\nabla^2 V(r)}{4\pi e} = \int \frac{d\vec{q}}{(2\pi)^3} \frac{Q}{\varepsilon(\vec{q})} e^{i\vec{q}\vec{r}}, \text{ da } \nabla^2 e^{i\vec{q}\vec{r}} = -q^2 e^{i\vec{q}\vec{r}}$$

$$\int d\vec{r} n_{Ladung}(\vec{r}) = \int d\vec{q} \frac{Q}{\varepsilon(\vec{q})} \delta(\vec{q}) = \frac{Q}{\varepsilon(0)} = 0, \text{ da } \int \frac{d\vec{r}}{(2\pi)^3} e^{i\vec{q}\vec{r}} = \delta(\vec{r})$$

Die vollständige Abschirmung folgt aus der Tatsache, dass für Metalle $\varepsilon(\vec{q}) \rightarrow \infty$ für $q \rightarrow 0$. Für Halbleiter und Isolatoren trifft dies nicht zu.

Umseitige Figur zeigt das Ergebnis einer numerischen Rechnung des effektiven Potentials

$V(r)$ für eine Punktladung $Q\delta(r)$ mit der Lindhard'schen Dielektrizitätskonstanten. Für k_F wurde ein Wert von $k_F = 0,75a_B^{-1}$ gewählt, was in etwa dem Wert von Cu ($k_F = 0,72a_B^{-1}$) entspricht, wenn man Cu ein Leitungselektron zuordnet. Für kleine Abstände $k_F r \ll 1$ spielt die Abschirmung keine Rolle. In einem mittleren Bereich $k_F r \lesssim 4$ wird die Abschirmung gut durch die exponentielle Thomas-Fermi Näherung beschrieben. Für große Abstände $k_F r \gtrsim 4$ ist die Thomas Fermi Näherung qualitativ falsch, da das Potential ein oszillierendes Verhalten zeigt (Friedeloszillation). Asymptotisch ist $V(r) \sim \cos \frac{2k_F r}{r^3}$. Der nächste Nachbarabstand entspricht etwa dem ersten Minimum des Potentials. Bei diesen Abständen ist der Effekt der Abschirmung dramatisch: Das Coulombpotential wird um einen Faktor 10^{-3} reduziert. Darüber hinaus ist das Vorzeichen falsch.



Friedeloszillationen: asymptotische Entwicklung von $V(r)$ für große r .

$$V(r) = -\frac{eQ}{r} \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} dq \frac{\sin qr}{q \varepsilon(q)}$$

Nach zweimaliger partieller Integration erhält man

$$V(r) = -\frac{eQ}{r} \frac{2}{\pi} \left\{ -\frac{1}{r} \frac{\cos qr}{q \varepsilon(q)} \Big|_0^{\infty} + \frac{\sin qr}{r} \frac{d}{dq} \left(\frac{1}{q \varepsilon(q)} \right) \Big|_0^{\infty} - \frac{1}{r^2} \int_0^{\infty} dq \sin qr \frac{d^2}{dq^2} \left(\frac{1}{q \varepsilon(q)} \right) \right\}$$

Die ausintegrierten Anteile für $q \rightarrow \infty$ geben keinen Beitrag. Das gleiche gilt für $q \rightarrow 0$, wenn man $\varepsilon(q) \approx \frac{k_{TF}^2}{q^2}$ berücksichtigt.

$$V(r) = \frac{eQ}{r^3} \frac{2}{\pi} \int_0^\infty dq \sin qr \frac{d^2}{dq^2} \left(\frac{1}{q\varepsilon(q)} \right)$$

Für große r wird das Integral durch das singuläre Verhalten von $\varepsilon(q)$ bei $2k_F$ bestimmt. Wie schon gezeigt gilt:

$$\varepsilon(q) \approx 1 + \frac{k_{TF}^2}{(2k_F)^2} \left\{ \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \left(1 - \frac{q}{2k_F} \right) \ln \left| 1 - \frac{q}{2k_F} \right| \right\}, \quad q \approx 2k_F$$

$$\frac{d^2}{dq^2} \frac{1}{q\varepsilon(q)} \cong -\frac{1}{2k_F \varepsilon^2(2k_F)} \varepsilon''(q) \cong -\frac{k_{TF}^2}{2(2k_F)^4 \varepsilon^2(2k_F)} P\left(\frac{1}{q-2k_F}\right), \quad P = \text{Hauptwert}$$

$$V(r) \approx -\frac{eQ k_{TF}^2}{(2k_F)^4 \varepsilon^2(2k_F) \pi} \frac{1}{r^3} \int_0^\infty dq \sin qr P\left(\frac{1}{q-2k_F}\right)$$

substituiere $qr = 2k_F r + x$

$$\sin qr = \sin 2k_F r + x = \sin x \cos 2k_F r + \cos x \sin 2k_F r$$

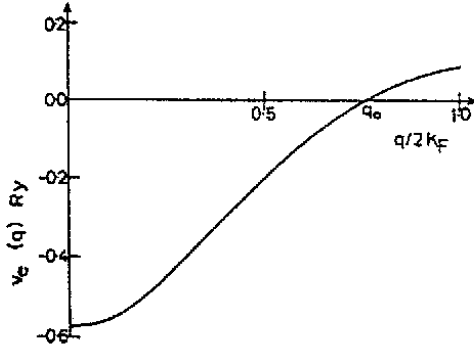
$$V(r) \approx -\frac{eQ k_{TF}^2}{(2k_F)^4 \varepsilon^2(2k_F)} \left\{ \frac{\cos 2k_F r}{r^3} \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^\infty dx \frac{\sin x}{x} + \frac{\sin 2k_F r}{r^3} \frac{1}{r} \underbrace{\int_{-\infty}^\infty dx P\left(\frac{1}{x}\right) \cos x}_{=0} \right\}$$

$$V(r) \approx -\frac{eQ k_{TF}^2}{(2k_F)^4 \varepsilon^2(2k_F)} \frac{\cos 2k_F r}{r^3}$$

Anwendung: Bandstrukturberechnungen mittels der Pseudopotentialmethode (siehe OPW-Verfahren)

Die Pseudopotentiale beschreiben die Streuung an den "nackten" Ionen und beinhalten noch keine Abschirmeffekte. Diese kann man störungsmäßig berücksichtigen, indem man die Fouriertransformierte $v_{ps}(\vec{q})$ des Pseudopotential durch $\varepsilon(q)$ dividiert.

$$V^{OPW}(\vec{q}) = \frac{v_{ps}(\vec{q})}{\varepsilon(q)} \quad \text{OPW-Formfaktoren (d.h. abgeschirmte Pseudopotentiale)}$$



$v(q)$ calculated from the empty-core model but typical of most pseudopotentials.

Beispiel: empty-core model

$$v_{ps}(r) = \begin{cases} 0 & \text{für } r < R_c \\ -\frac{Ze^2}{r} & \text{für } r > R_c \end{cases}$$

$$V^{OPW}(q) = -\frac{4\pi e^2 Z}{q^2 \varepsilon(q) V_z} \cos q R_c$$

$$q \rightarrow 0 : V^{OPW}(0) \cong -\frac{4\pi e^2 Z}{k_{TF}^2 V_z} = -\frac{2}{3} E_F$$

Elektron-Elektron Abstoßung: Das Abschirmkonzept kann man auch auf die Elektron-Elektron Wechselwirkung anwenden, indem man ein herausgegriffenes Elektron als eine Potentialstörung $v(r) = \frac{e^2}{r}$ auffasst, die im Jellium abgeschirmt wird. D.h. es werden andere Elektronen aus der Umgebung des herausgegriffenen Elektrons verdrängt, und die dann nicht mehr komprimierte positive Untergrundladung bewirkt die Abschirmung. Dies ist eine einfache Begründung, warum man - um in einfacher Weise Korrelationseffekte zu beschreiben - im Austauschterm der Hartree Gleichungen das Coulombpotential $\frac{e^2}{|\vec{r}-\vec{r}'|}$ durch $\frac{e^2}{|\vec{r}-\vec{r}'|} e^{-k_{TF}|\vec{r}-\vec{r}'|}$ ersetzt.

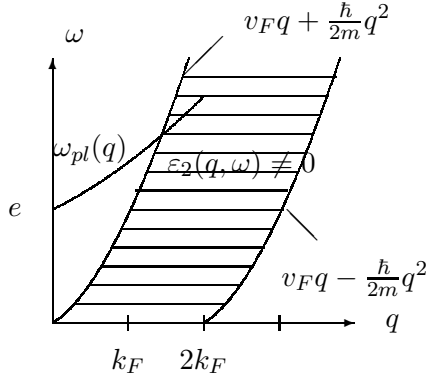
7.3 Plasmonen

Imaginärteil $\varepsilon_2(\vec{q}, \omega)$: Zunächst wollen wir diskutieren, für welche Gebiete in der $\omega - q$ Ebene $\varepsilon_2(q, \omega)$ von Null verschieden ist

$$\begin{aligned} \varepsilon_2(q, \omega) &= \frac{e^2}{\pi q^2} \int d\vec{k} \left(f(\varepsilon_{\vec{k}}) - f(\varepsilon_{\vec{k}+\vec{q}}) \right) \delta(\varepsilon_{\vec{k}} + \hbar\omega - \varepsilon_{\vec{k}+\vec{q}}) \\ &= \frac{e^2}{\pi q^2} \int d\vec{k} \left\{ f(\varepsilon_{\vec{k}})(1 - f(\varepsilon_{\vec{k}+\vec{q}})) \delta(\varepsilon_{\vec{k}} + \hbar\omega - \varepsilon_{\vec{k}+\vec{q}}) \right. \\ &\quad \left. - f(\varepsilon_{\vec{k}+\vec{q}})(1 - f(\varepsilon_{\vec{k}})) \delta(\varepsilon_{\vec{k}} + \hbar\omega - \varepsilon_{\vec{k}+\vec{q}}) \right\} \\ \varepsilon_2(q, \omega) &= \frac{e^2}{\pi q^2} \int d\vec{k} f(\varepsilon_{\vec{k}})(1 - f(\varepsilon_{\vec{k}+\vec{q}})) \left\{ \delta(\varepsilon_{\vec{k}} + \hbar\omega - \varepsilon_{\vec{k}+\vec{q}}) - \delta(\varepsilon_{\vec{k}} - \hbar\omega - \varepsilon_{\vec{k}+\vec{q}}) \right\} \end{aligned}$$

(Substituiere $\vec{k} \rightarrow \vec{k} + \vec{q}$ und benutze, dass das Integral von $|\vec{q}|$ abhängt)

Die Fermifaktoren $f(\varepsilon_{\vec{k}})(1 - f(\varepsilon_{\vec{k}+\vec{q}}))$ besagen, dass bei $T = 0$ der Vektor $\vec{k}$ innerhalb der Fermikugel $\frac{\hbar^2 k^2}{2m} \leq E_F$ liegen muss, während $|\vec{k} + \vec{q}|$ außerhalb der Fermikugel $\varepsilon_{\vec{k}+\vec{q}} - \varepsilon_{\vec{k}} = \hbar\omega > 0$, bei denen die Energie $\hbar\omega$ auf das Jellium durch Einteilchenanregungen übertragen wird. Die zweite δ -Funktion kann für positive Frequenzen $\omega > 0$ nicht erfüllt werden, da bei $T = 0$ immer $E_{\vec{k}+\vec{q}} > E_{\vec{k}}$ ist.



Die ω - und $\vec{q}$ -Werte, für die sowohl der Energiesatz $\hbar\omega = \varepsilon_{\vec{k}+\vec{q}} - \varepsilon_{\vec{k}}$ als Besetzungsbedingung $f(\varepsilon_{\vec{k}})(1 - f(\varepsilon_{\vec{k}+\vec{q}}))$ erfüllt werden können, sind untersucht worden und liegen in den schraffierten Gebiet. Nur für diese $\vec{q} - \omega$ -Werte ist $\varepsilon_2 \leq 0$. Prozesse mit anderen Impuls- u. Energieüberträgen sind im Jelliummodell ungedämpft ($\varepsilon_2 = 0$).

Realteil $\varepsilon_1(q, \omega)$

$$\begin{aligned} \varepsilon_1(q, \omega) &= 1 - \frac{e^2}{\pi^2 q^2} P \int d\vec{k} \frac{f(\varepsilon_{\vec{k}}) - f(\varepsilon_{\vec{k}+\vec{q}})}{\varepsilon_{\vec{k}} - \varepsilon_{\vec{k}+\vec{q}} + \hbar\omega} \text{ substituiere } \vec{k} + \vec{q} \rightarrow \vec{k} \\ &= 1 - \frac{e^2}{\pi^2 q^2} \int d\vec{k} \left\{ \frac{f(\varepsilon_{\vec{k}})}{\varepsilon_{\vec{k}} - \varepsilon_{\vec{k}+\vec{q}} + \hbar\omega} - \frac{f(\varepsilon_{\vec{k}})}{\varepsilon_{\vec{k}-\vec{q}} - \varepsilon_{\vec{k}} + \hbar\omega} \right\} \\ &= 1 - \frac{2e^2}{\pi^2 q^2} \int d\vec{k} f(\varepsilon_{\vec{k}}) \frac{\varepsilon_{\vec{k}} - \varepsilon_{\vec{k}+\vec{q}}}{(\varepsilon_{\vec{k}} - \varepsilon_{\vec{k}+\vec{q}})^2 - (\hbar\omega)^2} \end{aligned}$$

Entwicklung für kleine q (ω endlich: $\frac{\hbar^2 k_F}{m} q \ll \hbar\omega$)

$$\begin{aligned} \varepsilon_{\vec{k}} - \varepsilon_{\vec{k}+\vec{q}} &= -\frac{\hbar^2}{m} \vec{k}\vec{q} - \frac{\hbar^2}{2m} \vec{q}^2 \\ \varepsilon_1(q, \omega) &= 1 - \frac{2e^2}{\pi^2 q^2} \int d\vec{k} f(\varepsilon_{\vec{k}}) \frac{\frac{\hbar^2}{m} \vec{k}\vec{q} + \frac{\hbar^2}{2m} \vec{q}^2}{(\hbar\omega)^2 - (\frac{\hbar^2}{m} \vec{k}\vec{q} + \frac{\hbar^2}{2m} \vec{q}^2)^2} \\ &\cong 1 - \frac{2e^2}{\pi^2 q^2} \int_{k \leq k_F} d\vec{k} \left\{ \frac{\frac{\hbar^2}{m} \vec{k}\vec{q} + \frac{\hbar^2}{2m} \vec{q}^2}{(\hbar\omega)^2} + \frac{\left(\frac{\hbar^2}{m} \vec{k}\vec{q} + \frac{\hbar^2}{2m} \vec{q}^2\right) \left(\left(\frac{\hbar^2}{m} \vec{k}\vec{q}\right)^2 + \left(\frac{\hbar^2}{m}\right)^2 (\vec{k}\vec{q})^2 + \dots\right)}{(\hbar\omega)^4} \right\} \\ &= 1 - \frac{2e^2}{\pi^2 q^2} \int_{k \leq k_F} d\vec{k} \left\{ \frac{\frac{\hbar^2}{m} \vec{k}\vec{q} + \frac{\hbar^2}{2m} \vec{q}^2}{(\hbar\omega)^2} + \left(\frac{\hbar^2}{m}\right)^3 (\vec{k}\vec{q})^3 + \left(\frac{\hbar^2}{m}\right)^3 (\vec{k}\vec{q})^2 q^2 \frac{3}{2} + \dots (\vec{k}\vec{q}) q^4 \dots \right\} \\ &= 1 - \frac{2e^2}{\pi^2 q^2} \int_{k \leq k_F} d\vec{k} \left\{ \frac{\frac{\hbar^2}{2m} \vec{q}^2}{(\hbar\omega)^2} + \left(\frac{\hbar^2}{m}\right)^3 + \left(\frac{\hbar^2}{m}\right)^3 (\vec{k}\vec{q})^2 q^2 \frac{3}{2} + \dots q^4 \dots \right\} \end{aligned}$$

Beiträge verschwinden wegen $\vec{k}$ -Isotropie.

$$\varepsilon_1(q, \omega) \cong 1 - \frac{\omega_{pl}^2}{\omega^2} - \frac{\omega_{pl}^2}{\omega^4} \frac{3}{5} v_F^2 q^2 + \dots \quad v_F = \frac{\hbar k_F}{m}$$

$$\text{mit } \omega_{pl}^2 = \frac{e^2}{\pi^2 m} \frac{4\pi}{3} k_F^3 = \frac{4\pi e^2 \rho_0}{m} \text{ Plasmafrequenz}$$

$$q \rightarrow 0 : \varepsilon_1(0, \omega) = 1 - \frac{\omega_{pl}^2}{\omega^2} \text{ Nullstellen für } \omega = \omega_{pl}$$

effektives Potential: $V_{\vec{q}, \omega} \cong \frac{v_{\vec{q}, \omega}}{1 - \frac{\omega_{pl}^2}{\omega^2}}$
 unendliches Response für $\omega = \omega_{pl}$

Falls die Frequenz ω mit der Plasmafrequenz übereinstimmt, ergibt sich ein unendlicher Response. Es liegt offenbar eine Resonanz vor, d.h. für die Frequenz $\omega = \omega_{pl}$ gibt es eine Eigenschwingung des Systems. Das System führt für solche Plasmaschwingungen auch ohne äußeres Potential aus. Wie beim linearen Oszillator müssen diese Plasmonen quantisiert werden, und es gibt eine Nullpunktsenergie $\frac{\hbar \omega_{pl}}{2}$.
 Für unendliche q -Werte zeigen die Plasmaschwingungen eine Dispersion, die sich aus der Nullstelle von $\varepsilon_1(q, \omega)$ ergibt.

$$\begin{aligned} \varepsilon_1(q, \omega) = 0 &\cong 1 - \frac{\omega_{pl}^2}{\omega^2} - \frac{\omega_{pl}^2}{\omega^4} \frac{3}{5} v_F^2 q^2 + \dots \\ &\cong 1 - \frac{\omega_{pl}^2}{\omega^2} - \frac{\frac{3}{5} v_F^2 q^2}{\omega^4} + \dots \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \omega^2 = \omega_{pl}^2 + \frac{3}{5} v_F^2 q^2 \text{ bzw. } \omega_{pl}(\vec{q}) = \omega_{pl} + \frac{3}{10} \frac{v_F^2 q^2}{\omega_{pl}} + \dots$$

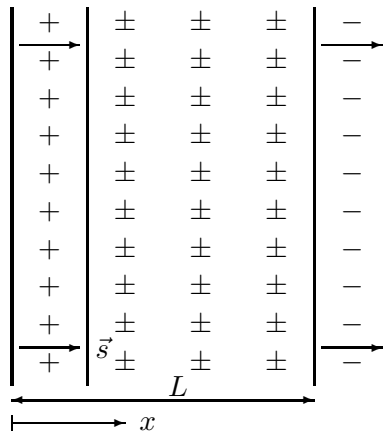
Diese relativ schwache q -Dispersion ist im $\omega - q$ Diagramm zu Beginn des Abschnitts eingezeichnet.

Wichtig ist, dass im besagten $q - \omega$ Bereich der Imaginärteil $\varepsilon_2(q, \omega)$ verschwindet. Die Plasmaschwingungen sind daher ungedämpft. Dämpfung setzt erst ein, wenn die Plasmafrequenz ω_{pl} in das Einteilchenkontinuum einmündet, d.h. falls

$$\omega_{pl} \leq v_F q + \frac{\hbar^2}{m} q^2 \text{ bzw. für } q > q_e \approx \frac{\omega_{pl}}{v_F}$$

In einem realen Festkörper gibt es auch endliche Dämpfungen außerhalb des Einteilchenkontinuum für freie Elektronen. Diese werden vor allem durch Bandstruktureffekte und durch Elektron-Elektronwechselwirkung verursacht. Für einfache Metalle ist diese Dämpfung jedoch sehr schwach.

klassische Ableitung der Plasmafrequenz



Verschiebe die elektronische Ladung um den Vektor $\vec{s}$ über die festgehaltenen positiven Ladungen der Ionen. An der Oberfläche bilden sich Oberflächenladungen, da dort keine Kompensation mehr eintritt. Die Dipolladung verursacht im Inneren ein elektrisches Feld E , das eine rücktreibende Kraft auf die Elektronen ausübt.

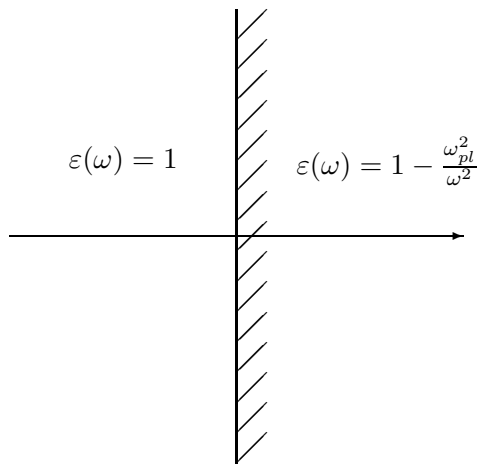
$$\begin{aligned} \text{div} \vec{E} &= 4\pi \rho_{\text{Ladung}} \Rightarrow \frac{dE}{dx} = 4\pi \rho_0 e s \cdot (\delta(x) - \delta(x-L)) \\ E(x) &= \underbrace{4\pi \rho_0 e s}_{\text{Feld im inneren}} \cdot \left(\underbrace{\Theta(x)}_{\text{Sprungfunktion}} - \Theta(L-x) \right) \end{aligned}$$

Bewegungsgleichung für die Elektronen:

$$r \cdot m \cdot \ddot{s}(t) = -reE \Rightarrow \ddot{s}(t) = -\frac{4\pi e^2 \rho_0}{m} s(t)$$

Lösung $s(t) = s_0 e^{i\omega t}$ mit $\omega^2 = \omega_{pl}^2 = \frac{4\pi e^2 \rho_0}{m}$.

Oberflächenplasmonen:



Wir betrachten ein Medium mit der frequenzabhängigen Dielektrizitätskonstanten $\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_{pl}^2}{\omega^2}$, das den Halbraum $x > 0$ aufspannt. Im Vakuumgebiet $x < 0$ ist $\varepsilon(\omega) = 1$.

Wir beschreiben die Plasmaschwingungen $\sim e^{i\omega t}$ mittels der Elektrostatik. Dies ist erlaubt, falls man die Retardierung vernachlässigen kann, d.h.

für Wellenlängen $\lambda \ll \frac{c}{\omega}$. Dann darf man lokal die momentanen Wechselwirkungen elektrostatisch berechnen.

Maxwell-Gleichungen für Elektrostatik:

$$\nabla \cdot B = 0 \quad \nabla \times B = \varepsilon \varepsilon_0 E$$

$$\begin{aligned} \operatorname{rot} \vec{E} = 0 \mid -\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} &\Rightarrow \vec{E}(\vec{r}, t) = -\partial_{\vec{r}} \varphi(\vec{r}, t) \\ \operatorname{div} \vec{D} = 0 \mid D = \varepsilon_0 E + P = \varepsilon_0 \varepsilon(\omega) E &\Rightarrow \partial_{\vec{r}} (\varepsilon \partial_{\vec{r}} \varphi(\vec{r}, t)) = 0 \end{aligned}$$

Randbedingungen an der Oberfläche: $\vec{E}_{\text{tangential}}$ stetig und $\vec{D}_{\text{normal}}$ stetig.
Für die Oberflächenwelle machen wir einen Ansatz

$$\varphi(x, y, z, t) = A e^{-K|x|} e^{iKy} e^{-i\omega t}$$

d.h. die Welle läuft längs der Oberfläche in y-Richtung und ist senkrecht zur Oberfläche (x-Richtung) lokalisiert. Dieser Ansatz erfüllt die Differentialgleichung $\partial_{\vec{r}} \varepsilon \partial_{\vec{r}} \varphi(\vec{r}, t) = 0$ für $x > 0$ und $x < 0$. Ferner ist $E_{\text{tang}} = -\partial_y \varphi$ stetig. Aus der Stetigkeitsbedingung für D_{normal} erhält man

$$D_{\text{normal}} = -K \varepsilon(\omega) A e^{iKy} e^{-i\omega t} = K \cdot 1 \cdot e^{iKy} e^{-i\omega t}$$

Dies hat nur dann eine nichttriviale Lösung, falls

$$\varepsilon(\omega) + 1 = 0 = 2 - \frac{\omega_{pl}^2}{\omega^2}$$

Damit erhält man für die Frequenz des Oberflächenplasmons:

$$\omega_{pl}^{\text{Oberfl.}} = \frac{1}{\sqrt{2}} \omega_{pl}^{\text{Vol.}}$$

Bei diesen Schwingungen werden an der Oberfläche Ladungsfluktuationen induziert, die man aus dem elektrischen Feld $\vec{E}$ berechnen kann

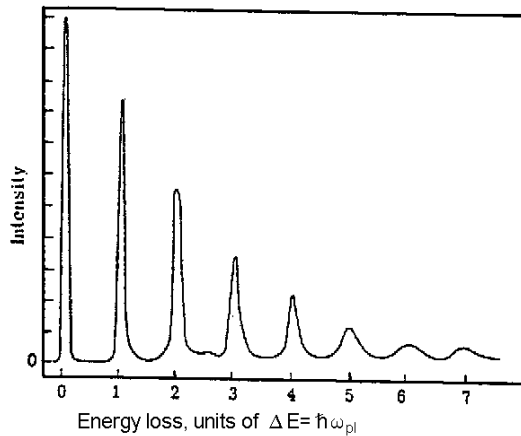
$$\operatorname{div} \vec{E} = -4\pi \rho_{\text{induziert}} = -4\pi A 2K \underbrace{\delta(x) e^{iKy}}_{\substack{\text{periodische Verdichtungen u.} \\ \text{Verdünnungen an der Ober-} \\ \text{fläche } x = 0}} e^{-i\omega t}$$

Vergleich von freien Elektrone-Wert $\omega_{pl}^2 = \frac{4\pi e^2 \rho_0}{m}$ und Experiment (in [eV]):

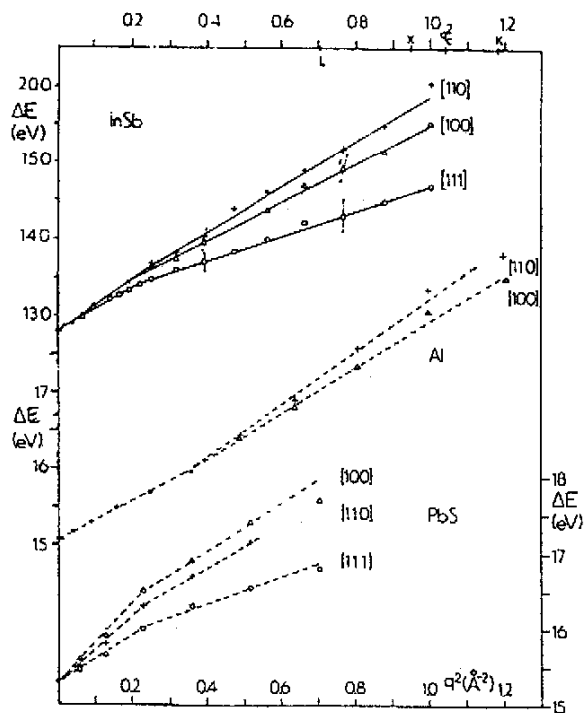
	Li	Na	K	Be	Mg	Zn	Al	Si	Ge	Ag
$\hbar \omega_{pl}^{\text{Exp}}$	7,1	5,7	3,7	18,8	10,4	17,0	15,0	16,5	16,0	3,8
$\hbar \omega_{pl}^{\text{Theorie}}$	8,0	5,9	4,3	18,4	10,9		15,8	16,6	15,6	9,0

Vergleich der experimentellen Energie des Oberflächenplasmons mit $\hbar \omega_{pl}^{\text{Theorie}} \cdot \frac{1}{\sqrt{2}}$ (in [eV]):

	Al	Mg	Li	Na	K	Si	Ag
$\hbar \omega_{\text{Oberfl}}^{\text{Exp}}$	10,6	7,2	4,0	3,9	2,6	10,8	3,6
$\hbar \omega_{pl}^{\text{Theorie}} / \sqrt{2}$	10,6	7,3	5,0	4,0	11,7	6,3	

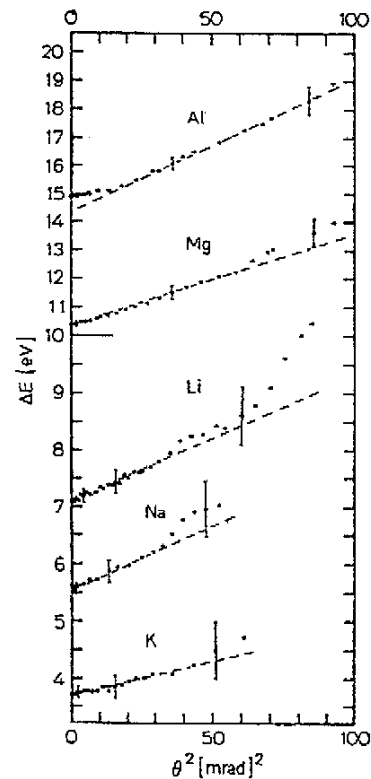


Characteristic energy loss spectrum for Al as measured in transmission experiments [from Marton et al. (1962)]



Plots of $\Delta E_p(q^2)$ of Different monocrystalline solids in different crystal directions.

Dispersion of the volume plasma oscillations in different polycrystalline materials. The scattering angle and wave vector q are related by $q = 117 \text{ \AA}^{-1} \theta$ for 50 keV electrons.



Literatur:

H. Raether: Excitations of Plasmons...
Springer Tracts in Modern Physics Vol. 38 (1980)

7.4 Elektron-Phonon Wechselwirkung

Wir wollen in diesem Abschnitt untersuchen, wie sich die Bewegungen der Elektronen und Ionen gegenseitig beeinflussen, insbesondere wie die Dispersion der Phononen durch die Abschirmung der Ionenbewegung durch die Elektronen zustande kommt. Ferner wollen wir phononische Effekte auf die Elektronen diskutieren, insbesondere Phononen-induzierte Anomalien in der Nähe der Fermienergie. Da dieses Thema sehr kompliziert ist, werden wir nur ein stark vereinfachtes Modell untersuchen: ein zweikomponentiges Jellium aus Elektronen einerseits

und klassischen Ionen andererseits, wobei wir die Ionen-Ionenwechselwirkung vernachlässigen (Elektron-Ionen-Plasma).

Abschirmung der Ionenbewegung: Analog zur klassischen Ableitung der Plasmaschwingungen für Elektronen (siehe vorheriger Abschnitt) werden wir auch Plasmaschwingungen für die Ionen erhalten, wenn wir diese bei festgehaltener elektronischer Ladungsdichte verschieben. Die entsprechende Plasmafrequenz Ω_{pl} für die Ionen ist:

$$\Omega_{pl}^2 = \frac{4\pi(Ze)^2\rho_i}{M} = \frac{m}{M/Z}\omega_{pl}^2 \sim 10^{-3}\omega_{pl}^2$$

$$\rho_i = \text{Iondichte} = \rho_0/Z, \quad Ze = \text{Ionenladung}, \quad M = \text{Ionenmasse}$$

Dies ist aber keine Eigenschwingung des gesamten Plasmas, da die Elektronen sich bei solch niederen Frequenzen adiabatisch abschirmen. Dies führt dazu, dass das auf die Ionen wirkende effektive elektrische Feld $\vec{E}^{eff} = \frac{1}{\varepsilon(\vec{q})}\vec{E}^{Ion}$ sich aus dem "nackten" Feld $\vec{E}^{Ion}$ durch Division durch die statische Dielektrizitätskonstante $\varepsilon(q)$ berechnet. Für die Ionenfrequenz $\Omega^2(\vec{q})$ erhält man damit:

$$\Omega^2(\vec{q}) = \frac{\Omega_{pl}^2}{\varepsilon(\vec{q})}$$

Für kleine q kann man $\varepsilon(q) \cong 1 + \frac{k_{TF}^2}{q^2}$ (Thomas-Fermi Näherung) setzen, so dass

$$\Omega(q) \cong \frac{\Omega_{pl}}{k_{TF}}q = \sqrt{\frac{Zm}{3M}}v_Fq \quad (\text{Bohm-Staver Formel})$$

Durch die Abschirmung der Ionen wird also aus der q -unabhängigen Plasmafrequenz eine lineare Dispersion $\Omega(q) \sim q$. Insbesondere ist für $q \rightarrow 0$ auch $\Omega(0) = 0$: Durch die vollständige Abschirmung haben die Ionen keine effektive Ladung, und es treten bei einer homogenen Verschiebung keine Rückstellkräfte auf.

Wir wollen dieses Ergebnis noch einmal ableiten, indem wir analog zur Ableitung der Plasmafrequenz der Elektronen die klassischen Bewegungsgleichungen für die Verschiebung $s(t)$ der Elektronen und $S(t)$ der Ionen betrachten.

$$\begin{array}{ll} \text{Elektronen:} & m\ddot{s}(t) = -4\pi e^2\rho_0(s(t) - S(t)) \\ \text{Ionen} & : \quad M\ddot{S}(t) = +4\pi e^2Z\rho_0(s(t) - S(t)) \end{array}$$

Während wir im Grenzfall verschwindender Kopplung zwei Plasmafrequenzen für die Elektronen und Ionen erhalten

$$\omega_{pl}^2 = \frac{4\pi e^2\rho_0}{m} \quad \text{für Elektronen}, \quad \Omega_{pl}^2 = \frac{4\pi e^2Z\rho_0}{M} \quad \text{für Ionen}$$

ergeben sich die korrekten Frequenzen und Amplituden zu:

$$\begin{aligned} \omega_+^2 &= \frac{4\pi e^2 n_0}{\mu} \quad \text{mit} \quad \frac{1}{\mu} = \frac{1}{m} + \frac{1}{M/Z} \quad \text{und} \quad S = -s \frac{m}{M/Z} \\ \omega_-^2 &= 0 \quad \text{mit} \quad S = s \end{aligned}$$

Während sich die hochfrequente Plasmafrequenz nur wenig ändert - die Masse m wird durch die Relativmasse μ ersetzt, wird die endliche Ionenfrequenz Ω_{pl}^2 auf Null reduziert, und zwar dadurch, dass beide Plasmen gleichphasig schwingen ($S = s$) und so die Ionen total abgeschirmt werden.

Es ist klar, dass das Elektron-Ionen Plasma ein sehr stark vereinfachtes Modell für den Festkörper ist. Die Kristallstruktur und die Ionen-Ionen-Wechselwirkungen werden ganz vernachlässigt. Die oben erhaltene Schallgeschwindigkeit $c = \sqrt{\frac{ZM}{3M}} v_F$ entspricht daher der longitudinalen Schallgeschwindigkeit. Die transversalen Schallgeschwindigkeiten sind in diesem Modell null, da das Jellium instabil gegen Scherung ist.

Das Ergebnis für die Phononenfrequenz $\Omega^2(q) = \frac{\Omega_{pl}^2}{\varepsilon(q)}$ legt es nahe, dass man die $2k_F$ -Singularitäten der statischen Dielektrizitätskonstanten $\varepsilon(q)$ auch in den Phonendispersionskurven wiederfinden sollte. Solche "Kohn-Anomalien" sind in der Tat gefunden worden (Al, Pb,...).

Anomalies in the dispersion curves

Detailed measurements have been made in order to locate anomalies in the dispersion [70We1, 65St1]. At least 11 Kohn anomalies were found, see e.g. Fig. 2 Al, which allow to determine Fermi-surface diameters with uncertainties of about 1%. Brovman and Kagan [74Br1] made a detailed theoretical study which allows to identify most of the anomalies. In addition to Kohn anomalies at least two anomalies were shown to arise from third order effects in the ion-electron coupling. They also observed in places a partial cancelling of Kohn anomalies by these higher order effects.

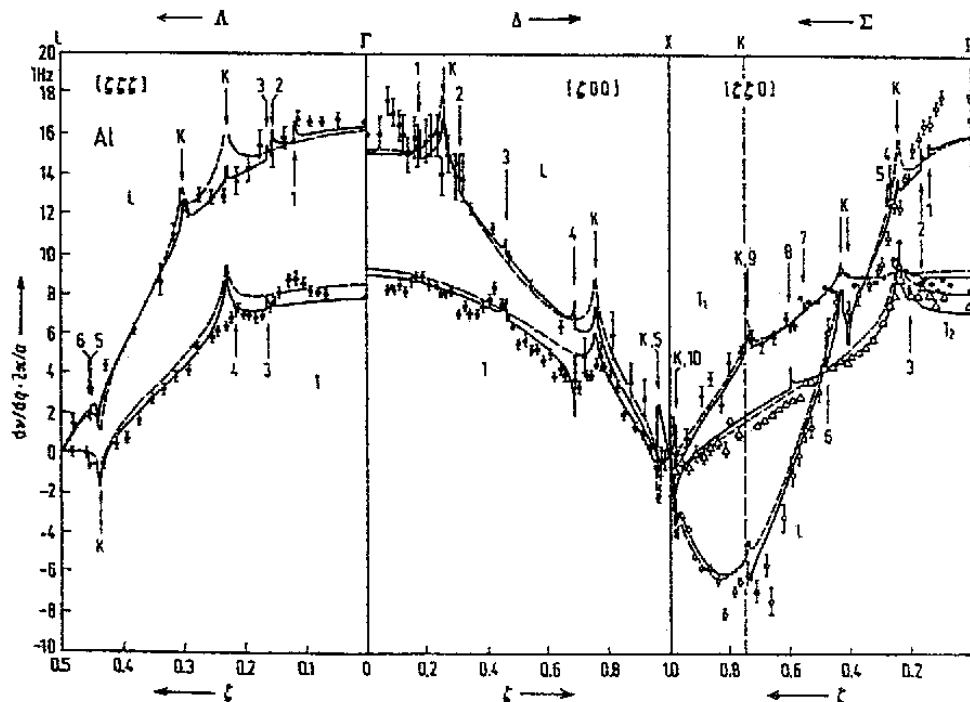


Fig. 2 Al. Anomalies in the dispersion curves. Experimental points: [70We1], broken line: second order pseudopotential calculation, full line: third order pseudopotential calculation. Kohn anomalies are denoted by K whereas the numbers refer to singularities in the three point coupling [74Br1].

Dielektrizitätskonstante des Elektronen-Ionen Plasmas

Das effektive Potential des Plasmas setzt sich aus drei Beiträgen zusammen:

$$V^{tot} = v + V^{Ion} + V^{el}$$

dem äußeren Potential v und den durch die Bewegung der Ionen und Elektronen induzierten Potentialen V^{Ion} und V^{el} . Die Dielektrizitätskonstante des Mediums ist daher definiert durch $\varepsilon_{tot} V^{tot} = v$. Führen wir die Konstanten ε_{el} und ε_{Ion} der beiden Subplasmen ein, so gilt

$$\varepsilon_{el} V^{tot} = v + V^{Ion} \quad , \quad \varepsilon_{Ion} V^{tot} = v + V^{el}$$

da das Potential des jeweils anderen Plasmas für das betreffende Subplasma als "äußeres" Potential anzusehen ist. Durch Addition dieser Gleichungen und Subtraktion von $\varepsilon_{tot} V^{tot} = v$ erhält man:

$$(\varepsilon_{el} + \varepsilon_{Ion} - \varepsilon_{tot}) V^{tot} = v + V^{Ion} + V^{el} \equiv V^{tot}$$

$$\Rightarrow \varepsilon_{tot} = \varepsilon_{el} + \varepsilon_{Ion} - 1$$

Abgesehen vom trivialen Faktor 1 (der auch in ε_{el} und ε_{Ion} enthalten ist), sind also die ionischen und elektronischen Beiträge zur Dielektrizitätskonstanten additiv. In einfachster Näherung setzen wir für die Ionen

$$\varepsilon_{Ion}(\omega) = 1 - \frac{\Omega_{pl}^2}{\omega^2} \quad \text{mit} \quad \Omega_{pl}^2 = \frac{4\pi e^2 Z \rho_0}{M}$$

und für die Elektronen das Lindhard'sche Resultat $\varepsilon(q, \omega)$

$$\varepsilon_{tot}(q, \omega) = \varepsilon(q, \omega) - \frac{\Omega_{pl}^2}{\omega^2}$$

Das Verhalten für hohe und niedere Frequenzen wollen wir getrennt diskutieren. Für $q \rightarrow 0$ und ω endlich erhalten wir

$$\varepsilon_{tot}(\omega) = 1 - \frac{\omega_+^2}{\omega^2} \quad \text{mit} \quad \omega_+^2 = \omega_{pl}^2 + \Omega_{pl}^2 = \frac{4\pi e^2 \rho_0}{\mu}$$

d.h. die Plasmafrequenz als die Nullstelle von $\varepsilon_{tot}(\omega)$ ist wieder gegeben durch $\omega_+^2 = \frac{4\pi e^2 \rho_0}{\mu}$. Für niedere Frequenzen können wir $\varepsilon(q, \omega)$ durch die statische Dielektrizitätskonstante $\varepsilon(q)$ ersetzen.

$$\varepsilon_{tot}(q, \omega) = \varepsilon(q) - \frac{\Omega_{pl}^2}{\omega^2} = \varepsilon(q) \left\{ 1 - \frac{\Omega^2(\vec{q})}{\omega^2} \right\}$$

In diesem Fall sind die Nullstellen durch die renormierten Phononfrequenzen $\Omega^2(q) = \frac{\Omega_{pl}^2}{\varepsilon(q)}$ gegeben. Beides ist in Übereinstimmung mit den oben gewonnen Ergebnissen.

Effektive Elektron-Elektron Wechselwirkung: Bei der Diskussion der Hartree-Fock Gleichungen haben wir gesehen, dass man die Coulombwechselwirkung im Austauschterm durch die abgeschirmte Wechselwirkung ersetzen sollte.

$$\frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \Rightarrow \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} e^{-k_{TF} |\vec{r} - \vec{r}'|} \quad \text{bzw.} \quad \frac{4\pi e^2}{q^2} \Rightarrow \frac{4\pi e^2}{q^2 \varepsilon(q)} \cong \frac{4\pi e^2}{q^2 + k_{TF}^2}$$

Da die Ionen jedoch auch die Wechselwirkung abschirmen, sollte man statt der statischen Dielektrizitätskonsten $\varepsilon(q) = \varepsilon(q, 0)$ die Frequenz-abhängige Dielektrizitätskonstante $\varepsilon_{tot}(q, \omega)$ benutzen, da diese neben der statischen elektronischen Abschirmung auch die dynamischen Effekte der Ionen enthält. Dies führt zu einer q und ω abhängigen Wechselwirkung.

$$\frac{4\pi e^2}{q^2} \Rightarrow \frac{4\pi e^2}{q^2 \varepsilon(q)} \left\{ 1 + \frac{\Omega^2(q)}{\omega^2 - \Omega^2(q)} \right\}$$

Das führt dazu, dass die effektive Wechselwirkung zwischen zwei Elektronen mit Impulsen $\hbar \vec{k}$, $\hbar \vec{k}'$ und Energien $E_{\vec{k}} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$, $E_{\vec{k}'} = \frac{\hbar^2 k'^2}{2m}$ gegeben ist durch:

$$U_{\vec{k}, \vec{k}'}^{eff} = \frac{4\pi e^2}{q^2 \varepsilon(q)} \left\{ 1 + \frac{\Omega^2(q)}{\omega^2 - \Omega^2(q)} \right\} \quad \text{mit } \vec{q} = \vec{k} - \vec{k}' \quad \text{und } \omega = (E_{\vec{k}} - E_{\vec{k}'})/\hbar$$

Diese hat zwei wichtige qualitative Züge

- Falls $|E_{\vec{k}} - E_{\vec{k}'}| \gg \hbar \Omega(q) \cong \hbar \omega_{Debye}$ ist, dominiert die statische Wechselwirkung $\frac{4\pi e^2}{q^2 \varepsilon(q)}$ und die Phononen spielen praktisch keine Rolle. Da typische Fermienergien $E_F \sim 10^2 - 10^3 \hbar \omega_D$ sind, trifft dies für den überwiegenden Teil aller wechselwirkenden Paare $\vec{k}, \vec{k}'$ zu.
- Wenn jedoch die Energiedifferenz $|E_{\vec{k}} - E_{\vec{k}'}| \lesssim \hbar \omega_D$ ist, dann ist der Phononenbeitrag wesentlich und qualitativ sehr wichtig, da aus der Abstoßung eine Anziehung werden kann

$$U_{\vec{k}, \vec{k}'}^{eff} \cong -\frac{4\pi e^2}{q^2 \varepsilon(q)} \frac{\omega^2}{\Omega^2(q)} \quad \text{für } \omega^2 \ll \Omega^2(q)$$

Diese Anziehung ist das wesentliche Element der BCS-Theorie der Supraleitung (Bildung von gebundenen Cooper-Paaren).

Phononeneffekte in der Bandstruktur

In der Hartree-Fock Näheurng sind die Einteilchenenergien $E_{\vec{k}}$ des Jelliums gegeben durch

$$E_{\vec{k}} = \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m} - \int_{E_{\vec{k}'} \leq E_F} \frac{d\vec{k}'}{(2\pi)^3} \frac{4\pi e^2}{|\vec{k} - \vec{k}'|^2}$$

Im Sinne der obigen Ausführungen sollten wir im Austauschglied die Coulombwechselwirkung abschirmen, d.h. $\frac{4\pi e^2}{|\vec{k} - \vec{k}'|^2}$ ersetzen durch $U_{\vec{k}, \vec{k}'}^{eff}$:

$$E_{\vec{k}} = \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m} - \int_{E_{\vec{k}'} \leq E_F} \frac{d\vec{k}'}{(2\pi)^3} \underbrace{\frac{4\pi e^2}{|\vec{k} - \vec{k}'|^2 \varepsilon(|\vec{k} - \vec{k}'|)}}_{\text{statische Abschirmung der Elektronen}} \left\{ 1 + \underbrace{\frac{\Omega^2(|\vec{k} - \vec{k}'|)}{((E_{\vec{k}} - E_{\vec{k}'})/\hbar^2) - \Omega^2(|\vec{k} - \vec{k}'|)}}_{\text{dyn. Abschirmung der Ionen}} \right\}$$

Dies ist eine komplizierte Integralgleichung zur Bestimmung von $E_{\vec{k}}$. Zur Diskussion benutzen wir, dass die Phononfrequenzen $\hbar \Omega_{\vec{q}} \ll E_F$ sind. Der mit der statischen Abschirmung

berechneten Energie $E_{\vec{k}}^0$ geben wir den Index 0. Für den 2. Term im Integral schreiben wir $d\vec{k}$ als Integral über die Flächen konstanter Energie $E_{\vec{k}'} = E'$ mal dem Energieintegral dE' .

$$E_{\vec{k}} - E_{\vec{k}}^0 = -\frac{1}{(2\pi)^3} \int^{E_F} dE' \int_{E_{\vec{k}'}=E'} \frac{dF'}{\left|\frac{dE'}{d\vec{k}'}\right|} \frac{4\pi e^2}{|\vec{k} - \vec{k}'|^2 \varepsilon(|\vec{k} - \vec{k}'|)} \frac{\Omega^2(|\vec{k} - \vec{k}'|)}{((E_{\vec{k}} - E')/\hbar)^2 - \Omega^2(|\vec{k} - \vec{k}'|)}$$

Wesentliche Beiträge zur E' -Integration erhält man nur von einem sehr kleinen Bereich $|E_{\vec{k}} - E'| \sim \hbar\omega_D$, da für $|E_{\vec{k}} - E'| \gg \hbar\omega_D$ der Integrand $\sim (\hbar\omega_D/(E_{\vec{k}} - E'))^2$ und damit sehr klein ist. Für kleine Abweichungen $|E_{\vec{k}} - E'| \sim \hbar\omega_D$ ist aber in guter Näherung $|\vec{k}'| = |\vec{k}|$. Daher können wir das Integral über die Fläche $E_{\vec{k}'} = E_{\vec{k}}$. Die Energieintegration über E' läßt sich dann ausführen und man erhält:

$$E_{\vec{k}} - E_{\vec{k}}^0 = - \int_{E_{\vec{k}'}=E_{\vec{k}}} \frac{dF'}{8\pi^2 \left|\frac{dE'}{d\vec{k}'}\right|} \frac{4\pi e^2}{|\vec{k} - \vec{k}'|^2 \varepsilon(|\vec{k} - \vec{k}'|)} \frac{\hbar\Omega(\vec{k} - \vec{k}')}{2} \ln \left| \frac{E_F - E_{\vec{k}} - \hbar\Omega(\vec{k} - \vec{k}')}{E_F - E_{\vec{k}} + \hbar\Omega(\vec{k} - \vec{k}')} \right|$$

An dem Ergebnis sieht man sofort, dass für $E_{\vec{k}} = E_F$ auch $E_{\vec{k}} = E_{\vec{k}}^0 = E_F$ ist. Daher gibt es keine phononischen Korrekturen zur Fermienergie und zur Fermifläche. In der Nähe der Fermienergie gibt es jedoch merkbare Korrekturen. Für $|E_F - E_{\vec{k}}| \ll \hbar\omega_D$ erhält man durch Taylorentwicklung des $\ln$:

$$E_{\vec{k}} - E_{\vec{k}}^0 = \lambda(E_F)(E_F - E_{\vec{k}})$$

$$\text{bzw. } E_{\vec{k}} - E_F = \frac{E_{\vec{k}}^0 - E_F}{1 + \lambda(E_F)} \quad \text{mit} \quad \lambda(E_F) = \int_{E_{\vec{k}'}=E_{\vec{k}}} \frac{dF'}{8\pi^2 \left|\frac{dE'}{d\vec{k}'}\right|} \frac{4\pi e^2}{|\vec{k} - \vec{k}'|^2 \varepsilon(|\vec{k} - \vec{k}'|)} > 0$$

D.h. die Steigung der Dispersion $E_{\vec{k}}^0$ wird bei E_F um den Faktor $\frac{1}{1+\lambda}$ verringert. Aus dem gleichen Grund wird die Zustandsdichte $z(E_F)$ um $1 + \lambda(E_F)$ erhöht:

$$v_{\vec{k}} = \left. \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E}{\partial \vec{k}} \right|_{E_F} = \frac{1}{1 + \lambda} v_{\vec{k}}^0, \quad z(E_F) = (1 + \lambda(E_F)) z^0(E_F)$$

$\lambda(E_F)$: “ Elektron-Phonon Kopplungsparameter “ , “ Mass-Enhancement “.

Für Energien $|E_{\vec{k}} - E_F| \gg \hbar\omega_D$, d.h. weg von der Fermienergie, sind die phononischen Korrekturen unwichtig. Durch Entwicklung des Logarithmus schätzt man ab, dass gilt

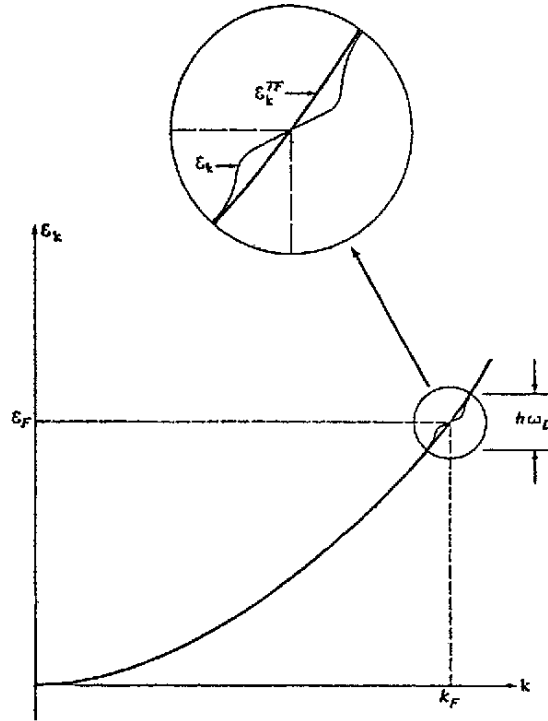
$$E_{\vec{k}} - E_{\vec{k}}^0 \sim \frac{(\hbar\omega_D)^2}{E_{\vec{k}} - E_F}$$

so dass die Korrekturen vernachlässigbar sind. Qualitativ erhält man daher das umseitige Bild für die Phononenkorrekturen zur Bandstruktur. Die Vergrößerung der Zustandsdichte $z(E_F) = (1 + \lambda)z^0(E_F)$ bedeutet eine Erhöhung der elektronischen spezifischen Wärme um den Faktor $(1 + \lambda(E_F))$.

Kopplungskonstante λ berechnet mit der Pseudopotentialmethode, und empirische Daten λ_{emp} (Grimvall,76).

Figure 26.1

Correction to the electronic ε vs. k relation due to screening by the ions (electron-phonon correction). The correction (lighter curve) is appreciable only within $\hbar\omega_D$ of ε_F , where the slope of the uncorrected curve can be considerably reduced.



Element	λ	λ_{emp}
Li	$0,41 \pm 0,15$	...
Na	$0,16 \pm 0,04$	...
K	$0,13 \pm 0,03$	...
Rb	$0,16 \pm 0,04$	...
Ca	$0,16 \pm 0,06$	...
Mg	$0,35 \pm 0,04$	...
Be	0,26	$0,24 \pm 0,01$
Zn	$0,42 \pm 0,01$	$0,43 \pm 0,05$
Cd	$0,32 \pm 0,11$	$0,43 \pm 0,04$
Al	$0,49 \pm 0,05$	$0,39 \pm 0,02$
Ga	$0,24 \pm 0,03$	$0,42 \pm 0,03$
Pb	$1,47 \pm 0,29$	1,55
Sn	$0,89 \pm 0,15$	0,72
Tl	$0,91 \pm 0,14$	0,795
In	$0,94 \pm 0,15$	0,805
α -Hg	$0,93 \pm 0,08$	1,6

Kapitel 8

Grundzüge der Dichtefunktionaltheorie

8.1 Theorem von Hohenberg-Kohn-Levy

Funktionale: Die Erweiterung einer Funktion mehrerer Veränderlicher $F = F(x_1, x_2, \dots, x_n, \dots)$ auf kontinuierlich Veränderlichen $x(t)$ führt zum Begriff des Funktionals $F = F\{x(t)\}$
einfache Beispiele:

$$N\{n(\vec{r})\} = \int d\vec{r} n(\vec{r}) \quad N = \text{Teilchenzahl}, \quad n(\vec{r}) = \text{Dichte}$$

$$E_{\text{Hartree}}\{n(\vec{r})\} = \frac{1}{2} \int d\vec{r} d\vec{r}' \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} n(\vec{r}) n(\vec{r}') \quad \text{Elektrostatische W.W.}$$

totales Differential:

$$dF = \sum_i \frac{\partial F}{\partial x_i} dx_i \quad \left. \frac{\partial F}{\partial x_i} \right| \text{ partiellen Ableitungen}$$

$$dF = \int dt \frac{\delta F}{\delta x(t)} dx(t) \quad \frac{\delta F}{\delta x(t)} \text{ Funktionalableitung}$$

bekannte Funktionale:

Lagrange Funktion:

$$L\{x_i(t), \dot{x}_i(t)\} = \int_{t_0}^{t_1} dt \quad \underbrace{l(x_i(t), \dot{x}_i(t))}_{\text{Lagrangedichte}}$$

Variation von $L\{x_i(t), \dot{x}_i(t)\}$ mit der Nebenbedingung $\delta x_i(t_0) = 0 = \delta x_i(t_1)$ liefert für die "richtigen" Bahnen $x_i(t)$ die Lagrangegleichungen

$$\begin{aligned} \delta L &= \int_{t_0}^{t_1} dt \left(\frac{\delta l}{\delta x_i} \delta x_i(t) + \frac{\delta l}{\delta \dot{x}_i} \delta \dot{x}_i(t) \right) = \left. \frac{\delta l}{\delta \dot{x}_i} \delta x_i(t) \right|_{t_0}^{t_1} \quad (\text{verschwindet}) \\ &+ \int_{t_0}^{t_1} dt \delta x_i(t) \underbrace{\left(\frac{\delta l}{\delta x_i} - \frac{d}{dt} \frac{\delta l}{\delta \dot{x}_i} \right)}_{=0} \quad \text{Lagrange-Gleichungen} \end{aligned}$$

Ritz'sches Variationsprinzip

$$E\{\psi\} = \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \geq E\{\psi_0\} = E_0$$

Variation von $E\{\psi\}$ nach $\delta\psi$ liefert die Schrödingergleichung

$$\underbrace{H}_{\text{Eigenfunktion}} \underbrace{|\psi\rangle}_{\text{Eigenwerte von H}} = \underbrace{E}_{\text{Eigenwerte von H}} |\psi\rangle \quad \text{mit } E = \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle}$$

Dichtefunktionaltheorie:

Erlaubt im Prinzip eine exakte Beschreibung von Grundzustandseigenschaften wie Grundzustands-Energie, -Ladungsdichte, -Magnetisierung, Gleichgewichtsstruktur, Gitterschwingungen (im Rahmen der adiabatischen Näherung) usw.

aber nicht:

Anregungsenergien, Wellenfunktionen (auch nicht für den Grundzustand)

Idee:

Versuche anstelle der komplizierten N-Teilchenfunktion $\psi_A(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N)$ eine einfachere Größe als fundamentale Variable einzuführen, nämlich die Einteilchendichte

$$n(\vec{r}) = \langle \psi | \sum_i \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) | \psi \rangle = \int d\vec{x}_1 \dots d\vec{x}_N \sum_i \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) |\psi(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N)|^2$$

$$\text{mit } \langle \psi | \psi \rangle = 1$$

Dadurch erhält die Theorie formal die Struktur einer Einteilchentheorie, obwohl Vielteilcheneffekte im Prinzip exakt beschrieben werden können.

Theorem von Hohenberg-Kohn: Die Grundzustandsenergie E ist ein eindeutiges Funktional der Grundzustandsdichte $n(\vec{r})$, d.h. eindeutig durch $n(\vec{r})$ bestimmt: $E = E\{n(\vec{r})\}$. Das gleiche gilt für alle anderen Grundzustandseigenschaften.

Beweis (indirekt):

$$\begin{aligned} \text{N-Teilchen Hamiltonoperator: } H &= \sum_i \left(\frac{p_i^2}{2m} + v(\vec{r}_i) \right) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \\ H &= T + V + U \end{aligned}$$

Annahme:

Grundzustand ist nicht entartet $\Rightarrow \psi$ ist eindeutig durch Vorgabe des externen Potentials $v(\vec{r})$ bestimmt (ψ = eindeutiges Funktional von $v(\vec{r})$). Das gleiche gilt für die Dichte $n(\vec{r}) = \langle \sum_i \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) | \psi \rangle$.

Betrachte zwei Potentiale v und v' mit Grundzuständen $|\psi\rangle$ und $|\psi'\rangle$ und Grundzustandsenergien E und E' . Da $v \neq v'$ (d.h. sich nun mehr als eine Konstante unterscheiden), ist $|\psi\rangle \neq |\psi'\rangle$. Nach Ritz folgt dann:

$$E = \langle \psi | H | \psi \rangle < \langle \psi' | H | \psi' \rangle = \langle \psi' | \underbrace{H}_{E'} + V - V' | \psi' \rangle$$

$$E < E' + \int d\vec{r} (v(\vec{r}) - v'(\vec{r})) n'(\vec{r})$$

$$\text{da } \langle \psi' | V | \psi' \rangle = \int d\vec{x}_1 \dots d\vec{x}_N \sum_i v(\vec{r}_i) |\psi'(\vec{x}_1 \dots \vec{x}_N)|^2 = \int d\vec{r} v(\vec{r}) n'(\vec{r})$$

echtes $<$ Zeichen wegen $|\psi\rangle \neq |\psi'\rangle$

analog zeigt man durch Vertauschung von H und H' :

$$E' < E + \int d\vec{r} (v'(\vec{r}) - v(\vec{r})) n(\vec{r})$$

Durch Addition:

$$E + E' < E + E' + \int d\vec{r} (v'(\vec{r}) - v(\vec{r})) (n'(\vec{r}) - n(\vec{r}))$$

also:

$$0 < \int d\vec{r} (v'(\vec{r}) - v(\vec{r})) (n'(\vec{r}) - n(\vec{r}))$$

Daraus folgt: wenn $v \neq v'$ ist, muss auch $n \neq n'$ sein, und vor allem:
wenn $n \neq n'$ ist, muss $v \neq v'$ sein!

D.h., die Vorgabe von $n(\vec{r})$ bestimmt das äußere Potential $v(\vec{r})$ eindeutig. Da $v(\vec{r})$ aber H eindeutig bestimmt, und H den Grundzustand $|\psi\rangle$ und alle Grundzustandseigenschaften, sind damit alle Grundzustandseigenschaften und insbesondere die Energie eindeutig durch $n(\vec{r})$ bestimmt.

Implizit setzt man dabei eine “ v -Darstellbarkeit“ der vorgegebenen Dichte $n(\vec{r})$ voraus: Zu jeder Dichte $n(\vec{r})$ soll es ein äußeres Potential $\hat{v}(\vec{r})$ geben, so dass $n(\vec{r})$ die zugehörige Grundzustandsdichte ist.

Variationsverfahren für das Energiefunktional $E\{n(\vec{r})\}$:

$$E\{n(\vec{r})\} = F\{n(\vec{r})\} + \int d\vec{r} v(\vec{r}) n(\vec{r}) \quad \text{mit} \quad F\{n(\vec{r})\} = \langle \psi | t + V | \psi \rangle$$

$F\{n(\vec{r})\}$ ist eindeutiges und universelles Funktional von $n(\vec{r})$. Universell heißt, dass es nicht explizit von $v(\vec{r})$ abhängt, sondern via $n(\vec{r})$.

$$\begin{aligned} E_v\{n'(\vec{r})\} &= \langle \psi' | H | \psi' \rangle = F\{n'(\vec{r})\} + \int d\vec{r} v(\vec{r}) n'(\vec{r}) \\ &> \langle \psi | H | \psi \rangle = E\{n(\vec{r})\} = F\{n\} + \int d\vec{r} v(\vec{r}) n(\vec{r}) \end{aligned}$$

d.h. für alle $n'(\vec{r})$ gilt:

$$E_v\{n'(\vec{r})\} \geq E_v\{n(\vec{r})\} = E$$

wobei das Gleichheitszeichen nur gilt für $n = n'$ bzw. $|\psi\rangle = |\psi'\rangle$.

Während Hohenberg-Kohn mit dem obigen indirekten Beweis nur die Existenz des Funktionals

zeigen konnte, hat Levy (1979) eine direkte Ableitung aus dem Ritz'schen Variationsverfahren gefunden.

Definition des Funktionals $E\{n(\vec{r})\}$ nach Levy :

(Änderung der Nomenklatur: $n_0(\vec{r})$ = Grundzustandsdichte, $n(\vec{r})$ = Variationsdichte)

$$E\{n(\vec{r})\} = \text{Min}_{\{n(\vec{r})\}} \langle \psi | H | \psi \rangle$$

mit der Nebenbedingung, dass die zur Variation zugelassenen ψ eine bestimmte Dichteverteilung $n(\vec{r})$ reproduzieren:

$$n(\vec{r}) = \langle \psi | \sum_i \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) | \psi \rangle \quad (\text{und } \langle \psi | \psi \rangle = 1 \text{ sowie } \psi \text{ antisymmetrisch})$$

Nach Levy ist dann:

$$E\{n(\vec{r})\} \geq E\{n_0(\vec{r})\} = E_0$$

dabei gilt das Gleichheitszeichen nur für $n(\vec{r}) = n_0(\vec{r})$ gilt.

Beweis:

a) Da E_0 nach Ritz das absolute Minimum von $\langle \psi | H | \psi \rangle$ ist, folgt:

$$E\{n(\vec{r})\} \geq E_0 \quad \text{für alle } n(\vec{r})$$

b) Zur Berechnung von $E\{n_0(\vec{r})\}$: ψ_0 ist eine bei der Variation zulässige Wellenfunktion, da sie $n_0(\vec{r})$ reproduziert. Daher

$$E\{n_0(\vec{r})\} = \text{Min}_{\{n(\vec{r})\}} \langle \psi | H | \psi \rangle \leq \langle \psi_0 | H | \psi_0 \rangle = E_0$$

Da aber nach a) auch $E\{n_0(\vec{r})\} \geq E_0$ sein muss, $\Rightarrow E\{n_0(\vec{r})\} = E_0$

Bemerkung: Nach Levy muss $n(\vec{r})$ lediglich “ ψ -darstellbar“ sein, nicht dagegen “ v -darstellbar“ wie nach Hohenberg-Kohn.

Definition andere Funktionale: $\psi_{n(\vec{r})}$ = Wellenfunktion, die $\langle \psi | H | \psi \rangle$ unter der Nebenbedingung $n(\vec{r}) \langle \psi | \sum_i \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) | \psi \rangle$ minimalisiert.

$$T\{n(\vec{r})\} = \langle \psi_{n(\vec{r})} | T | \psi_{n(\vec{r})} \rangle$$

$$U\{n(\vec{r})\} = \langle \psi_{n(\vec{r})} | U | \psi_{n(\vec{r})} \rangle$$

$$V\{n(\vec{r})\} = \langle \psi_{n(\vec{r})} | \sum_i v(\vec{r}_i) | \psi_{n(\vec{r})} \rangle = \int d\vec{r} v(\vec{r}) n(\vec{r}) \quad \text{usw.}$$

Um das Dichtefunktional zur Berechnung von Grundzustandseigenschaften zu verwenden, muss man

- (i) geeignete Näherungen von $E\{n(\vec{r})\}$ finden und
- (ii) diese Näherungsausdrücke dann minimalisieren.

Minimalisierung: $\delta E\{n(\vec{r})\} = 0$ mit Nebenbedingung $\int d\vec{r} n(\vec{r}) = N$ (Teilchenzahlerhaltung)
Nebenbedingung wird durch Lagrangeparameter μ (=chemisches Potential) berücksichtigt:

$$\delta \left\{ E\{n(\vec{r})\} - \mu \left[\int n(\vec{r}) d\vec{r} - N \right] \right\} = 0$$

$$\text{bzw. } \frac{\delta E\{n\}}{\delta n(\vec{r})} = \mu \quad (\text{unabhängige von } \vec{r}: \text{konstant})$$

8.2 Thomas-Fermi Näherung als Beispiel

Thomas-Fermi-Näherung: Vorläufer und Modell für die Dichtefunktionaltheorie

a) Näherung für die Wechselwirkungsenergie

$$U\{n(\vec{r})\} = \frac{1}{2} \langle \psi_{n(\vec{r})} | \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} | \psi_{n(\vec{r})} \rangle \equiv \frac{e^2}{2} \int d\vec{r} d\vec{r}' \frac{n_2(\vec{r}, \vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|}$$

$$\text{mit } n_2(\vec{r}, \vec{r}') = \langle \psi_n | \sum_{i \neq j} \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \delta(\vec{r}' - \vec{r}_j) | \psi_n \rangle \approx n(\vec{r}) n(\vec{r}') \quad \text{Paardichte}$$

$$U\{n(\vec{r})\} \approx \frac{e^2}{2} \int d\vec{r} d\vec{r}' \frac{H(\vec{r}) n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|}$$

Hartree Potential, aber mit Selbstwechselwirkung.

b) Näherung für die kinetische Energie:

$T\{n(\vec{r})\}$ ersetzen durch entsprechenden Ausdruck für freie Elektronen.
freie Elektronen

$$T = N \frac{3}{5} \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \frac{\hbar^2}{m} V (n_0)^{5/3} \quad \text{da } N = V n_0 \quad \text{und } k_F = (3\pi^2 n_0)^{1/3}$$

Daher sollte für langsam veränderliche Dichten $n(\vec{r})$ gelten:

$$T\{n(\vec{r})\} = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \frac{\hbar^2}{m} \int d\vec{r} (n(\vec{r}))^{5/3}$$

d.h. Elektronen werden lokal wie freie Elektronen behandelt.

Also:

$$E\{n(\vec{r})\} = \frac{3(3\pi^2)^{2/3} \hbar^2}{10m} \int d\vec{r} (n(\vec{r}))^{5/3} + \frac{e^2}{2} \int d\vec{r} d\vec{r}' \frac{n(\vec{r}) n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \int d\vec{r} v(\vec{r}) n(\vec{r})$$

Minimierung $\delta\{E - \mu[\int d\vec{r} n(\vec{r}) - N]\} = 0$ liefert die Thomas-Fermi-Gleichung (in integraler Form)

$$\underbrace{v(\vec{r}) + \int d\vec{r}' \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} n(\vec{r}')}_{\underbrace{v_{eff}(\vec{r})}_{\text{effektives-}}} = \underbrace{v(\vec{r})}_{\text{äußeres-}} + \underbrace{v_{ind}(\vec{r})}_{\text{indirektes Pot.}} + \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2)^{2/3} (n(\vec{r}))^{2/3} = \mu$$

normale (differentielle) Form der Thomas-Fermi-Gleichung:

$$v_{ind}(\vec{r}) = \int d\vec{r}' \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} n(\vec{r}') \Rightarrow \partial_{\vec{r}}^2 v_{ind}(\vec{r}) = -4\pi e^2 n(\vec{r})$$

$n(\vec{r})$ aus: $v(\vec{r}) + v_{ind}(\vec{r}) + \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2)^{2/3} (n(\vec{r}))^{2/3} = \mu$ eliminieren:

$$\partial_{\vec{r}}^2 v_{ind}(\vec{r}) = -\frac{4e^2}{3\pi} \left\{ \frac{2m}{\hbar^2} (\mu - v(\vec{r}) - v_{ind}(\vec{r})) \right\}^{3/2}$$

elementare Ableitung der Thomas-Fermi-Gleichung:

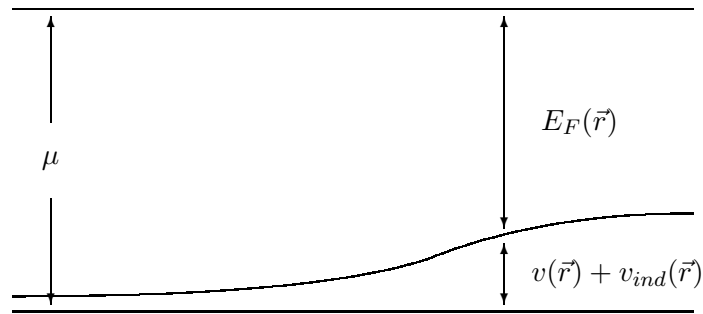
a) statt Hartree-Näherung für Wechselwirkungsenergie :

$$\partial_{\vec{r}}^2 v_{ind}(\vec{r}) = 4\pi e^2 n(\vec{r})$$

Potentialgleichung für $v_{ind}(\vec{r})$.

b) statt Näherung für kinetische Energie $T\{n(\vec{r})\}$

$$\begin{aligned} E_F(\vec{r}) &= \frac{\hbar^2}{2m} (k_F(\vec{r}))^2 \quad \text{mit} \quad k_F(\vec{r}) = (3\pi^2 n(\vec{r}))^{1/3} \\ &= \mu - v(\vec{r}) - v_{ind}(\vec{r}) \end{aligned}$$



Anwendung der Thomas-Fermi Gleichung:

Atom nach Thomas-Fermi

$v(r) = -\frac{Ze^2}{r} \Rightarrow n(\vec{r})$ und $v_{eff}(\vec{r})$ sind auch radialsymmetrisch! Da $v(r)$ und $n(r)$ gegen Null streben für $r \rightarrow \infty$, ist $\mu = 0$

$$r \neq 0: \quad \frac{1}{r} \partial_r^2 r (v(r) + v_{ind}(r)) = -\frac{4e^2}{3\pi} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} (-v - v_{ind})^{3/2}$$

Ansatz:

$$v(r) + v_{ind}(r) = -\frac{Ze^2}{r} \tilde{\chi}(r) = -\frac{Ze^2}{r} \chi\left(\frac{r}{r_0}\right)$$

$$\partial_r^2 \tilde{\chi}(r) = \frac{42^{3/2}}{3\pi} \left(\frac{me^2}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{z} \frac{(\tilde{\chi}(r))^{3/2}}{\sqrt{r}}$$

$$\tilde{\chi}(r) = \chi\left(\frac{r}{r_0}\right) \quad r_0 = 0,885a_B/Z^{1/3}$$

$$\chi''(x) = \frac{(\chi(x))^{3/2}}{\sqrt{x}} \quad \text{mit } \chi(0) = 1, \chi(\infty) = 0$$

Also:

$$v(r) + v_{ind}(r) = -\frac{Ze^2}{r} \chi\left(\frac{r}{r_0}\right) \quad \text{mit } r_0 = 0,885a_B/Z^{1/3}$$

Atomradius variiert $\sim a_B/Z^{1/3}$

Dichte: $\Delta v_{ind} = -4\pi e^2 n(r) \Rightarrow n(r) = \frac{Z}{4\pi r_0^3} \left(\frac{\chi(x)}{x} \right)^{3/2} \quad x = \frac{r}{r_0}$

$$x \rightarrow \infty: \quad \chi(x) \sim \frac{1}{x^3} \quad v + v_{ind} \sim \frac{1}{r^4}$$

$$n(r) \sim \frac{1}{r^6} \quad (\text{statt exponentieller Abfall})$$

$$x \rightarrow 0: \quad \chi(x) \sim \quad v + v_{ind} \sim \frac{1}{r}$$

$$n(r) \sim \frac{1}{r^{3/2}} \quad (\text{statt konstant})$$

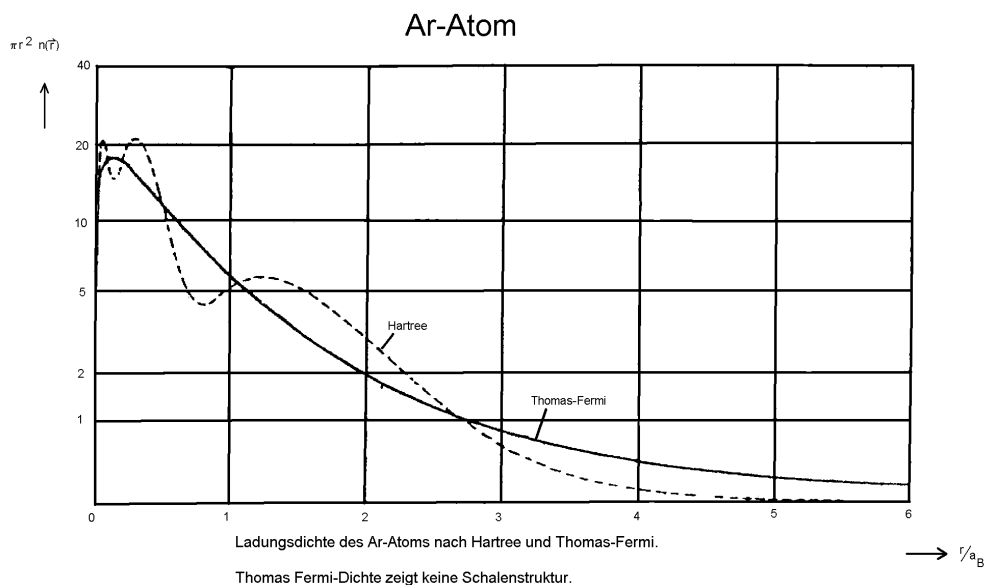
Mehrzentren-Probleme (Moleküle, Festkörper): Thomas-Fermi kann keine Bindung beschreiben.

Verbesserte Thomas-Fermi-Theorien: Verbesserung der potentiellen Energie mit lokalem Austausch

$$U\{n(\vec{r})\} = \frac{e^2}{2} \int d\vec{r} d\vec{r}' \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} - \frac{3e^2}{4\pi} (3\pi^2)^{1/3} \int d\vec{r} (n(\vec{r}))^{4/3}$$

kinetische Energie wie bei Thomas-Fermi: $T\{n\} \sim \int d\vec{r} n(\vec{r})^{5/3}$

Wesentlicher Fehler der Thomas-Fermi-Näherung:



Zu große Näherung für die kinetische Energie, da die Dichte in Wirklichkeit nicht langsam veränderlich ist. Die kinetische Energie ergibt einen sehr großen Beitrag zur Gesamtenergie, so dass grobe Näherungen hier sehr gefährlich sind.

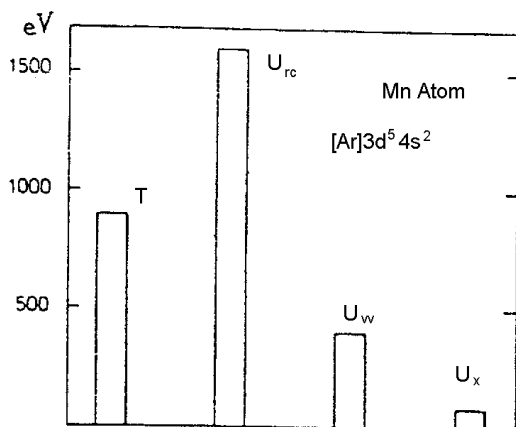


Fig. 7: Größe der verschiedenen Beiträge zur Gesamtenergie für das Mn-Atom

T = kin- Energie der Valenzelektronen $3d^5 4s^2$
 U_{vc} = Coulombwechselwirkung zwischen Valenzelektronen und dem At-Rumpf
 U_{vv} = Coulombwechselwirkungsenergie der Valenzelektronen
 U_x = Austauschenergie der Valenzelektronen
 (U_c) ist noch wesentlich kleiner

In der Dichtefunktionaltheorie wird die kinetische Energie im wesentlichen exakt behandelt, dagegen U_{xc} in einer Thomas-Fermi-artigen Näherung.

8.3 Kohn-Sham Gleichungen

Aufspaltung von $E\{n(\vec{r})\}$ nach Kohn und Sham:

$$E\{n(\vec{r})\} = T_s\{n(\vec{r})\} + \int d\vec{r} v(\vec{r})n(\vec{r}) + \frac{e^2}{2} \int d\vec{r} d\vec{r}' \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + E_{xc}\{n(\vec{r})\}$$

Definition $T_s\{n(\vec{r})\}$: Funktional der kinetischen Energie für nichtwechselwirkende Elektronen

$T_s\{n\} \neq T\{n\}$, aber gute Näherung für $T\{n\}$

$E_{xc}\{n(\vec{r})\}$: enthält Austauschkorrelationsenergie sowie Beiträge von der kinetischen Energie infolge Wechselwirkung

Variation: $\delta\{E\{n(\vec{r})\} - \underbrace{\mu[\int d\vec{r} n(\vec{r}) - N]}_{\text{Teilchenzahlerhaltung, } \mu=\text{chem. Potential}}\} = 0$

$$\frac{\delta T_s}{\delta n(\vec{r})} + v(\vec{r}) + \int d\vec{r}' \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} n(\vec{r}') + \frac{\delta E_{xc}}{\delta n(\vec{r})} = \mu$$

Bestimmung des Funktional $T_s\{n\}$: Elektronen ohne Wechselwirkung

$$E_s\{n\} = T_s\{n\} + \int d\vec{r} v(\vec{r})n(\vec{r})$$

$$\frac{\delta T_s\{n\}}{\delta n(\vec{r})} + v(\vec{r}) = \mu$$

Exakte Lösung bekannt: $\psi(\vec{x}_1 \dots \vec{x}_N) = \text{Slaterdeterminante } (\psi_i(\vec{r}))$

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \partial_{\vec{r}}^2 + v(\vec{r}) \right) \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r})$$

$$\Rightarrow n(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\vec{r})|^2 \quad \text{N-tiefste Zustände besetzt im Grundzustand}$$

$$T_s\{n\} = \sum_{i=1}^N -\frac{\hbar^2}{2m} \int d\vec{r} \psi_i^*(\vec{r}) \partial_{\vec{r}}^2 \psi_i(\vec{r}) \quad \text{Implizite Darstellung von } T_s \text{ als Funktional von } n$$

Vergleich mit dem allgemeinen Fall (mit Wechselwirkung):

a) $v_{eff}(\vec{r}, \{n\})$ kann als effektives, $n(\vec{r})$ -abhängiges Einteilchenpotential aufgefasst werden:

$$v_{eff}(\vec{r}) = v(\vec{r}) + \int d\vec{r}' \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} n(\vec{r}') + \frac{\delta E_{xc}}{\delta n(\vec{r})}$$

b) Gleiche implizite Darstellung für $T_s\{n(\vec{r})\}$ wählen:

$$T_s\{n\} = \sum_{i=1}^N -\frac{\hbar^2}{2m} \int d\vec{r} \psi_i^*(\vec{r}) \partial_{\vec{r}}^2 \psi_i(\vec{r}) \quad \text{mit } n(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\vec{r})|^2$$

nur gehorchen die $\psi_i(\vec{r})$ einer Schrödingergleichung mit effektiven Potential $v_{eff}\{n\}$ (statt $v(\vec{r})$ im wechselwirkungsfreien Fall)

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \partial_{\vec{r}}^2 + v(\vec{r}) + \int d\vec{r}' \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} n(\vec{r}') + \frac{\delta E_{xc}}{\delta n(\vec{r})} \right\} \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (\text{Kohn-Sham Gleichung})$$

Strengere Ableitung: Starte von dem Ansatz wie für wechselwirkungsfreie Elektronen

$$n(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\vec{r})|^2, \quad T_s\{n\} = \sum_{i=1}^N \int d\vec{r} \frac{\hbar^2}{2m} |\partial_{\vec{r}} \psi_i(\vec{r})|^2$$

und betrachte $E\{n(\vec{r})\} = E\{\psi_i(\vec{r})\}$ als Funktional der $\psi_i(\vec{r})$. Minimalisierung mit Nebenbedingung $(\psi_i, \psi_i) = 1$:

$$\delta_{\psi_i^*} \left\{ E\{\psi_i, \psi_i^*\} - \sum_{j=1}^N \varepsilon_j \left(\int d\vec{r} |\psi_j(\vec{r})|^2 - 1 \right) \right\} = 0$$

liefert die obigen Kohn-Sham Gleichungen für die $\psi_i(\vec{r})$.

Die Kohn-Sham Gleichungen ermöglichen eine exakte Beschreibung der Grundzustandsdichte $n_0(\vec{r})$ und -energie $E\{n_0\} = E_0$, obwohl sie die Struktur von Einteilchengleichungen haben. Alle Komplikationen des Vielteilchenproblems sind in dem Funktional $E_{xc}\{n(\vec{r})\}$ verborgen, was unbekannt ist und für das Näherungen eingeführt werden müssen. (s.u.)

Durch die Wiedereinführung von Wellenfunktionen ist es gelungen, $T_s\{n\}$ exakt zu behandeln (wesentlicher Fortschritt gegenüber Thomas-Fermi).

Die Einteilchenfunktionen ψ_i und Einteilchenenergie ε_i haben keine direkte physikalische Bedeutung; sie sind lediglich Hilfsgrößen zur Bestimmung von $n_0(\vec{r})$. Eine direkte Bedeutung haben sie nur, wenn der Grundzustand näherungsweise durch eine einzelne Slaterdeterminante

In der lokalen Dichtenäherung ersetzt man das Funktional $E_{xc}\{n(\vec{r})\}$ durch das einfachere Funktional $E_{xc}^{hom}\{n_0\}$ für das homogene Elektronengas der Dichte n_0 . Dann ist $\frac{\delta E_{xc}}{\delta n(\vec{r})}$ eine einfache Funktion von $n(\vec{r})$ und variiert im wesentlichen wie $v_{xc}(\vec{r}) \sim -(n(\vec{r}))^{1/3}$. Das effektive Potential

$$v_{eff}(\vec{r}) = v(\vec{r}) + \int d\vec{r}' \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} n(\vec{r}') + v_{xc}(\vec{r})$$

ist damit ein lokales Potential, das für alle Wellenfunktionen $\psi_i(\vec{r})$ gleich ist. Die Kohn-Sham Gleichungen lassen sich dann viel einfacher lösen als die Hartree-Fock Gleichungen, wo ein nichtlokales und Orbitalabhängiges Potential vorliegt.

8.4 Dichtefunktionaltheorie mit Spinpolarisation

Die Dichtefunktionaltheorie lässt sich so erweitern, dass man neben der Teilchendichte $n(\vec{r})$ auch noch die Magnetisierungsdichte $\vec{m}(\vec{r})$ als zweite grundlegende Variable einführt. Dies ist in allen Fällen von praktischer Bedeutung, in denen im Grundzustand eine Magnetisierung

vorliegt, z.B. bei den meisten Atomen, in Festkörpern bei den Ferro- und Antiferromagneten oder bei Anlegen eines äußeren Feldes $\vec{H}(\vec{r})$. Der Hamiltonoperator ist dann

$$H = T + U + \int d\vec{r} v(\vec{r}) \hat{n}(\vec{r}) - \mu_{\text{Bohr}} \int d\vec{r} \vec{H}(\vec{r}) \hat{\vec{m}}(\vec{r})$$

$$\text{mit } \hat{n}(\vec{r}) = \sum_i \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \text{ Teilchenzahloperator}$$

$$\hat{\vec{m}}(\vec{r}) = \sum_i \underbrace{\vec{\sigma}_i}_{\text{Vektor aus Pauli'Spinmatrizen}} \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \text{ Magnetismus}$$

(Diamagnetische Beiträge vom Vektorpotential $\vec{A}(\vec{r})$ sind vernachlässigbar).

Die symmetrische Form des Hamiltonoperators H in $\hat{n}(\vec{r})$ und $\hat{\vec{m}}(\vec{r})$ legt es nahe, sowohl $n(\vec{r})$ als auch die Magnetisierung $\vec{m}(\vec{r})$ als Variable einzuführen. Nach Levy ist dann

$$E\{n(\vec{r}), \vec{m}(\vec{r})\} = \text{Min}(\psi, H\psi) \text{ für alle } \psi \text{ mit}$$

$$n(\vec{r}) = \left(\psi, \sum_i \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \psi \right) \text{ und } \vec{m}(\vec{r}) = \left(\psi, \sum_i \vec{\sigma}_i \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \psi \right)$$

(sowie $(\psi, \psi) = 1$ und ψ antisymmetrisch)

Wie vorher folgen aus dieser Definition die Extremaleigenschaften:

$$E\{n(\vec{r}), \vec{m}(\vec{r})\} \geq E\{n_0(\vec{r}), \vec{m}_0(\vec{r})\} = E_0$$

In den meisten Fällen, z.B. bei einem homogenen System, bei Ferro- oder Antiferromagneten, ist die Richtung der Magnetisierung ortsunabhängig und z.B. durch ein äußeres Feld bestimmt. Dann genügt es die Komponente $m(\vec{r})$ in Feldrichtung zu betrachten, oder an Stelle von $n(\vec{r})$ und $m(\vec{r})$ die Dichte $n_+(\vec{r})$ und $n_-(\vec{r})$ der Elektronen mit Auf- und Ab-Spin.

$$n_{pm}(\vec{r}) = \left(\psi, \sum_i \left\{ \frac{1}{2} (1 \pm \sigma_z^i) \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \right\} \psi \right)$$

$$\Rightarrow E\{n_+(\vec{r}), n_-(\vec{r})\} \geq E\{n_+^0(\vec{r}), n_-^0(\vec{r})\} = E_0$$

Nach Kohn-Sham macht man für $n_{\pm}(\vec{r})$ den Ansatz:

$$n_+(\vec{r}) = \sum_m^{N_+} |\psi_{m+}(\vec{r})|^2, \quad n_-(\vec{r}) = \sum_m^{N_-} |\psi_{m-}(\vec{r})|^2$$

Die kinetische Energie

$$T_s\{n_+, n_-\} = \sum_m \frac{\hbar^2}{2m} \int d\vec{r} |\partial_{\vec{r}} \psi_{m+}(\vec{r})|^2 + \sum_m \frac{\hbar^2}{2m} \int d\vec{r} |\partial_{\vec{r}} \psi_{m-}(\vec{r})|^2 = T_s\{n_+\} + T_s\{n_-\}$$

ist additiv in Beiträgen für beide Richtungen, so dass die Kohn-Sham Gleichungen dann lauten:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \partial_{\vec{r}}^2 + v(\vec{r}) + \int d\vec{r}' \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} n(\vec{r}') + v_{xc}^{pm}(\vec{r}) \mp \mu_B H(\vec{r}) \right\} \psi_{m\pm}(\vec{r}) = \epsilon_{\pm} \psi_{m\pm}(\vec{r})$$

$$\text{mit } v_{xc}^{\pm}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}\{n_+, n_-\}}{\delta n_{pm}(\vec{r})}$$

Spinabhängige Austausch-Korrelations-Potential (Ursache der spontanen Magnetisierung).

8.5 Lokale Dichtenäherung

Ein zentrales Problem in der Dichtefunktionaltheorie ist die Berechnung der Austausch-Korrelationsenergie $E_{xc}\{n(\vec{r})\}$, da alle Vielteilcheneigenschaften hier verborgen sind. Eine wirkliche Theorie zur Berechnung von $E_{xc}\{n(\vec{r})\}$ für realistische Systeme existiert nicht. Es gibt lediglich Näherungen für $E_{xc}\{n\}$ für das homogene Elektronengas, für das E_{xc} eine reine Funktion der konstanten Gasdichte n_0 ist.

$$E_{xc}^{hom} = V n_0 \varepsilon_{xc}^{hom}(n_0)$$

Alle Näherungen für E_{xc} lehnen sich daher an die Ergebnisse des homogenen Elektronengases an. Die übliche Näherung ist die lokale Dichtenäherung, bei der die xc -Energie für inhomogene Systeme durch die lokale Formel $\varepsilon_{xc}^{hom}(n(\vec{r}))$ mit ortsabhängigen $n(\vec{r})$ approximiert wird.

$$E_{xc}^{inhom} \cong \int_V d\vec{r} n(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{hom}(n(\vec{r}))$$

Damit wird das in den Kohn-Sham Gleichungen eingehende Austausch-Korrelations Potential eine einfache Funktion der lokalen Dichte.

$$v_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}}{\delta n(\vec{r})} = \frac{d}{dn} \left\{ n(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{hom}(n(\vec{r})) \right\}$$

Da das effektive Potential darüber hinaus ein lokales Potential ist, ist die Lösung der Kohn-Sham Gleichungen viel einfacher als die Lösung der Hartree-Fock Gleichungen, wo ein nicht-lokales Potential vorliegt.

einfachste Näherung (nur Austausch, "Hartree-Fock-Slater")

$$E_x\{n(\vec{r})\} = -\frac{3e^2}{4\pi} (3\pi^2)^{1/3} \int d\vec{r} (n(\vec{r}))^{4/3} = \int d\vec{r} n(\vec{r}) \epsilon_x(n(\vec{r}))$$

$$v_x(\vec{r}) = -e^2 \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} (n(\vec{r}))^{1/3}$$

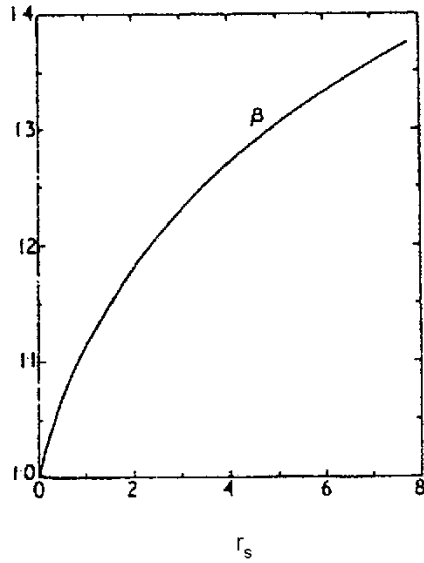
x- α Potential: Verbesserung von v_x mit empirischen Parameter α

$$v_{x-\alpha}(\vec{r}) = \alpha \frac{3}{2} v_x(\vec{r}) \quad \alpha \text{ an atomare HF-Rechnungen anpassen}$$

$$\alpha = 1 : \text{ "Slater-Austausch"; } \alpha = \frac{2}{3} : \text{ "Kohn-Sham Austausch"}$$

Hedin-Linquist:

$$v_{xc}(\vec{r}) = \beta(n(\vec{r})) v_x(n(\vec{r}))$$



$\beta(r_s)$ nach Hedin-Linquist

$$\left(\frac{4\pi}{3} a_b^3 r_s^3 = n, \quad r_s = \frac{1}{a_B} \left(\frac{3}{4\pi n} \right)^{1/3} \right)$$

D.M. Ceperley P.R. B18, 3126 (1978)

D.M. Ceperley et al. P.R.L. 45, 566 (1980)

exakte Resultate: Monte Carlo Rechnungen von Ceperly (Jellium)

$\varepsilon_c(r_s)[mRy]$ in verschiedenen Näherungen ($\varepsilon_{xc} = \varepsilon_x + \varepsilon_c$)

r_s	1	2	3	4	5	6
RPA	157,6	123,6	105,5	93,6	95,0	78,2
SSTL	124	92	75	64	56	50
VS	130	98	81	70	62	-
Ceperly	122	87,4	72,2	62,4	55	49,8

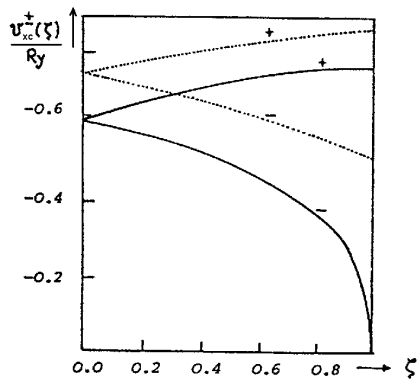
Mit Spinpolarisation (Lokale Spindichte Näherung "LSD")

reiner Austausch

$$\varepsilon_x(r_s, \xi) = \varepsilon_x^P(r_s) + [\varepsilon_x^F(r_s) - \varepsilon_x^P(r_s)]f(\xi)$$

$$P = \text{para}, \quad F = \text{ferro} \quad \varepsilon_x^P = -\frac{3}{2\pi\alpha r_s} = \frac{\varepsilon_x^F}{2^{1/3}} \quad \alpha = \left(\frac{4}{9\pi} \right)^{1/3}$$

$$f(\xi) = \frac{(1+\xi)^{4/3} + (1-\xi)^{4/3} - 2}{2(2^{1/3} - 1)}, \quad \xi = \frac{n^\uparrow - n^\downarrow}{n^\uparrow + n^\downarrow}, \quad \text{Polarisation}$$



Hartree-Fock Näherung überschätzt Magnetisierung erheblich!

Spinabhängiges Austauschpotential

$v_{xc}^\pm(r_s, \xi)$ als Funktion von ξ für $r_s = 2$

Barth-Hedin (RPA)

$$\varepsilon_{xc}(r_s, \xi) = \varepsilon_{RPA}^P(r_s) + (\varepsilon_{RPA}^F(r_s) - \varepsilon_{RPA}^P(r_s)) \underbrace{f_x(\xi)}_{\text{gleiche } \xi\text{-Abhängigkeit wie bei HF}}$$

Ceperley: exakte Ergebnisse nur für vollständige Polarisation $\varepsilon_{xc}(r_s, 1)$

Die lokale Dichtenäherung ist eine Thomas-Fermi-artige Näherung. Jedoch wird im Gegensatz zur Thomas-Fermi Theorie nur die Austauschkorrelationsenergie approximiert, nicht dagegen die viel größere kinetische Energie, die in den Kohn-Sham Gleichungen im wesentlichen exakt behandelt wird.

Die lokale Dichtenäherung liefert sehr gute Ergebnisse. Dies liegt jedoch nicht daran, dass die Dichte, wie bei Thomas-Fermi angenommen, langsam veränderlich wäre. Gradientenentwicklungen, die diesen Gesichtspunkt verfolgen, führen durchweg zu schlechteren Ergebnissen, als die lokale Dichtenäherung selbst.

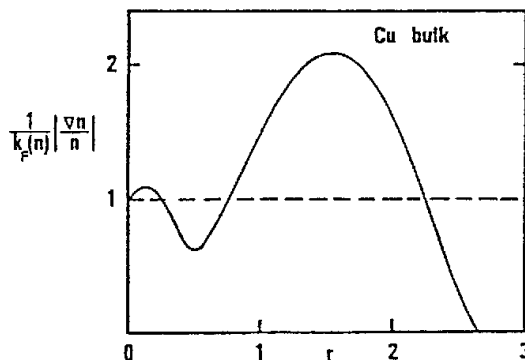
Gradienten Entwicklungen: Annahme $n(\vec{r})$ langsam veränderlich

$$E_{xc}\{n\} = \int d\vec{r} n(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(n(\vec{r})) + \int d\vec{r} B_{xc}(n(\vec{r})) \left(\vec{\nabla} n(\vec{r}) \right)^2 + \dots$$

Gradientenentwicklung sollte gut sein, falls

$$\left| \frac{1}{k_F(n(\vec{r}))} \frac{\nabla n(\vec{r})}{n(\vec{r})} \right| \ll 1$$

Dies ist in realistischen Fällen meist nicht der Fall.



Teil III

Transport-Theorie

In diesem Teil der Vorlesung werden wir den Response der Ladungsträger in einem Metall oder Halbleiter auf äußere Felder behandeln, z.B. elektrische und magnetische Felder und/oder Temperaturgradienten. Im allgemeinen werden wir nur homogene und stationäre Felder behandeln, da dies beim Ladungstransport der wichtigste Fall ist und die Theorie sonst zu kompliziert wäre. Durch die äußeren Felder werden die Elektronen beschleunigt. Sie verlieren aber immer wieder ihre zusätzliche Energie und ihren zusätzlichen Impuls durch Streuung, so dass sich im Mittel ein stationärer Strom bildet, der proportional zum äußeren Feld ist.

Zwei wichtige Streueffekte sind zu unterscheiden:

1) Fremdatome und Gitterdefekte: Jede Abweichung von der idealen Kristallperiodizität bewirkt ein Störpotential $\Delta V(\vec{r})$, an dem die Blochelektronen streuen. Beispiel: Fremdatome (substitutionell oder interstitiell), Leerstellen, Eigenzwischengitteratome, Versetzungen, Stapelfehler, Oberflächen, usw. Typisch für diese Art von Streuung ist, dass sich die Energie des Blochelektrons bei der Streuung nicht ändert (elastische Streuung).

2) Phononen: Die Anregung von Phononen führt zu einer inelastischen Streuung, die vor allem bei höheren Temperaturen dominiert. Auf diese Weise wird Energie vom Elektronensystem auf das Gittersystem übertragen. Der Phononewiderstand ist bei Raumtemperatur i.a. wesentlich größer als der Restwiderstand, der bei $T = 0$ i.a. überwiegt.

Nach diesen Effekten spielt noch die Elektron-Elektron Streuung eine gewisse Rolle, aber nur bei sehr perfekten Kristallen und tiefen Temperaturen.

Kapitel 9

Boltzmann-Gleichung

9.1 Elektronen im elektrischen und magnetischen Feld

9.1.1 Klassische Teilchen im homogenen elektrischen und magnetischen Feld

<u>elektrisches Feld:</u>	$H = \frac{\vec{p}^2}{2m} - e\vec{E}\vec{r} \quad , \quad e < 0$ $\dot{\vec{r}} = \frac{\partial H}{\partial \vec{p}} = \frac{\vec{p}}{m} \quad , \quad \dot{\vec{p}} = m\ddot{\vec{r}} = -\frac{\partial H}{\partial \vec{r}} = e\vec{E}$ $\vec{r}(t) = \vec{r}(0) + \dot{\vec{r}}(0)t + \frac{e}{2m}\vec{E}t^2$ konstante Beschleunigung im elektrischen Feld
<u>magnetisches Feld:</u> Vektorpotential $\vec{A}$:	$\vec{B} = (0, 0, B_z)$ $\vec{B} = \partial_{\vec{r}} \times \vec{A}$ z.B. $\vec{A} = -\frac{1}{2}\vec{r} \times \vec{B} = \frac{1}{2}\{-yB_z, xB_z, 0\}$ $\partial_{\vec{r}} \cdot \vec{A} = 0$
Hamiltonfunktion	$H(\vec{p}, \vec{r}) = \frac{1}{2m} \left(\vec{p} - \frac{e}{c}\vec{A} \right)^2, \quad \vec{p} = \text{kanonischer Impuls}$ $\dot{\vec{r}} = \frac{\partial H}{\partial \vec{p}} = \frac{1}{m} \left(\vec{p} - \frac{e}{c}\vec{A} \right) = \frac{1}{m}\vec{P}, \quad \vec{P} = \text{mechanischer Impuls}$ $\dot{\vec{p}} = -\frac{\partial H}{\partial \vec{r}} = -\partial_{\vec{r}} \frac{1}{2m} \left((p_x - \frac{e}{c}yB_z)^2 + (p_y - \frac{e}{c}xB_z)^2 + p_z^2 \right)$ $\dot{\vec{p}} = \frac{e}{2mc} \{ (p_y - \frac{e}{c}xB_z) B_z, - (p_x - \frac{e}{c}yB_z) B_z, 0 \}$ $\dot{\vec{p}} = \frac{e}{2mc}\vec{P} \times \vec{B} = \frac{e}{2c}\dot{\vec{r}} \times \vec{B}$ $m\ddot{\vec{r}} = \vec{P} = \dot{\vec{p}} - \frac{e}{c}\vec{A} = \dot{\vec{p}} + \frac{e}{2c}(\dot{\vec{r}} \times \vec{B}) = \frac{e}{c}\dot{\vec{r}} \times \vec{B} \quad (\text{Lorentzkraft})$

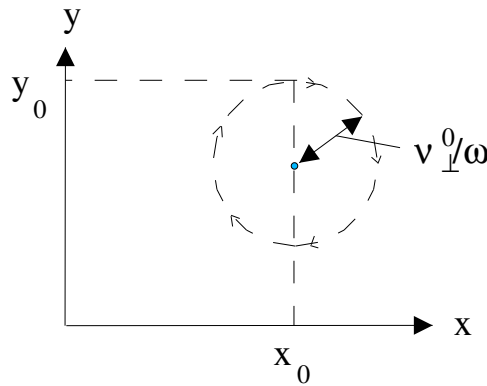
Koordinaten:

$$\left. \begin{aligned} m\ddot{x} &= +\frac{e}{c}\dot{y}B_z \\ m\ddot{y} &= -\frac{e}{c}\dot{x}B_z \\ m\ddot{z} &= 0 \end{aligned} \right\} \begin{aligned} \dot{x}(t) &= v_{\perp}^0 \cos \omega t \\ \dot{y}(t) &= -v_{\perp}^0 \sin \omega t \\ \dot{z}(t) &= v_{\parallel}^0 \end{aligned} \quad , \quad \omega = \frac{eB_z}{mc} \quad (\text{Zyklotronfrequenz})$$

Die Lösung

$$\begin{aligned}x(t) &= x^0 + \frac{v_{\perp}^0}{\omega} \sin \omega t \\y(t) &= y^0 - \frac{v_{\perp}^0}{\omega} (\cos \omega t - 1) \\z(t) &= z^0 + \frac{v_{\parallel}^0}{t}\end{aligned}$$

beschreibt die Spiralbahnen in Richtung des Magnetfeldes mit der Zyklotronfrequenz $\omega = \frac{eB_z}{mc}$. Da $\ddot{\vec{r}} \perp \dot{\vec{r}}$, bleibt die Energie des Teilchens ungeändert: $\frac{m}{2} (v_{\perp}^0{}^2 + v_{\parallel}^0{}^2)$



9.1.2 Blochelektronen im homogenen Feld

Wir betrachten einen Blochzustand $\psi_{\vec{k}_0\nu_0}(\vec{r})$ als Eigenfunktion von

$$H_0\psi_{\vec{k}_0\nu_0} = \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\partial_{\vec{r}}^2 + V(\vec{r})\right)\psi_{\vec{k}_0\nu_0} = E_{\nu_0}(\vec{k}_0)\psi_{\vec{k}_0\nu_0}(\vec{r})$$

Nun schalten wir z.Z. $t = 0$ ein örtlich und zeitlich konstantes elektrisches Feld $\vec{E}$ und ein ebensolches Magnetfeld $\vec{B}$ ein. Sind beide Felder klein, so kann man Interbandübergänge vernachlässigen. Wie unten gezeigt wird, ist dann der Zustand $\psi(t)$ zur Zeit $t > 0$ auch ein Blochzustand zum gleichen Band ν_0

$$\psi(t) \sim \psi_{\vec{k}(t)\nu_0}(\vec{r})$$

aber zu einem zeitabhängigen $\vec{k}$ -Vektor $\vec{k}(t)$, der der semiklassischen Bewegungsgleichung

$$\hbar\dot{\vec{k}} = e\vec{E} + \frac{e}{c}\vec{v}_{\vec{k}\nu_0} \times \vec{B}$$

gehört, wobei $\vec{v}_{\vec{k}\nu_0} = \frac{1}{\hbar}\frac{\partial E_{\nu_0}}{\partial \vec{k}}$ die Gruppengeschwindigkeit ist. Man wird daher erwarten, dass dieser Zusammenhang auch noch für örtlich langsam veränderliche Felder $\vec{E}(\vec{r})$ und $\vec{B}(\vec{r})$ gilt.

elektrisches Feld $\vec{E}$:

$$\psi(t) = e^{-\frac{i}{\hbar} H t} \psi_{\vec{k}_0 \nu_0}(\vec{r}) \quad \text{mit} \quad H = \frac{\vec{p}^2}{2m} + V(\vec{r}) - e\vec{E}\vec{r}, \quad V(\vec{r}) = V(\vec{r} + \vec{R}^m)$$

Translationsoperator $T_{\vec{R}^m}$:

$$T_{\vec{R}^m} \psi_{\vec{k}_0 \nu_0}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\vec{R}^m} \psi_{\vec{k}_0 \nu_0}(\vec{r}) \quad \text{da} \quad \psi_{\vec{k}_0 \nu_0}(\vec{r}) \quad \text{Blochzustand ist}$$

Prüfung, ob $\psi(t)$ auch Blochzustand ist: Bilde $T_{\vec{R}^m} \psi(t)$

$$T_{\vec{R}^m} e^{-\frac{i}{\hbar} (H - e\vec{E}\vec{R}^m) t} T_{\vec{R}^m},$$

$$\text{da} \quad T_{\vec{R}^m} H_0 = H_0 T_{\vec{R}^m} \quad \text{und} \quad T_{\vec{R}^m} e\vec{E}\vec{r} = e\vec{E}(\vec{r} + \vec{R}^m) T_{\vec{R}^m}$$

$$\text{bzw.} \quad T_{\vec{R}^m} H = (H - e\vec{E}\vec{R}^m) T_{\vec{R}^m}, \quad T_{\vec{R}^m} \{H\}^n = \{H - e\vec{E}\vec{R}^m\}^n T_{\vec{R}^m}, \dots$$

Also gilt:

$$T_{\vec{R}^m} \psi(t) = e^{\frac{i}{\hbar} e\vec{E}\vec{R}^m t} e^{-\frac{i}{\hbar} H t} \underbrace{T_{\vec{R}^m} \psi_{\vec{k}_0 \nu_0}(\vec{r})}_{e^{i\vec{k}_0 \vec{R}^m} \psi_{\vec{k}_0 \nu_0}(\vec{r})}$$

Aus dem Blochzustand $\psi_{\vec{k}_0 \nu_0}$ entwickelt sich ein Blochzustand mit Blochvektor $\vec{k}(t) = \vec{k}_0 + e\vec{E}t/\hbar$, der i.a. eine Linearkombination von Blochzuständen $\vec{k}(t)$ aus verschiedenen Bändern ν ist:

$$\psi(t) = \sum_{\nu} c_{\nu}(t) \psi_{\vec{k}(t), \nu}(\vec{r})$$

Falls das Feld $\vec{E}$ hinreichend schwach ist, kann man Interbandübergänge vernachlässigen, so dass der Bandindex ν_0 erhalten bleibt: $\psi(t) \sim \psi_{\vec{k}(t), \nu_0}(\vec{r})$.

Magnetfeld:

$$\begin{aligned} H &= \frac{1}{2m} \left(\vec{p} - \frac{e}{c} \vec{A} \right)^2 + V(\vec{r}) - e\vec{E}\vec{r} \\ &= \frac{1}{2m} \vec{P}^2 + V(\vec{r}) - e\vec{E}\vec{r}, \quad \vec{A} = -\frac{1}{2} (\vec{r} \times \vec{B}) \end{aligned}$$

Das Verhalten von Blochelektronen im Magnetfeld ist äußerst kompliziert und kann hier nur im Rahmen des Äquivalenzhamiltonoperators diskutiert werden. In Analogie zum magnetfeldfreien Fall ist der Äquivalenzhamiltonoperator für das Band ν für kleine Magnetfelder $\vec{B}$ gegeben durch:

$$H_{\text{Äquiv}} \cong E_{\nu}(\vec{P}/\hbar) - e\vec{E}\vec{r} \quad \text{mit} \quad \vec{P} = \vec{p} - \frac{e}{c} \vec{A}$$

Im Heisenbergbild erhält man für die Operatoren $\vec{r}(t)$ und $\vec{P}(t)$ die folgenden Bewegungsgleichungen

$$\begin{aligned}\dot{\vec{r}} &= \frac{i}{\hbar} \left[E_\nu(\vec{P}/\hbar), \vec{r} \right] = \frac{\partial E_\nu(\vec{P}/\hbar)}{\partial \vec{P}} \\ \dot{\vec{P}} &= \frac{i}{\hbar} \left[E_\nu(\vec{P}/\hbar), \vec{P} \right] - \left[e\vec{E}\vec{r}, \vec{P} \right] = \frac{i}{\hbar} \underbrace{\left[E_\nu(\vec{P}/\hbar), \vec{P} \right]}_{\neq 0} + e\vec{E}\end{aligned}$$

Bei der Berechnung des Kommutator $\left[E_\nu(\vec{P}/\hbar), \vec{P} \right]$ ist Vorsicht geboten, da $\vec{P}$ nicht mit sich selber vertauscht. Es gilt:

$$\left[E_\nu(\vec{P}/\hbar), \vec{P} \right] = -\frac{\hbar e}{i} \frac{\partial E_\nu}{\partial \vec{P}} \times \vec{B}$$

Beweis:

$$[P_i, P_j] = \left[p_i - \frac{e}{c} A_i, p_j - \frac{e}{c} A_j \right] = -\frac{\hbar e}{i} \frac{e}{c} \left(\frac{\partial A_j}{\partial x_i} - \frac{\partial A_i}{\partial x_j} \right)$$

Mit Hilfe des total antisymmetrischen Tensors ε_{ijk}

$$\varepsilon_{ijk} = -\varepsilon_{jik} = -\varepsilon_{kji} = -\varepsilon_{ikj} = \begin{cases} 1 & i=1, j=2, k=3 \text{ und zyklisch} \\ 0 & \text{wenn 2 oder mehr Indizes gleich sind} \\ -1 & \text{sonst} \end{cases}$$

gilt:

$$\begin{aligned}\vec{A} &= -\frac{1}{2} \vec{r} \times \vec{B} \Rightarrow A_i = -\frac{1}{2} \sum_{kl} \varepsilon_{ikl} r_k B_l \\ [P_i, P_j] &= -\frac{\hbar e}{i} \frac{e}{c} \sum_l \varepsilon_{ijl} B_l \\ [P_i^n, P_j] &= -n P_i^{n-1} \frac{\hbar e}{i} \frac{e}{c} \sum_l \varepsilon_{ijl} B_l \\ \left[E_\nu(\vec{P}/\hbar), \vec{P}_j \right] &= -\sum_{il} \frac{\partial E_\nu}{\partial P_i} \frac{\hbar e}{i} \frac{e}{c} \varepsilon_{ijl} B_l = \frac{\hbar e}{i} \frac{e}{c} \left(\frac{\partial E_\nu}{\partial \vec{P}} \times \vec{B} \right)_j\end{aligned}$$

Für die Operatoren $\vec{r}(t)$ und $\vec{P}(t)$ erhält man also für die folgenden Bewegungsgleichungen:

$$\dot{\vec{r}} = \frac{\partial_\nu(\vec{P}/\hbar)}{\partial \vec{P}} \quad , \quad \dot{\vec{P}} = e\vec{E} + \frac{e}{c} \frac{\partial E_\nu}{\partial \vec{P}} \times \vec{B}$$

Diese sind das Analogon zu den klassischen Bewegungsgleichungen

$$\dot{\vec{r}} = \frac{\vec{P}}{m} \quad , \quad \dot{\vec{P}} = e\vec{E} + \frac{e}{c} \dot{\vec{r}} \times \vec{B}$$

für $\vec{r}(t)$ und dem mechanischen Impuls $\vec{P}(t) = \vec{p} + \frac{e}{c} \vec{A}$. Bildet man Erwartungswerte der obigen Operatorgleichungen mit einer Blochwelle $\psi_{\vec{k}\nu}$, so muss man $\vec{P}$ durch $\hbar\vec{k}$ ersetzen.

$$\langle \dot{\vec{r}} \rangle_{\vec{k}\nu} = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E_\nu(\vec{k})}{\partial \vec{k}} = \vec{v}_{\vec{k}\nu} \quad , \quad \hbar \dot{\vec{k}} = e\vec{E} + \frac{e}{c} \vec{v}_{\vec{k}\nu} \times \vec{B}$$

9.2 Ableitung der Boltzmann-Gleichung

Im folgenden betrachten wir zunächst klassische Teilchen, die wir durch eine Dichteverteilung $f(\vec{r}, \vec{v}, t)$ im Orts- und Geschwindigkeitsraum beschreiben.

$f(\vec{r}, \vec{v}, t) d\vec{r} d\vec{v}$ = Zahl der Teilchen in $(\vec{r}, d\vec{r})$ mit Geschwindigkeiten im Volumenelement $(v, d\vec{v})$ zur Zeit t .

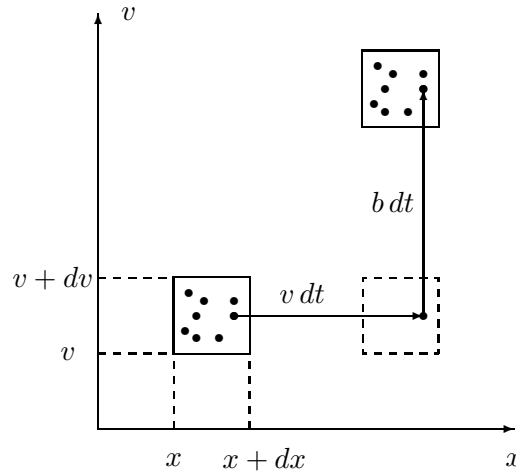
Aus dieser Verteilung kann man folgende einfachere Größen berechnen:

Teilchendichte	$n(\vec{r}, t) = \int d\vec{v} f(\vec{r}, \vec{v}, t)$, Teilchenzahl $N = \int d\vec{r} d\vec{v} f(\vec{r}, \vec{v}, t)$
Stromdichte	$\vec{j}(\vec{r}, t) = \int d\vec{v} \vec{v} f(\vec{r}, \vec{v}, t)$, Gesamtstrom $\vec{J} = \int d\vec{r} \vec{j}(\vec{r}, t)$
Energiedichte	$\varepsilon(\vec{r}, t) = \int d\vec{v} \frac{m}{2} \vec{v}^2 f(\vec{r}, \vec{v}, t)$ (nur kin. Energie)
Energiestromdichte	$\vec{j}_\varepsilon(\vec{r}, t) = \int d\vec{v} \vec{v} \frac{m}{2} \vec{v}^2 f(\vec{r}, \vec{v}, t)$

Die Dichteverteilung $f(\vec{r}, \vec{v}, t)$ ändert sich mit der Zeit infolge zweier verschiedener Effekte, durch Driftbewegung, d.h. gleichförmige Bewegung oder Beschleunigung im äußeren Feld, oder durch Stöße.

Driftbewegung: Ein Elektron am Ort $\vec{r}$ mit Geschwindigkeit $\vec{v}$ zur Zeit t ist zur Zeit $t + dt$ am Ort $\vec{r} + \vec{v}dt$ und hat die Geschwindigkeit $\vec{v} + \vec{b}dt$, wobei $\vec{b}(\vec{r}, t)$ die Beschleunigung ist, die durch eine äußere Kraft $\vec{F}(\vec{r}, t) = m\vec{b}(\vec{r}, t)$ verursacht wird. Da alle Teilchen im Volumenelement $d\vec{r}d\vec{v}$ die gleiche Geschwindigkeit $\vec{v}$ haben und die gleiche Beschleunigung $\vec{b}$ erfahren, ist die Dichte $f(\vec{r}, \vec{v}, t)$ im bewegten System zeitlich konstant:

$$f(\vec{r} + \vec{v}dt, \vec{v} + \vec{b}dt, t + dt) = f(\vec{r}, \vec{v}, t) \quad \text{bzw.} \quad \frac{df}{dt} = \frac{\partial f}{\partial t} + \underbrace{\vec{v} \frac{\partial f}{\partial \vec{r}} + \vec{b} \frac{\partial f}{\partial \vec{v}}}_{-\frac{\partial f}{\partial t} \Big|_{\text{Drift}}} = 0$$



Änderung durch Stöße: Die Dichteverteilung $f(\vec{r}, \vec{v}, t)$ kann auch durch Stöße, z.B. an festen oder beweglichen Streuzentren, geändert werden. Dabei nehmen wir an, dass der Abstand der Streuzentren sehr viel größer als deren Durchmesser ist, so dass man die Streuzentren als Punktförmig annehmen kann. Bei einem Stoß ändert sich dann die Geschwindigkeit $\vec{v}$

abrupt auf den Wert $\vec{v}'$, ohne dass der Ort $\vec{r}$ sich ändert. Es ist $\sum(\vec{v}', \vec{v}) d\vec{v}'$ die sekundliche Übergangswahrscheinlichkeit für die Geschwindigkeitsänderung von $\vec{v}$ in das Volumenelement $(\vec{v}', d\vec{v}')$. Die Änderung von $f(\vec{r}, \vec{v}, t)$ durch Stöße ist dann gegeben durch:

$$\left. \frac{\partial f}{\partial t} \right|_{\text{Stöße}} = -f(\vec{r}, \vec{v}, t) \int d\vec{v}' \sum(\vec{v}, \vec{v}') f(\vec{r}, \vec{v}', t)$$

Der erste Term beschreibt den Verlust von Teilchen in $d\vec{r}d\vec{v}$ durch Streuung mit allen möglichen Endgeschwindigkeiten $\vec{v}'$ ("Hinausstreuung"), der zweite Term den Gewinn von Teilchen in $d\vec{r}d\vec{v}$, dadurch dass andere Teilchen nach dem Stoß die Geschwindigkeit $\vec{v}$ annehmen ("Hereinstreuung"). Addieren wir beide Änderungsmechanismen:

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \left. \frac{\partial f}{\partial t} \right|_{\text{Drift}} + \left. \frac{\partial f}{\partial t} \right|_{\text{Stöße}}$$

so erhalten wir die Boltzmann-Gleichung für die Verteilungsfunktion $f(\vec{r}, \vec{v}, t)$:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \vec{v} \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{r}} + \vec{b} \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{v}} = \int d\vec{v}' \left\{ \sum(\vec{v}, \vec{v}') f(\vec{r}, \vec{v}', t) - \sum(\vec{v}', \vec{v}) f(\vec{r}, \vec{v}, t) \right\}$$

Für große Zeiten wird man erwarten, dass das System in das thermische Gleichgewicht übergeht. Daher muss die Gleichgewichtsverteilung

$$f_0(\vec{r}, \vec{v}, t) = f_0(\vec{v}_0) \sim e^{-\varepsilon(\vec{v})/\kappa T}, \quad \varepsilon(\vec{v}) = \frac{m}{2} \vec{v}^2$$

eine Lösung dieser Gleichung sein, d.h. es muss gelten

$$0 = \int d\vec{v}' \left\{ \sum(\vec{v}', \vec{v}) e^{-\varepsilon(\vec{v})/\kappa T} - \sum(\vec{v}, \vec{v}') e^{-\varepsilon(\vec{v}')/\kappa T} \right\}$$

da im Gleichgewicht $\vec{b} = 0$ sein muss. Dies wird garantiert durch das Prinzip des detaillierten Gleichgewichts, das den direkten Stoß mit dem umgekehrten Prozess verknüpft.

$$\sum(\vec{v}, \vec{v}') = \sum(\vec{v}', \vec{v}) e^{-(\varepsilon(\vec{v}) - \varepsilon(\vec{v}'))/\kappa T}$$

Diese Bedingung, die die Gewinn- und Verlustprozesse bei der Streuung verknüpft, kann man bei einer mikroskopischen Berechnung der Übergangswahrscheinlichkeiten $\sum(\vec{v}, \vec{v}')$ ableiten.

Bei einer Streuung an festen Streuzentren kann sich die Energie der Teilchen nicht ändern:

$$\sum_{\text{elast}}(\vec{v}, \vec{v}') \sim \delta(\varepsilon(\vec{v}) - \varepsilon(\vec{v}'))$$

Wegen des detaillierten Gleichgewichts hat dies zur Folge, dass die Übergangswahrscheinlichkeit symmetrisch in $\vec{v}$ und $\vec{v}'$ ist.

$$\sum_{\text{elast}}(\vec{v}, \vec{v}') = \sum_{\text{elast}}(\vec{v}', \vec{v})$$

Blochelektronen: Die Geschwindigkeit $\vec{v}$ müssen wir ersetzen durch die Gruppengeschwindigkeit $\vec{v}_{k\nu}$ bzw. durch die beiden Quantenzahlen Blochvektor $\vec{k}$ und Bandindex ν . Die Verteilung der Blochelektronen wird beschrieben durch

$$2 \frac{1}{(2\pi)^3} f_{\nu}(\vec{r}, \vec{v}, t) d\vec{r} d\vec{k} = \text{Zahl der Elektronen in } (\vec{r}, d\vec{r}) \text{ und } (\vec{k}, d\vec{k}) \text{ im Band } \nu.$$

Hierbei wurde der Vorfaktor $\frac{1}{4\pi^3}$ so gewählt, dass im thermischen Gleichgewicht $f_\nu(\vec{r}, \vec{v}, t)$ in die Fermiverteilung $f_0(\varepsilon_{\vec{k}\nu})$ übergeht:

$$\text{Dichte: } \rho_0 = \frac{2}{V} \sum_{\vec{k}\nu} f_0(\varepsilon_{\vec{k}\nu}) = \frac{2}{V} \sum_{\nu} \frac{V}{(2\pi)^3} \int_{B.Z.} d\vec{k} f_0(\varepsilon_{\vec{k}\nu}) = \frac{1}{4\pi^3} \sum_{\nu} \int_{B.Z.} d\vec{k} f_0(\varepsilon_{\vec{k}\nu})$$

Wegen der Unschärferelation $\Delta r \Delta k \approx 1$ können wir den Ort $\vec{r}$ und den $\vec{k}$ -Vektor nicht gleichzeitig scharf bestimmen, so dass streng genommen eine Verteilung $f_\nu(\vec{r}, \vec{k}, t)$ in der Quantentheorie keinen Sinn macht. Wir müssen daher $f_\nu(\vec{r}, \vec{k}, t)$ als eine Art Mittelwert verstehen, wobei über räumliche Gebiete Δr und über Impulsgebiete Δk gemittelt wurde. Offenbar muss $\Delta k \ll \Lambda$, der freien Weglänge zwischen den Stößen sein, und $k_F \sim \frac{2\pi}{a}$, damit die Boltzmann-Gleichung sinnvoll ist. Daraus ergibt sich, dass die freie Weglänge $\Lambda \gg a$, bzw. $1 \ll \Delta r \Delta k \ll \frac{\Lambda}{a}$ der Gitterkonstanten sein muss.

Die Bewegungsgleichung des Blochvektors $\vec{k}$ wurde im vorherigen Kapitel behandelt:

$$\hbar \dot{\vec{k}} = m \vec{b}_{\vec{k}\nu} = e \vec{E} + \frac{e}{c} \vec{v}_{\vec{k}\nu} \times \vec{B}$$

Damit erhält man für den Driftterm

$$\left. \frac{\partial f}{\partial t} \right|_{\text{Drift}} = -\vec{v}_{\vec{k}\nu} \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{r}} - \frac{1}{\hbar} \left(e \vec{E} + \frac{e}{c} \vec{v}_{\vec{k}\nu} \times \vec{B} \right) \cdot \frac{\partial f_\nu}{\partial \vec{k}}$$

Beim Stoßterm müssen wir die Fermistatistik berücksichtigen, da eine Streuung vom Zustand $\vec{k}'\nu'$ in den Zustand $\vec{k}\nu$ (und umgekehrt) nur stattfinden kann, wenn dieser nicht besetzt ist. Dies ergibt zusätzliche Faktoren $(1 - f_\nu(\vec{r}, \vec{k}, t))$ bzw. $(1 - f_\nu(\vec{r}, \vec{k}', t))$ im Stoßterm. Ferner müssen wir im Stoßterm über alle Bänder ν' summieren. Die Boltzmann-Gleichung für Blochelektronen lautet damit

$$\begin{aligned} & \left\{ \frac{\partial}{\partial t} + \vec{v}_{\vec{k}\nu} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{r}} + \frac{1}{\hbar} \left(e \vec{E} + \frac{e}{c} \vec{v}_{\vec{k}\nu} \times \vec{B} \right) \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{k}} \right\} f_\nu(\vec{r}, \vec{k}, t) \\ &= \sum_{\nu'} \int_{BZ} d\vec{k}' \left\{ \sum (\vec{k}\nu, \vec{k}'\nu') (1 - f_\nu(\vec{r}, \vec{k}, t)) f_{\nu'}(\vec{r}, \vec{k}', t) - \sum (\vec{k}'\nu', \vec{k}\nu) (1 - f_{\nu'}(\vec{k}')) f_\nu(\vec{r}, \vec{k}, t) \right\} \end{aligned}$$

Im Gleichgewicht muss $f_\nu(\vec{r}, \vec{k}, t)$ in die Fermiverteilung

$$f_0(\varepsilon_{\vec{k}\nu}) = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_{\vec{k}\nu} - \mu)} + 1}$$

übergehen. Deswegen besagt das Prinzip des detaillierten Gleichgewichts, dass die Übergangswahrscheinlichkeiten die folgende Symmetrierelation erfüllen müssen

$$\sum (\vec{k}\nu, \vec{k}'\nu') (1 - f_0(\varepsilon_{\vec{k}\nu})) f_0(\varepsilon_{\vec{k}'\nu'}) = \sum (\vec{k}'\nu', \vec{k}\nu) (1 - f_0(\varepsilon_{\vec{k}'\nu'})) f_0(\varepsilon_{\vec{k}\nu})$$

In vielen Fällen wird der Ladungsträgertransport im wesentlichen durch ein einziges Band getragen. Dann kann man den Bandindex ν weglassen. Die Boltzmann-Gleichung lautet dann

$$\begin{aligned} & \left(\frac{\partial}{\partial t} + \vec{v}_{\vec{k}} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{r}} + \frac{1}{\hbar} \left(e \vec{E} + \frac{e}{c} \vec{v}_{\vec{k}} \times \vec{B} \right) \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{k}} \right) f(\vec{r}, \vec{k}, t) \\ &= \int d\vec{k}' \left\{ \sum (\vec{k}, \vec{k}') (1 - f(\vec{k})) f(\vec{k}') - \sum (\vec{k}', \vec{k}) (1 - f(\vec{k}')) f(\vec{k}) \right\} \end{aligned}$$

Im folgenden werden wir uns auf diesen Fall beschränken. Damit die folgenden Ausdrücke allgemeingültig sind, müssen wir $\vec{k}$ als Abkürzung für $(\vec{k}, \nu)$ verstehen, d.h. z.B. $\int d\vec{k}'$ ersetzen durch $\sum_{\nu'} \int_{B.Z.} d\vec{k}'$.

9.3 Stoßinvarianten und Erhaltungssätze

Wir beschränken uns auf die elastische Streuung an Störstellen, für die der Streukern $\sum(\vec{k}, \vec{k}') = \sum(\vec{k}', \vec{k})$ symmetrisch ist.

Multipliziert man die Boltzmann-Gleichung mit einer beliebigen Funktion $a(\vec{k})$ und integriert über $\vec{k}$, so erhält man für den Stoßterm

$$\begin{aligned} & \int d\vec{k} a(\vec{k}) \left. \frac{\partial f}{\partial t} \right|_{\text{Stöße}} \\ &= \int d\vec{k} d\vec{k}' \left(\sum(\vec{k}, \vec{k}') (1 - f(\vec{k})) f(\vec{k}') - \sum(\vec{k}', \vec{k}) (1 - f(\vec{k}')) f(\vec{k}) \right) a(\vec{k}) \\ &= \int d\vec{k} d\vec{k}' \sum(\vec{k}, \vec{k}') (f(\vec{k}') - f(\vec{k})) a(\vec{k}) \\ &= \frac{1}{2} \int d\vec{k} d\vec{k}' \sum(\vec{k}, \vec{k}') (f(\vec{k}') - f(\vec{k})) (a(\vec{k}) - a(\vec{k}')) \end{aligned}$$

Wir nennen $a(\vec{k})$ eine Stoßinvariante, falls $a(\vec{k}) = a(\vec{k}')$ für alle $\vec{k}$ und $\vec{k}'$ gilt, die durch Stöße bzw. $\sum(\vec{k}, \vec{k}')$ miteinander verknüpft sind. Bei der elastischen Streuung gibt es zwei Stoßinvarianten:

- 1) $a(\vec{k}) = \frac{1}{4\pi^3}$: Dies entspricht der Erhaltung der Teilchenzahl beim Stoß, die auch bei inelastischen Prozessen gültig ist.
- 2) $a(\vec{k}) = \frac{1}{4\pi^3} \varepsilon(\vec{k})$: Dies entspricht der Energieerhaltung: $\varepsilon(\vec{k}) = \varepsilon(\vec{k}')$ die nur bei elastischer Streuung vorliegt.

Für solche Stoßinvarianten gilt daher

$$\int d\vec{k} a(\vec{k}) \left. \frac{\partial f}{\partial t} \right|_{\text{Stöße}} = 0$$

und wir können für diese Größen aus der Boltzmann-Gleichung eine Kontinuitätsgleichung für die Teilchen- bzw. Energieerhaltung ableiten.

Teilchenerhaltung: $a(\vec{k}) = \frac{1}{4\pi^3}$ (ohne Magnetfeld)

$$\frac{1}{4\pi^3} \int d\vec{k} \left\{ \frac{\partial f(\vec{r}, \vec{k}, t)}{\partial t} + \vec{v}_k \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{r}} + \underbrace{\frac{e}{\hbar} \vec{E} \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{k}}}_{\text{ausintegrieren}} \right\} = 0$$

Daraus erhält man die Kontinuitätsgleichung, die die Dichte $n(\vec{r}, t)$ und den Strom $\vec{j}(\vec{r}, t)$ untereinander verknüpft:

$$\frac{\partial}{\partial t} n(\vec{r}, t) + \frac{\partial}{\partial \vec{r}} \vec{j}(\vec{r}, t) = 0$$

$$\text{mit } n(\vec{r}, t) = \frac{1}{4\pi^3} \int d\vec{k} f(\vec{r}, \vec{k}, t) \text{ und } \vec{j}(\vec{r}, t) = \frac{1}{4\pi^3} \int d\vec{k} \vec{k} f(\vec{r}, \vec{k}, t)$$

$$\text{Energieerhaltung: } a(\vec{k}) = \frac{1}{4\pi^3} \varepsilon(\vec{k})$$

$$\underbrace{\frac{\partial}{\partial t} \frac{1}{4\pi^3} \int d\vec{k} \varepsilon(\vec{k}) f(\vec{r}, \vec{k}, t)}_{n_\varepsilon(\vec{r}, t) \text{ Energiedichte}} + \underbrace{\frac{\partial}{\partial \vec{r}} \frac{1}{4\pi^3} \int d\vec{k} \vec{v}_k \varepsilon(\vec{k}) f(\vec{k})}_{\vec{j}_\varepsilon(\vec{r}, t) \text{ Energiestromdichte}} + e\vec{E} \underbrace{\frac{1}{4\pi^3} \int d\vec{k} \frac{1}{\hbar} \varepsilon(\vec{k}) \frac{\partial}{\partial \vec{k}} f(\vec{k})}_{-\frac{1}{4\pi^3} \int d\vec{k} \frac{\partial \varepsilon(\vec{k})}{\hbar} \partial \vec{k} f(\vec{k})}_{\vec{j}(\vec{r}, t) \text{ Teilchenstromdichte}} = 0$$

$$\frac{\partial n_\varepsilon(\vec{r}, t)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial \vec{r}} \vec{j}_\varepsilon(\vec{r}, t) = e\vec{E} \vec{j}(\vec{r}, t)$$

Die rechte Seite beschreibt den Energiegewinn durch die Beschleunigung der Teilchen im äußeren Feld $\vec{E}$. Da der Strom $\vec{j}(\vec{r}, t) \sim \vec{E}$ ist, ist dieser Energiegewinn quadratisch in $\vec{E}$ und positiv. Es gibt daher keinen stationären Prozess, da kontinuierlich Energie in das Elektronensystem gepumpt wird und diese durch Stöße ihre Energie nicht abgeben können. In Wirklichkeit genügt eine sehr kleine Phononenstreuung, um diese Energie zu dissipieren, so dass i.a. schon nach kurzer Zeit ein stationärer Zustand erreicht wird.

Relaxationszeit-Näherung: Der Stoßterm verschwindet nur für die Gleichgewichtsverteilung $f_0(\varepsilon_k)$. Startend von einer Nichtgleichgewichtsverteilung $f(\vec{r}, \vec{k}, t)$ stoßen die Elektronen im Feldfreien Fall ($\vec{E} = 0$) solange mit Phononen bzw. Störstellen, bis sie in die Gleichgewichtsverteilung übergehen. Diesen Effekt kann man sehr leicht durch Einführung einer Relaxationszeit τ_k simulieren, in dem man den Stoßterm durch

$$\left. \frac{\partial f}{\partial t} \right|_{\text{Stöße}} = -\frac{1}{\tau_k} \left(f(\vec{r}, \vec{k}, t) - f_0(\varepsilon_k) \right)$$

approximiert. Die Boltzmann-Gleichung ohne externe Felder

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \vec{v}_k \frac{\partial f}{\partial \vec{r}} = -\frac{1}{\tau_k} \left(f(\vec{r}, \vec{k}, t) - f_0(\varepsilon_k) \right)$$

läßt sich dann leicht lösen. Eine anfängliche Abweichung vom Gleichgewicht $\Delta f(\vec{r}, \vec{k}, t=0) = f(\vec{r}, \vec{k}, 0) - f_0(\varepsilon_k)$ relaxiert dann exponentiell mit der Zeit

$$\Delta f(\vec{r}, \vec{k}, t) = \Delta f(\vec{r} - \vec{v}_k t, \vec{k}, 0) e^{-t/\tau_k}$$

Der erste Faktor beschreibt die freie Propagation, der zweite die Relaxation ins Gleichgewicht, die durch Stöße hervorgerufen wird.

Kapitel 10

Elektrische Leitfähigkeit

10.1 Linearisierte Boltzmann-Gleichung

In diesem Kapitel wollen wir das Problem der elektrischen Leitfähigkeit bzw. des elektrischen Widerstandes behandeln. Dazu beschränken wir uns auf den einfachen, aber in der Praxis wichtigsten Fall eines homogenen und stationären elektrischen Feldes $\vec{E}$ und betrachten nur den stationären Zustand, so dass die Verteilungsfunktion $f(\vec{r}, \vec{k}, t) = f(\vec{k})$ nur von $\vec{k}$ abhängt.

$$\left\{ \frac{\partial}{\partial t} + \vec{v} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{r}} + \frac{1}{\hbar} \left(e\vec{E} + \frac{e}{c} \vec{v}_{\vec{k}} \times \vec{B} \right) \right\} \frac{\partial}{\partial \vec{k}} f(\vec{r}, \vec{k}, t) \Rightarrow \frac{e\vec{E}}{\hbar} \cdot \frac{\partial f(\vec{k})}{\partial \vec{k}}$$

Das Feld $\vec{E}$ soll hinreichend klein sein, so dass es nur eine kleine Abweichung $\delta f(\vec{k})$ von der Gleichgewichtsverteilung $f_0(\varepsilon_{\vec{k}})$ verursacht:

$$f(\vec{k}) = f_0(\varepsilon_{\vec{k}}) + \delta f(\vec{k})$$

Da $\delta f(\vec{k}) \sim \vec{E}$, wollen wir die Boltzmann-Gleichung nach Potenzen von $\vec{E}$ entwickeln. Die $\vec{E}$ -unabhängige Gleichung wird wegen des detaillierten Gleichgewichts von der Fermi-Verteilung $f_0(\varepsilon_{\vec{k}})$ identisch erfüllt. Für den in $\vec{E}$ -linearen Anteil erhalten wir einen Beitrag vom Driftterm

$$\frac{e}{\hbar} \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{k}} \cong \frac{e}{\hbar} \vec{E} \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon_{\vec{k}}} \quad \text{mit} \quad \vec{v}_{\vec{k}} = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \varepsilon}{\partial \vec{k}}$$

und einen Beitrag vom Stoßterm

$$\begin{aligned} & \int d\vec{k}' \left\{ \sum (\vec{k}, \vec{k}') \left(1 - f(\vec{k}) \right) f(\vec{k}') - \sum (\vec{k}', \vec{k}) \left(1 - f(\vec{k}') \right) f(\vec{k}) \right\} \\ & \cong \int d\vec{k}' \left\{ \sum (\vec{k}, \vec{k}') \left[(1 - f_0) \delta f' - \delta f f_0' \right] - \sum (\vec{k}', \vec{k}) \left[(1 - f_0') \delta f - \delta f' f_0 \right] \right\} \end{aligned}$$

Da $\delta f(\vec{k})$ linear im angelegten Feld $\vec{E}$ ist, können wir o.E.d.A. folgenden Ansatz machen

$$\delta f(\vec{k}) = e \cdot \vec{E} \cdot \tilde{\Lambda}(\vec{k}) = - \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon_{\vec{k}}} e \vec{E} \cdot \Lambda(\vec{k})$$

wobei $\tilde{\Lambda}(\vec{k})$ bzw. $\vec{\Lambda}(\vec{k})$ unabhängig von $\vec{E}$ sind. Wegen der Fermistatistik ist $\delta f(\vec{k})$ nur in der Nähe der Fermienergie $\varepsilon_{\vec{k}} \approx E_F$ von Null verschieden, weswegen o.E.d.A. bei der Definition $\vec{\Lambda}(\vec{k})$ ein Faktor $-\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon}$ abgespalten wurde. Für $T \rightarrow 0$ ist $-\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \approx \delta(\varepsilon - E_F)$, d.h. nur die Elektronen auf der Fermifläche sind gestört. Die physikalische Bedeutung des obigen Ansatzes erkennt man, wenn man $f_0(\varepsilon_{\vec{k}}) + \delta f(\vec{k})$ als eine verschobene Fermiverteilung interpretiert.

$$f(\vec{k}) = f_0(\varepsilon_{\vec{k}}) - \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon_{\vec{k}}} e\vec{E} \cdot \vec{\Lambda}(\vec{k}) \cong f_0(\varepsilon_{\vec{k}} - e\vec{E} \cdot \vec{\Lambda}(\vec{k}))$$

Die Besetzungsverteilung ist also verschoben um die Energie $e\vec{E} \cdot \vec{\Lambda}(\vec{k})$, die den Energiegewinn eines Elektrons im Feld $\vec{E}$ beim Durchlaufen der Strecke $\vec{\Lambda}(\vec{k})$ darstellt. ($\vec{\Lambda}(\vec{k})$ = "vektorielle freie Weglänge"). Setze ich obigen Ansatz für $\delta f(\vec{k})$ in den Stoßterm ein und berücksichtige, dass

$$-\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} = -\frac{\partial}{\partial \varepsilon} \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon - \mu)} + 1} = \beta \frac{e^{\beta(\varepsilon - \mu)}}{(e^{\beta(\varepsilon - \mu)} + 1)^2} \equiv \frac{1}{\kappa T} f_0(\varepsilon) (1 - f_0(\varepsilon))$$

ist, so erhält man nach einiger Rechnung die folgende linearisierte Boltzmann-Gleichung für den Vektor $\vec{\Lambda}(\vec{k})$ der freien Weglänge

$$\vec{v}_{\vec{k}} \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon_{\vec{k}}} = \int d\vec{k}' \sigma(\vec{k}, \vec{k}') (\vec{\Lambda}(\vec{k}') - \vec{\Lambda}(\vec{k}))$$

Der Stoßterm

$$\begin{aligned} \sigma(\vec{k}, \vec{k}') &= \sum (\vec{k}, \vec{k}') (1 - f_0(\varepsilon_{\vec{k}})) \frac{f_0(\varepsilon_{\vec{k}'})}{\kappa T} \\ &= \sum (\vec{k}', \vec{k}) (1 - f_0(\varepsilon_{\vec{k}'})) \frac{f_0(\varepsilon_{\vec{k}})}{\kappa T} \\ &= \sigma(\vec{k}', \vec{k}) \end{aligned}$$

ist auf Grund des detaillierten Gleichgewichtes symmetrisch in $\vec{k}$ und $\vec{k}'$. (Was bei der Ableitung der vorherigen Gleichung benutzt wurde)

Bei bekanntem $\vec{\Lambda}(\vec{k})$ können wir die Ladungsstromdichte $\vec{J}$ direkt mittels der folgenden Formel berechnen.

$$\vec{J} = \frac{1}{4\pi^3} \int d\vec{k} e\vec{v}_{\vec{k}} f(\vec{k}) = \frac{1}{4\pi^3} \int d\vec{k} e\vec{v}_{\vec{k}} \left\{ f_0(\varepsilon_{\vec{k}}) - \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon_{\vec{k}}} e\vec{E} \cdot \vec{\Lambda}(\vec{k}) \right\}$$

Für den Leitfähigkeitstensor σ_{ij} , definiert durch

$$J_i = \sum_{j=1}^3 \sigma_{ij} E_j$$

erhält man dann

$$\sigma_{ij} = \frac{-e^2}{4\pi^3} \int d\vec{k} \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon_{\vec{k}}} v_i(\vec{k}) \Lambda_j(\vec{k})$$

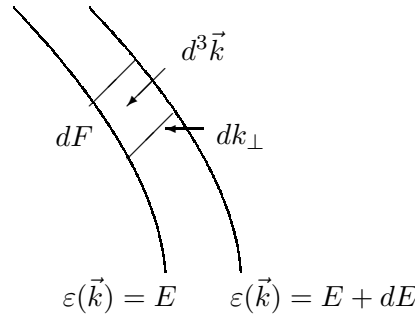
Mit Hilfe der Boltzmann-Gleichung $\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon_{\vec{k}}} = \int d\vec{k}' \sigma(\vec{k}, \vec{k}') \left(\vec{\Lambda}(\vec{k}') - \vec{\Lambda}(\vec{k}) \right)$ und der Symmetrie des Stoßkerns kann man auch folgende Darstellung für σ_{ij} finden:

$$\begin{aligned} \sigma_{ij} &= \frac{-e^2}{4\pi^3} \int d\vec{k} \int d\vec{k}' \sigma(\vec{k}, \vec{k}') \left(\Lambda_i(\vec{k}') - \Lambda_i(\vec{k}) \right) \Lambda_j(\vec{k}) \\ \sigma_{ij} &= \frac{e^2}{4\pi^3} \frac{1}{2} \int d\vec{k} d\vec{k}' \sigma(\vec{k}, \vec{k}') \left(\Lambda_i(\vec{k}') - \Lambda_i(\vec{k}) \right) \left(\Lambda_i(\vec{k}) - \Lambda_i(\vec{k}') \right) \equiv \sigma_{ij} \end{aligned}$$

Hieraus ist die Summe $\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$ des Leitfähigkeitstensors direkt ersichtlich.

Elastische Streuung: Im folgenden werden wir uns auf elastische Streuung beschränken, die den Restwiderstand von Defekten bei $T = 0$ bestimmt (Im Rahmen der quasielelastischen Näherung ist die Annahme der näherungsweise elastischen Streuung auch für den Phononenwiderstand sinnvoll, da $\hbar\omega_{\text{Debye}} \ll E_F$ ist. Bei $T = 0$ ist $-\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} = \delta(\varepsilon - E_F)$. Für den Streukern $\sigma(\vec{k}, \vec{k}')$ setzen wir an

$$\sigma(\vec{k}, \vec{k}') d\vec{k}' = \sigma_{el}(\vec{k}, \vec{k}') \delta(\varepsilon_{\vec{k}} - E_F) \delta(\varepsilon_{\vec{k}'} - E_F) \delta(\varepsilon_{\vec{k}'} - E_F) d\vec{k}' \quad , \quad \sigma_{el}(\vec{k}', \vec{k})$$



Dabei beschreibt eine δ -Funktion die Lokalisierung von $\vec{\Lambda}(\vec{k})$ auf der Fermifläche und die andere elastische Streuung $\varepsilon_{\vec{k}} = \varepsilon_{\vec{k}'}$. Die Volumenintegration $d\vec{k}$ schreiben wir als eine Integration über die Oberfläche konstanter Energie mal einer Energieintegration:

$$d^3\vec{k} = dF dk_{\perp} = dF \frac{d\varepsilon}{\left| \frac{\partial \varepsilon}{\partial k} \right|} = \frac{dF}{v_{\vec{k}}} d\varepsilon$$

Damit erhält die linearisierte Boltzmann-Gleichung die Form

$$\vec{v}_{\vec{k}} = \int_{\varepsilon_{\vec{k}'}=E_F} \frac{dF'}{v_{\vec{k}'}} \sigma_{el}(\vec{k}, \vec{k}') \left(\vec{\Lambda}(\vec{k}') - \vec{\Lambda}(\vec{k}) \right)$$

wobei über die Fermifläche zu integrieren ist. Analog erhält man auch für den Leitfähigkeitstensor σ_{ij} ein Integral über die Fermifläche.

$$\sigma_{ij} = \frac{e^2}{4\pi^3} \int_{\varepsilon_{\vec{k}}=E_F} \frac{dF}{v_{\vec{k}}} v_i(\vec{k}) \Lambda_j(\vec{k})$$

Das in der vorherigen Gleichung auftretende Integral

$$\frac{1}{\tau_{\vec{k}}} = \int_{\varepsilon_{\vec{k}'}=E_F} \frac{dF'}{v_{\vec{k}'}} \sigma_{\text{el}}(\vec{k}, \vec{k}')$$

bemisst die Zeit $\tau_{\vec{k}}$, die im Mittel zwischen zwei Stößen verstreicht; $\tau_{\vec{k}}$ gibt also die mittlere Lebensdauer des Zustandes $\vec{k}$ an. Die obige Boltzmann-Gleichung kann man daher in der Form

$$\vec{\Lambda}(\vec{k}) = \tau_{\vec{k}} \vec{v}_{\vec{k}} + \tau_{\vec{k}} \int \frac{dF'}{v_{\vec{k}'}} \sigma_{\text{el}}(\vec{k}, \vec{k}') \vec{\Lambda}(\vec{k}')$$

schreiben. Der erste Term beschreibt den ohne Stoß mit der Geschwindigkeit $\vec{v}_{\vec{k}}$ zurückgelegten Weg. Diese Form der Boltzmann-Gleichung legt es nahe, für $\vec{\Lambda}(\vec{k})$ einen Relaxationszeitansatz zu machen

$$\vec{\Lambda}(\vec{k}) = \tau_{\vec{k}}^{\text{tr}} \vec{v}_{\vec{k}}$$

wobei die Relaxationszeit $\tau_{\vec{k}}^{\text{tr}}$, die sog. Transportlebensdauer, noch zu bestimmen ist. Dieser Ansatz kann jedoch nur dann eine Lösung sein, falls der Vektor $\int \frac{dF'}{v_{\vec{k}'}} \sigma_{\text{el}}(\vec{k}, \vec{k}') \vec{\Lambda}(\vec{k}')$ die Richtung von $\vec{\Lambda}(\vec{k})$ bzw. $\vec{v}_{\vec{k}}$ hat. Dies ist i.a. nicht der Fall, sondern nur, falls die Streuung kugelsymmetrisch ist

$$\sigma_{\text{el}}(\vec{k}, \vec{k}') = \sigma_{\text{el}}(\cos \vartheta) \quad , \quad \text{mit} \quad \cos \vartheta = \hat{\vec{k}} \cdot \hat{\vec{k}'}$$

und die Fermifläche kugelförmig ist. Dann ist

$$\int \frac{dF'}{v_{\vec{k}'}} \sigma_{\text{el}}(\vec{k}, \vec{k}') \vec{\Lambda}(\vec{k}') = \vec{\Lambda}(\vec{k}) \int \frac{dF'}{v_{\vec{k}'}} \sigma_{\text{el}}(\vec{k}, \vec{k}') \underbrace{\hat{\vec{\Lambda}}(\vec{k}') \cdot \hat{\vec{\Lambda}}(\vec{k})}_{\cos \vartheta_{\vec{k}, \vec{k}'}}$$

so dass die Transportlebensdauer gegeben ist durch:

$$\frac{1}{\tau_{\vec{k}}^{\text{tr}}} = \int \frac{dF'}{v_{\vec{k}'}} \sigma_{\text{el}}(\vec{k}, \vec{k}') (1 - \cos \vartheta_{\vec{k}, \vec{k}'}) = \frac{1}{\tau_{\vec{k}}} (1 - \overline{\cos \vartheta_{\vec{k}, \vec{k}'}})$$

Wegen des Faktors $1 - \cos \vartheta_{\vec{k}, \vec{k}'}$ liefert die Vorwärtsstreuung ($\vartheta_{\vec{k}, \vec{k}'} \cong 0$) keinen Beitrag zum Widerstand. Daher ist meist $\tau_{\vec{k}}^{\text{tr}} > \sim \tau_{\vec{k}}$. (Zumindestens, wenn die Vorwärtsstreuung bevorzugt wird.)

In der Relaxationszeitnäherung ist der Leitfähigkeitstensor gegeben durch

$$\sigma_{ij} = \frac{e^2}{4\pi^3} \int_{\varepsilon(\vec{k})=E_F} dF \frac{v_i(\vec{k}) v_j(\vec{k})}{v(\vec{k})} \tau_{\vec{k}}^{\text{tr}}$$

Für kubische Kristalle ist $\sigma_{ij} = \sigma_0 \delta_{ij}$ bzw. $\vec{J} = \sigma_0 \vec{E}$ mit

$$\sigma_0 = \frac{e^2}{12\pi^3 \hbar} \int_{\varepsilon(\vec{k})=E_F} dF v(\vec{k}) \tau_{\vec{k}}^{\text{tr}}$$

Als einfachsten Fall betrachten wir freie Elektronen. Es ist

$$V_{\vec{k}} = \frac{\hbar k_F}{m} \quad , \quad \int dF = 4\pi k_F^2 \quad , \quad k_F = (3\pi^2 n_0)^{1/3} \quad , \quad \tau_{\vec{k}}^{\text{tr}} = \tau^{\text{tr}} \quad \text{unabh. von } \vec{k}$$

$$\sigma_0 = \frac{n_0 e^2}{m} \tau^{\text{tr}}$$

Die Relaxationsnäherung erlaubt noch eine einfachere Interpretation der Störung der Fermi-verteilung. Mit $\vec{\Lambda}(\vec{k}) = \vec{v}_{\vec{k}} \tau_{\vec{k}}^{\text{tr}}$ erhält man

$$f(\vec{k}) = f_0(\vec{k}) - \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon_{\vec{k}}} \vec{v}_{\vec{k}} \cdot e \vec{E} \tau_{\vec{k}}^{\text{tr}} \cong f_0 \left(\vec{k} - e \vec{E} \tau_{\vec{k}}^{\text{tr}} / \hbar \right)$$

D.h. der ganze Festkörper wird um $\Delta \vec{k} = e \vec{E} \tau_{\vec{k}}^{\text{tr}} / \hbar$ in Richtung des Feldes $\vec{E}$ verschoben. Dabei ist $\Delta \vec{k}$ die mittlere Änderung von $\vec{k}$ in der Zeit $\tau_{\vec{k}}^{\text{tr}}$ auf Grund der Beschleunigung durch das Feld $\vec{E}$.

Das Ergebnis für freie Elektronen ist damit leicht verständlich. Die Verschiebung der Fer-

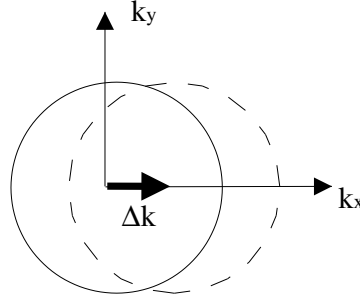


Abbildung 10.1: Verschiebung freier Elektronen

mikugel um $\Delta \vec{k} = e \vec{E} \tau^{\text{tr}} / \hbar$ führt zu einer mittleren Geschwindigkeit $\Delta \vec{v} = e \vec{E} \tau^{\text{tr}} / m$ aller Elektronen, so dass der mittlere Strom gegeben ist durch

$$\vec{J} = e n_0 \Delta \vec{v} = \frac{n_0 e^2}{m} \tau^{\text{tr}} \vec{E} \quad \text{bzw.} \quad \sigma_0 = \frac{n_0 e^2}{m} \tau^{\text{tr}}$$

10.2 Restwiderstand von Fremdatomen

Im freien Elektronenmodell ist der Widerstand gegeben durch

$$\rho_0 = \frac{1}{\sigma_0} = \frac{m}{n_0 e^2} \frac{1}{\tau^{\text{tr}}}$$

In einem Jellium mit statistisch verteilten Fremdatomen braucht man daher nur die Transportlebensdauer τ^{tr}

$$\frac{1}{\tau^{\text{tr}}} = \int_{\varepsilon_{\vec{k}'} = \frac{\hbar^2 \vec{k}'^2}{2m} = E_F} \frac{dF'}{|\vec{v}_{\vec{k}'}|} \sigma_{\text{el}}(\vec{k}, \vec{k}') (1 - \cos \vartheta_{\vec{k}\vec{k}'}) = \frac{1}{\tau} (1 - \overline{\cos \vartheta})$$

Die Streurrate $\sigma_{\text{el}}(\vec{k}, \vec{k}')$ ist nach der goldenen Regel durch die t -Matrix des streuenden Atoms gegeben

$$\sigma_{\text{el}}(\vec{k}, \vec{k}') = c \frac{2\pi}{\hbar^2} |t_{\vec{k}, \vec{k}'}|^2, \quad c = \text{Konzentration der Fremdatome}$$

In Born'scher Näherung für das Streupotential ist $t_{\vec{k}, \vec{k}'}$ durch die Fouriertransformierte des Störpotentials $\Delta V(\vec{r})$ gegeben

$$t_{\vec{k}, \vec{k}'} \sim \int d\vec{r} e^{i(\vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{r}} \Delta V(\vec{r})$$

Qualitativ ist das Störpotential gegeben durch ein abgeschirmtes Ionenpotential (Thomas-Fermi Abschirmung)

$$\Delta V(\vec{r}) = -\frac{\Delta Z}{r} e^{-k_{\text{TF}} r}$$

wobei ΔZ die Überschussladung des Fremdatoms ist. Daher sollte der Restwiderstand zum Quadrat der Überschussladung ΔZ sein

$$\rho_0 \sim (\Delta Z)^2 \quad (\text{Linde-Regel})$$

falls bei Störung hinreichend schwach ist (ΔZ klein). Für stark störende Fremdatome versagt die Born'sche Näherung. Hier bietet sich eine Entwicklung der t -Matrix und des Restwiderstandes nach den Streuphasen $\delta_l(E_F)$ des Fremdatoms an. Für die t -Matrix gilt

$$t_{\vec{k}, \vec{k}'} \sim -\frac{\hbar^2}{2mk_F} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) e^{i\delta_l} \sin \delta_l P_l(\cos \vartheta)$$

Für die Transportlebensdauer erhält man damit

$$\frac{1}{\tau_{\text{tr}}} = c \frac{4\pi\hbar}{mk_F} \sum_{l=0}^{\infty} (l+1) \sin^2 (\delta_{l+1}(E_F) - \delta_l(E_F))$$

während die Lebensdauer τ gegeben ist durch

$$\frac{1}{\tau} = c \frac{4\pi\hbar}{mk_F} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \sin^2 \delta_l(E_F)$$

Besonders große Beiträge zum Widerstand erhält man daher, wenn für einen bestimmten Drehimpuls l an der Fermienergie eine Resonanz vorliegt, so dass $\delta_l(E_F) \approx (n + \frac{1}{2})\pi$ ist und $\sin^2 \delta_l(E_F) \approx 1$. (unitärer Grenzwert=maximale Streuung)

Beispiel: sp-Fremdatome in Cu; Linde Regel $\rho_0 \sim (\Delta Z)^2$

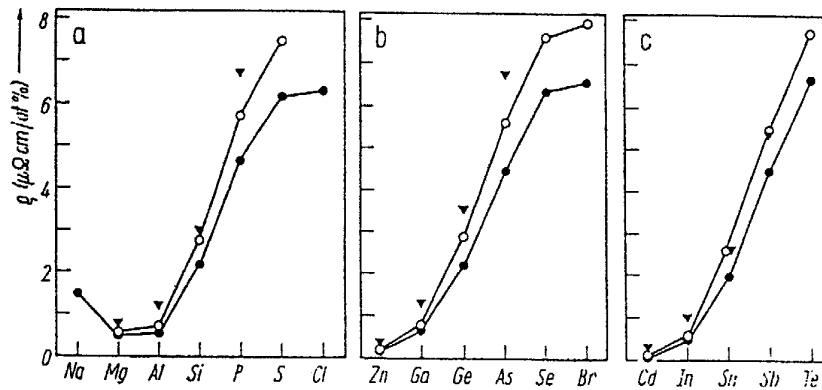


Fig. 3. Residual resistivity for sp impurities of the a) third, b) fourth, and c) fifth rows of the periodic system in Cu. ● theoretical results obtained by solving the algebraic set of (4.9) in I; ○ theoretical results according to (1.3); ▼ experimental values according to references in [11]

Abbildung 10.2: I.Mertig et al., phys. stat. sol. (b) 117, 619 (1983)

3d-Fremdatome in Al

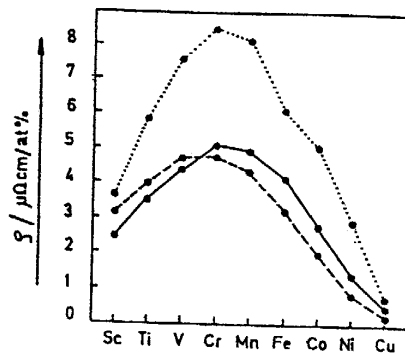


Fig.9.4-1. Residual resistivity of 3d transition metal impurities in Al (Schöpke and Mrosan 1978).

- free electron model (Eq.(6.3.13)).
- spherical band approximation (Eq.(6.4.13)).
- experimental values (Landolt-Börnstein 1982).

4d-Fremdatome in Cu

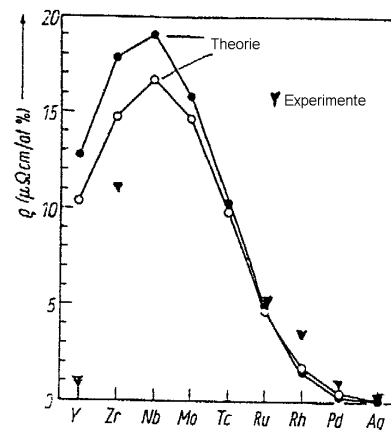


Abbildung 10.3: (I.Mertig et al.) Resonanz für $l = 2$: $\delta_l(E_F) \approx \frac{\pi}{2}$

10.3 Variationsverfahren für die lineare Boltzmann-Gleichung

Die linearisierte Boltzmann-Gleichung lässt sich aus einem Variationsverfahren ableiten, wie im folgenden für den Fall der elastischen Streuung gezeigt wird.

$$e\vec{E} \cdot \vec{v}_{\vec{k}} = \int \frac{dF'}{v_{\vec{k}'}} \sigma_{\text{el}}(\vec{k}, \vec{k}') e\vec{E} \left(\vec{\Lambda}(\vec{k}) - \vec{\Lambda}(\vec{k}') \right)$$

Formal schreiben wir diese Gleichung als

$$V_{\vec{k}} = \Pi \tilde{\Lambda}_{\vec{k}} \quad \text{mit} \quad v_{\vec{k}} = e\vec{E} \cdot \vec{v}_{\vec{k}} \quad , \quad \tilde{\Lambda}_{\vec{k}} = e\vec{E} \cdot \vec{\Lambda}(\vec{k})$$

Dabei bedeutet die Anwendung des Operators Π auf $\tilde{\Lambda}_{\vec{k}}$ eine Multiplikation mit $\sigma_{\text{el}}(\vec{k}, \vec{k}')$ verbunden mit der Integration $\frac{dF'}{v_{\vec{k}'}}$ über die Fermifläche.

$$\Pi(\vec{k}, \vec{k}') \tilde{\Lambda}(\vec{k}') = \frac{1}{\tau_k} \delta^{(2)}(\vec{k} - \vec{k}') - \sigma_{\text{el}}(\vec{k}, \vec{k}') \quad (\tilde{\Lambda}(\vec{k}) \quad \underline{\text{und}} \quad \tilde{\Lambda}(\vec{k}')\text{-Term})$$

$$\sigma_{\parallel} = \frac{e^2}{4\pi^3 E^2} \int \frac{dF}{v_{\vec{k}}} E\vec{E} \cdot \vec{v}_{\vec{k}} E\vec{E} \cdot \vec{\Lambda}(\vec{k}) = \frac{1}{4\pi^3 E^2} (V_{\vec{k}}, \tilde{\Lambda}_{\vec{k}})$$

Da der Operator Π positiv definit ist

$$\begin{aligned} (\delta \tilde{\Lambda}_{\vec{k}}, \Pi \delta \tilde{\Lambda}_{\vec{k}}) &= \int \frac{dF_{\vec{k}}}{v_{\vec{k}}} \int \frac{dF_{\vec{k}'}}{v_{\vec{k}'}} \delta \tilde{\Lambda}_{\vec{k}} \sigma_{\text{el}}(\vec{k}, \vec{k}') (\delta \tilde{\Lambda}_{\vec{k}} - \delta \tilde{\Lambda}_{\vec{k}'}) \\ &= \frac{1}{2} \int \frac{dF_{\vec{k}}}{v_{\vec{k}}} \int \frac{dF_{\vec{k}'}}{v_{\vec{k}'}} \underbrace{\sigma_{\text{el}}(\vec{k}, \vec{k}')}_{\geq 0, \text{ da } \text{Übergangswahrscheinlichkeit}} (\delta \tilde{\Lambda}_{\vec{k}} - \delta \tilde{\Lambda}_{\vec{k}'})^2 \geq 0 \quad \text{für beliebige } \delta \tilde{\Lambda} \end{aligned}$$

ist der stationäre Wert L_0 ein Minimum:

$$L \left\{ \tilde{\Lambda}_{\vec{k}}^0 + \delta \tilde{\Lambda}_{\vec{k}} \right\} \geq L \left\{ \tilde{\Lambda}_{\vec{k}}^0 \right\} = L_0 \quad \text{für beliebige } \delta \tilde{\Lambda}_{\vec{k}}$$

bzw. die Leitfähigkeit $\sigma_{\parallel}$ ist das Maximum von

$$\sigma_{\parallel} \geq \frac{-1}{2\pi^3 E^2} L \left\{ \tilde{\Lambda}_{\vec{k}} \right\} \quad \text{für beliebige } \delta \tilde{\Lambda}_{\vec{k}}$$

Das Variationsverfahren lässt sich auch noch in eine handlichere Form kleiden. Wir setzen $\tilde{\Lambda}_{\vec{k}} = \alpha \Lambda_{\vec{k}}^*$ mit beliebigem $\Lambda_{\vec{k}}^*$ und minimalisieren in Bezug auf den Skalierungsfaktor α

$$L \{ \alpha \Lambda^* \} = \frac{\alpha^2}{2} (\Lambda_{\vec{k}}^*, \Pi \Lambda_{\vec{k}}^*) - \alpha (\Lambda_{\vec{k}}^*, V_{\vec{k}})$$

$$\frac{dL}{d\alpha} = 0 \Rightarrow \alpha_0 = \frac{(\Lambda_{\vec{k}}^*, V_{\vec{k}})}{(\Lambda_{\vec{k}}^*, \Pi \Lambda_{\vec{k}}^*)}$$

$$L\{\alpha_0\Lambda^*\} = -\frac{1}{2} \frac{(\Lambda_{\vec{k}}^*, V_{\vec{k}})^2}{(\Lambda_{\vec{k}}^*, \Pi\Lambda_{\vec{k}}^*)} = -\frac{1}{2} \frac{(\tilde{\Lambda}_{\vec{k}}, V_{\vec{k}})^2}{(\tilde{\Lambda}_{\vec{k}}, \Pi\tilde{\Lambda}_{\vec{k}})}$$

Im letzten Ausdruck kann o.E.d.A. $\Lambda_{\vec{k}}^*$ durch $\tilde{\Lambda}_{\vec{k}} = \alpha\Lambda_{\vec{k}}^*$ ersetzt werden, da der Skalierungsfaktor α im Zähler und im Nenner sich weg kürzt. Damit erhalten wir:

$$\sigma_{\parallel} = \frac{1}{\rho_{\parallel}} \geq \frac{1}{4\pi^3 E^2} \frac{(\tilde{\Lambda}_{\vec{k}}, V_{\vec{k}})^2}{(\tilde{\Lambda}_{\vec{k}}, \Pi\tilde{\Lambda}_{\vec{k}})} \quad \text{für beliebige } \tilde{\vec{k}} = e\vec{E} \cdot \vec{\Lambda}(\vec{k})$$

Als eine wichtige Anwendung diskutieren wir die Mathiessen-Regel. Wir betrachten zwei verschiedene Streumechanismen, so dass die entsprechenden Übergangswahrscheinlichkeiten Π_1 und Π_2 additiv sind: $\Pi = \Pi_1 + \Pi_2$

Dabei kann man Π_1 und Π_2 z.B. die Streuung an zwei verschiedenen Sorten von Fremdatomen 1 und 2 sein, oder Π_1 kann die Phononenstreuung und Π_2 die Fremdatomstreuung oder die Streuung an Versetzungen usw. sein. In der Relaxationszeitnäherung sind wegen der Additivität der Π 's die Reziproken der Relaxationszeiten τ_1 und τ_2 additiv:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_1} + \frac{1}{\tau_2}$$

so dass sich in der freien Elektronennäherung ($\sigma_0 = \frac{1}{\rho_0} = \frac{n_0 e^2}{m} \tau$) die Widerstände ρ addieren

$$\rho = \frac{m}{n_0 e^2} \frac{1}{\tau} = \rho_1 + \rho_2$$

Diese Mathiessen Regel gilt jedoch nicht exakt. Aus der obigen Darstellung für $\rho_{\parallel}$ folgt, dass der Widerstand $\rho_{(1+2)}$ bei Vorliegen von beiden Streumechanismen Π_1 und Π_2 gegeben ist durch ($\tilde{\Lambda}$ ist die exakte Lösung zu $\Pi = \Pi_1 + \Pi_2$)

$$\rho_{(1+2)} = 4\pi^3 E^2 \left\{ \frac{(\tilde{\Lambda}_{\vec{k}}, \Pi_1 \tilde{\Lambda}_{\vec{k}})}{(\tilde{\Lambda}_{\vec{k}}, V_{\vec{k}})^2} + \frac{(\tilde{\Lambda}_{\vec{k}}, \Pi_2 \tilde{\Lambda}_{\vec{k}})}{(\tilde{\Lambda}_{\vec{k}}, V_{\vec{k}})^2} \right\} \geq \rho_1 + \rho_2$$

Das $\geq$ Zeichen gilt, da $\tilde{\Lambda}_{\vec{k}}$ als exakte Lösung zu $\Pi_1 + \Pi_2$ i.a. nicht die exakte Lösung zu Π_1 noch zu Π_2 ist.

Andere Abweichungen von der Mathiessen-Regel:

bisher: Obwohl $\Pi_{(1+2)} = \Pi_1 + \Pi_2$ additiv ist, ist der Widerstand $\rho_{(1+2)} \geq \rho_1 + \rho_2$ nicht additiv

jetzt: Widerstand ist erst recht nicht additiv, wenn $\Pi_{(1+2)} \neq \Pi_1 + \Pi_2$

Beispiele:

1. Zwei Defektsorten 1 und 2, die in Form gebundener Paare (1,2) vorliegen. Die muss man als neuen Defekt (1,2) auffassen und wegen der Wechselwirkung wegen Interferenzeffekte ist

$$\Pi_{(1,2)} \neq \Pi_1 + \Pi_2$$

2. Restwiderstand durch Punktdefekte 1 und Phononenwiderstand 2:
infolge lokalisierter oder resonanter Defektschwingungen hängt die Phononenwiderstand auch von der Konzentration und Art der Punktdefekte ab, deshalb ist

$$\Pi = \Pi_{\text{Rest}} + \Pi_{\text{Phonon}}$$

erfüllt, aber Π_{Phonon} ist abhängig von Konzentration und Art der Defekte.

Die Mathiessen-Regel kann daher nur in einer Richtung verletzt sein. Sie ist exakt erfüllt, wenn die Lösungen $\tilde{\Lambda}_1$ zu Π_1 und $\tilde{\Lambda}_2$ zu Π_2 bis auf einen Skalierungsfaktor gleich sind und, wiederum bis auf einen Skalierungsfaktor, mit $\tilde{\Lambda}$ als Lösung zu $\Pi_1 + \Pi_2$ übereinstimmen. Dies ist näherungsweise erfüllt, falls die Streumechanismen Π_1 und Π_2 ähnlich sind. Die Abweichung von der Matthiessenregel ist dann von der Größenordnung $(\tilde{\Lambda}_1 - \tilde{\Lambda}_2)^2$.

Als zweite Anwendung leiten wir eine Verbesserung der Relaxationszeitnäherung mittels Variation ab. Für kubische Symmetrie ist

$$\sigma_0 = \frac{1}{\rho_0} \geq \frac{e^2}{12\pi^3} \frac{(\vec{\Lambda}_{\vec{k}}, \vec{v}_{\vec{k}})^2}{(\vec{\Lambda}_{\vec{k}}, \Pi \vec{\Lambda}_{\vec{k}})}$$

Ersetzen wir hier näherungsweise $\vec{\Lambda}_{\vec{k}} = \tau_0 \vec{v}_{\vec{k}}$ mit einer $\vec{k}$ -unabhängigen Relaxationszeit τ_0 , so hebt sich diese als Skalierungsfaktor weg und man erhält

$$\begin{aligned} \sigma_0 &= \frac{1}{\rho_0} \geq \frac{e^2}{12\pi^3} \frac{\left(\int \frac{dF_{\vec{k}}}{v_{\vec{k}}} \vec{v}_{\vec{k}}^2 \right)^2}{\underbrace{\int \frac{dF_{\vec{k}}}{v_{\vec{k}}} \vec{v}_{\vec{k}}^2 \int \frac{dF_{\vec{k}'}}{v_{\vec{k}'}} \sigma_{\text{el}}(\vec{k}, \vec{k}') \left\{ 1 - \frac{\vec{v}_{\vec{k}} \cdot \vec{v}_{\vec{k}'}}{\vec{v}_{\vec{k}}^2} \right\}}_{\frac{1}{\tau_{\vec{k}}^{\text{tr}}}}} \\ \sigma_0 &= \frac{1}{\rho_0} \geq \frac{e^2}{12\pi^3} \frac{\left(\int \frac{dF_{\vec{k}}}{v_{\vec{k}}} \vec{v}_{\vec{k}}^2 \right)^2}{\int \frac{dF_{\vec{k}}}{v_{\vec{k}}} \vec{v}_{\vec{k}}^2 \frac{1}{\tau_{\vec{k}}^{\text{tr}}}} \end{aligned}$$

Diese Formel ersetzt die übliche Relaxationsnäherung (s.o.)

$$\sigma_0 = \frac{e^2}{12\pi^3} \int \frac{dF_{\vec{k}}}{v_{\vec{k}}} \vec{v}_{\vec{k}}^2 \cdot \tau_{\vec{k}}^{\text{tr}}$$

10.4 Phononenwiderstand

Die Propagation der Elektronen im thermisch fluktuierenden Potential der Ionen

$$V(\vec{r}) = \sum_n v(\vec{r} - \vec{R}^n) = \int d\vec{R} v(\vec{r} - \vec{R}) \rho(\vec{R}) \quad \text{mit} \quad \rho(\vec{R}) = \sum_n \delta(\vec{r} - \vec{R}^n)$$

ist ein sehr kompliziertes Problem. Zunächst startet man mit der Propagation im thermisch gemittelten Potential

$$\langle V(\vec{r}) \rangle = \int d\vec{R} v(\vec{r} - \vec{R}) \langle \rho(\vec{R}) \rangle$$

Die mittlere Kerndichte $\langle \rho(\vec{R}) \rangle = \sum_n \langle \delta(\vec{r} - \vec{R}^n) \rangle$ beschreibt die Verschmierung der Kernzentren infolge der thermischen Bewegung. Die Fourierkoeffizienten dieses periodischen Potential

$$\langle \tilde{V} \rangle_{\vec{h}} = \frac{1}{V_z} \int_{V_z} d\vec{r} e^{-i\vec{K}\vec{h}\vec{r}} \langle V(\vec{r}) \rangle = \tilde{V}_{\vec{h}} \langle e^{-i\vec{K}\vec{h}\vec{u}} \rangle = \tilde{V}_{\vec{h}} e^{-W_{\vec{K}\vec{h}}}$$

enthalten die Temperaturabhängigkeit mittels der Debey-Waller Faktoren. Man muss zunächst daher das Bandstrukturproblem zu diesem thermisch gemittelten Potential lösen. Für die Blochelektronen ist dann die Abweichung $\Delta V(\vec{r}) = V(\vec{r}) - \langle V(\vec{r}) \rangle$ des Potentials vom Mittelwert die Störung, die die Streuung der Blochelektronen verursacht. Zur Vereinfachung des Problems machen wir im folgenden die freie Elektronennäherung, d.h. wir setzen $\Psi_{\vec{k}\nu}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\vec{r}}$ und $\varepsilon_{\vec{k}} = \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m}$, was einer Vernachlässigung von $\langle V(\vec{r}) \rangle$ entspricht.

Die Übergangswahrscheinlichkeit $\sum(\vec{k}, \vec{k}')$ ist dann gegeben durch

$$\sum(\vec{k}, \vec{k}') = |\tilde{V}_{\vec{k}-\vec{k}'}|^2 S'(\vec{k} - \vec{k}', (\varepsilon_{\vec{k}} - \varepsilon_{\vec{k}'})/\hbar)$$

wobei die Korrelationsfunktion $S'(\vec{K}, \omega)$ gegeben ist durch

$$S'(\vec{K}, \omega) = \int \frac{dt}{2\pi} e^{-i\omega t} \sum_{mn} \left\{ \langle e^{i\vec{K}\vec{R}^m(t)} e^{-i\vec{K}\vec{R}^n(0)} \rangle - \langle e^{i\vec{K}\vec{R}^m(t)} \rangle \langle e^{-i\vec{K}\vec{R}^n(0)} \rangle \right\}$$

Der Abzug der unkorrelierten Terme $\langle e^{i\vec{K}\vec{R}^m(t)} \rangle \langle e^{-i\vec{K}\vec{R}^n(0)} \rangle$, die in der Neutronenstreuung die rein elastische Streuung beschreiben, entspricht der Tatsache, dass nur die Potentialdifferenz $\Delta V(\vec{r}) = V(\vec{r}) - \langle V(\vec{r}) \rangle$ als Störung auftritt. In der Ein-Phonon-Näherung erhält man für $S'(\vec{K}, \omega)$

$$S'(\vec{K}, \omega) = \int \frac{dt}{2\pi} e^{-i\omega t} \sum_{mn} \langle (\vec{K} \cdot \vec{u}^m(t)) \vec{K} \cdot \vec{u}^n(0) \rangle e^{i\vec{K}(\vec{R}^m - \vec{R}^n)} ; \quad \vec{R}^m(t) = \vec{R}_0^m + \vec{u}^m(t)$$

Dabei beschreiben die Koordinaten $\vec{u}^m(t)$ die Auslenkungen von den Ruhelagen $\vec{R}_0^m$. Bei Einführung von Polarisationsvektoren $\vec{P}^\sigma(\vec{q})$ und Eigenfrequenzen $\Omega_\sigma(\vec{q})$ ergibt sich daraus

$$S'(\vec{K}, \omega) = \frac{\hbar}{2M} \sum_{\sigma=1}^3 \frac{|\vec{K} \cdot \vec{P}^\sigma(\vec{q})|^2}{\Omega_\sigma(\vec{q})} \left\{ n(\Omega_{\vec{q}\sigma}) \delta(\omega - \Omega_{\vec{q}\sigma}) + (n(\Omega_{\vec{q}\sigma}) + 1) \delta(\omega + \Omega_{\vec{q}\sigma}) \right\}$$

wobei $n(\omega) = (e^{\beta\hbar\omega} - 1)^{-1}$ die Bose-Besetzungsfunktion ist. $\vec{q}$ ist ein Vektor aus der 1. Brillouin Zone: $\vec{K} = \vec{k} - \vec{k}' = \vec{K}^{\vec{h}} + \vec{q}$, $\vec{K}^{\vec{h}}$ =reziproker Gittervektor

Mit dem vorher gewonnenen Ergebnis (s.o.) ist der Widerstand ρ_0 gegeben durch

$$\begin{aligned} \rho_0 &\cong \frac{12\pi^3}{e^2} \frac{\int d\vec{k} \vec{v}_{\vec{k}}^2 \frac{1}{\tau_{\vec{k}}}}{\left(\int d\vec{k} \left(-\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon_{\vec{k}}} \right) \vec{v}_{\vec{k}}^2 \right)^2} \\ &= \frac{12\pi^3}{e^2 \left(\frac{4\pi}{3} k_F^4 \frac{\hbar}{m} \right)^2} \int d\vec{k} d\vec{k}' \underbrace{\sum(\vec{k}, \vec{k}')}_{|\tilde{V}(\vec{k}-\vec{k}')|^2 S'(\vec{k}-\vec{k}', \frac{\varepsilon_{\vec{k}} - \varepsilon_{\vec{k}'}}{\hbar})} (1 - f_0(\varepsilon_{\vec{k}})) f_0(\varepsilon_{\vec{k}'}) / \kappa T \left(1 - \frac{\vec{k} \cdot \vec{k}'}{k^2} \right) \end{aligned}$$

Die Volumenintegrationen $d^3\vec{k}, d^3\vec{k}'$ spalten wir auf in Energieintegrationen und Oberflächenintegrale über die Flächen konstanter Energie

$$\int d^3\vec{k} = \frac{1}{\hbar} \int_0^\infty d\varepsilon \int_{\varepsilon_{\vec{k}}=\varepsilon} \frac{dF_{\vec{k}}}{v_{\vec{k}}} \cong \frac{1}{\hbar} \int_0^\infty d\varepsilon \dots \int_{\varepsilon_{\vec{k}}=E_F} \frac{dF_{\vec{k}}}{v_{\vec{k}}}, \text{ dito für } d^3\vec{k}' = \frac{1}{\hbar} d\varepsilon' \frac{dF'}{v'_{\vec{k}'}}$$

Da die wichtige Energieabhängigkeit $\varepsilon_{\vec{k}} - \varepsilon_{\vec{k}'} \sim \hbar\omega \sim k\Theta_{\text{Debye}}$ auf die unmittelbare Umgebung der Fermienergie beschränkt ist, können wir die Oberflächenintegrale $\varepsilon_{\vec{k}} = \varepsilon$ durch Fermiflächenintegrale $\varepsilon_{\vec{k}} = E_F$ ersetzen, da die $\vec{k}$ -Vektoren praktisch auf die Fermifläche beschränkt sind ($\varepsilon_{\vec{k}} \approx E_F \pm k\Theta_D$).

$$\rho_0 \sim \frac{1}{kT} \int_{\varepsilon_{\vec{k}}=E_F} \frac{dF}{v_{\vec{k}}} \int_{\varepsilon_{\vec{k}'}=E_F} \frac{dF'}{v_{\vec{k}'}} \tilde{V}(\vec{k}-\vec{k}') \left(1 - \frac{\vec{k} \cdot \vec{k}'}{k^2}\right) \int d\varepsilon \int d\hbar\omega f_0(\varepsilon) (1 - f_0(\varepsilon + \hbar\omega)) S'(\vec{k}-\vec{k}', \omega)$$

Das ε -Integral über die Fermifaktoren läßt sich elementar berechnen.

$$\frac{1}{kT} \int d\varepsilon f_0(\varepsilon) (1 - f_0(\varepsilon + \hbar\omega)) = \beta\hbar\omega (n(\omega) + 1) = \frac{\hbar\omega}{kT} \frac{e}{e^{\hbar\omega/kT} - 1}$$

$$\rho_0 \sim \int \frac{dF}{v_{\vec{k}}} \int \frac{dF'}{v_{\vec{k}'}} |\tilde{V}(\vec{k} - \vec{k}')|^2 \left(1 - \frac{\vec{k} \cdot \vec{k}'}{k^2}\right) \int d\hbar\omega \frac{\hbar\omega}{kT} \frac{e}{e^{\hbar\omega/kT} - 1} S(\vec{k} - \vec{k}', \omega)$$

Für hohe Temperatur ist $\frac{\hbar\omega}{kT} \frac{e}{e^{\hbar\omega/kT} - 1} \approx 1$. Daher geht nur die gleichzeitige Korrelationsfunktion

$$S'(\vec{K}) = \int d\omega S'(\vec{K}, \omega) = \sum_{mn} \left\{ \langle e^{i\vec{K}\vec{R}^m} e^{-i\vec{K}\vec{R}^n} \rangle - \langle e^{i\vec{K}\vec{R}^m} \rangle \langle e^{-i\vec{K}\vec{R}^n} \rangle \right\}$$

$$S'(\vec{K}) \cong \frac{\hbar}{2M} \sum_{\sigma=1}^3 \frac{|\vec{K} \cdot \vec{P}^\sigma(\vec{q})|^2}{\Omega_\sigma(q)} (2n(\Omega_{\vec{q}\sigma})) \cong \sum_{\sigma=1}^3 \frac{|\vec{K} \cdot \vec{P}^\sigma(\vec{q})|^2}{M\Omega_\sigma^2(q)} kT$$

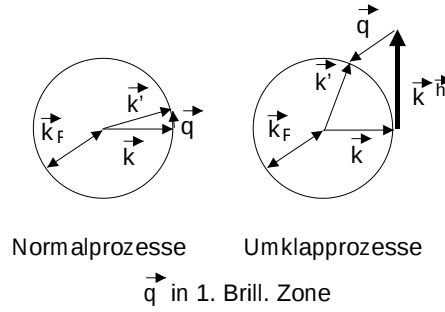
in die Streuung ein. Der Widerstand variiert daher für $kT \geq k\Theta_D$ wie $\rho_0(T) \sim kT$. Für noch höhere Temperaturen gibt es dann quadratische Korrekturen $\rho_0^2 \sim (kT)^2$ auf Grund von Mehrphononprozessen und anharmonischen Korrekturen.

Das obige Ergebnis hätte man auch viel einfacher erhalten können.

Da nur die gleichzeitige Korrelationsfunktion $S'(\vec{K})$ in die Streuung eingeht, streuen die Blochelektronen an der eingefrorenen Auslenkungsordnung, über die thermisch zu mitteln ist. Man kann daher direkt mit den Formeln für elastisch Streuung starten und die statische Korrelationsfunktion $S'(\vec{K})$ verwenden (quasielastische Näherung).

Für niedrigere Temperaturen $T \ll \Theta_D$ gilt dies jedoch nicht. Insbesondere gibt es keinen Beitrag zum Widerstand von den Nullpunktschwankungen. Man erhält, wenn man die Ein-Phonon-Näherung für $S(\vec{K}, \omega)$ einsetzt und die ω -Integration mit Hilfe der δ -Funktionen $\delta(\omega \pm \Omega_\sigma(\vec{q}))$ ausführt:

$$\rho_0 \sim \frac{1}{kT} \int dF_{\vec{k}} \int dF_{\vec{k}'} |\tilde{V}(\vec{k} - \vec{k}')|^2 \underbrace{\left(1 - \frac{\vec{k} \cdot \vec{k}'}{k^2}\right)}_{\cos \vartheta} \sum_{\sigma} \left| (\vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{P}^\sigma(\vec{q}) \right|^2 n(\Omega_{\vec{q}\sigma}) (n(\Omega_{\vec{q}\sigma}) + 1)$$



Wegen des Besetzungsfaktors $n(\Omega_{\vec{q}\sigma})$ bleiben effektiv nur die niederenergetischen Phononen mit $\hbar\Omega_{\vec{q}\sigma} \leq kT$ übrig, d.h. nur kleine q -Werte sind wichtig. Hier müssen wir Normalprozesse $\vec{k}' - \vec{k} = \vec{q} + \vec{K}^{\vec{h}}$ ($\vec{K}^{\vec{h}}$ = rez. Gittervektor) unterscheiden. Umklappprozesse frieren i.a. aus, wenn $\vec{K}^{\vec{h}}$ nicht auf der Fermikugel liegt, so dass bei $T \rightarrow 0$ nur Normalprozesse übrig bleiben. Der wichtigste Beitrag kommt von dem longitudinalen Schallwellen, für die $\vec{q} \cdot \vec{P}^{\sigma}(\vec{q}) = q$ ist. Für kleine $\vec{k} - \vec{k}' = \vec{q}$ erhält man daher mit $1 - \cos \vartheta \cong \frac{1}{2}(q/k_F)^2$ und $dF' = 2\pi q dq$, $\Omega_{\vec{q}\sigma} = c_l \vec{q}$

$$\rho_0 \sim |\tilde{V}(0)|^2 \frac{1}{kT} \int_0^{\infty} 2\pi q dq \frac{1}{2} \left(\frac{q}{2k_F} \right)^2 q^2 \frac{e^{xq}}{(e^{xq} - 1)^2}, \quad x = \frac{\hbar c_l}{kT}$$

$$= |\tilde{V}(0)|^2 \frac{1}{8k_F^2} \frac{(kT)^5}{(\hbar c_l)^6} \int_0^{\infty} 2\pi y^5 dy \frac{e^y}{(e^y - 1)^2} \sim (kT)^5 \quad \text{Bloch-Grüneisen-Gesetz}$$

Der Widerstand variiert daher bei tiefen Temperaturen wie T^5 . Diese sehr starke T -Abhängigkeit erhält man im wesentlichen infolge der starken Reduktion der Vorwärtsstreuung durch den Faktor $1 - \cos \vartheta \cong \frac{1}{2}(q/2k_F)^2$ und des Faktors q^2 von den Polarisationsstermen $|(\vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{P}^{\sigma}(\vec{q})|^2$. Umklappprozesse frieren zwar bei niederen Temperaturen auf Grund der thermischen Besetzungsfaktoren aus, sie haben also sehr große Vorfaktoren, da sowohl der Faktor $1 - \cos \vartheta_{\vec{k}\vec{k}'}$, als auch der Polarisationsfaktor $|\vec{K}^{\vec{h}} \cdot \vec{P}^{\sigma}|^2$ für $q \rightarrow 0$ endlich bleibt. Deshalb erhält man i.a. bei tieferen Temperaturen noch merkbliche Umklappbeiträge, die erst bei sehr tiefen Temperaturen aussterben. Beispiel: Kalium - Umklappprozesse sind bei $T > \sim 2K$ um den Faktor ≈ 10 größer als Normalprozesse, sterben aber bei $T < \sim 1K$ aus.

10.5 Wärmeleitfähigkeit

Während beim Stromtransport die treibende Kraft ein von außen angelegtes Feld ist, ist beim Wärme- bzw. Energietransport die treibende Kraft ein Temperaturgradient. Es gibt jedoch auch Kopplungsterme zwischen diesen Mechanismen, die als "thermoelektrische Effekte" bekannt sind, jedoch hier nicht weiter behandelt werden.

Wir betrachten daher ein System mit einem kleinen Temperaturgradienten $\frac{\partial T}{\partial \vec{r}}$ ohne äußeres Feld $\vec{E}$. Bei der Verteilungsfunktion

$$f(\vec{r}, \vec{k}, t) = f_{T(\vec{r})}^0(\varepsilon_{\vec{k}}) + \delta f(\vec{k}, \vec{r}), \quad f_{T(\vec{r})}^0(\varepsilon_{\vec{k}}) = \frac{1}{e^{(\varepsilon_{\vec{k}} - \mu)/kT(\vec{r})} + 1}$$

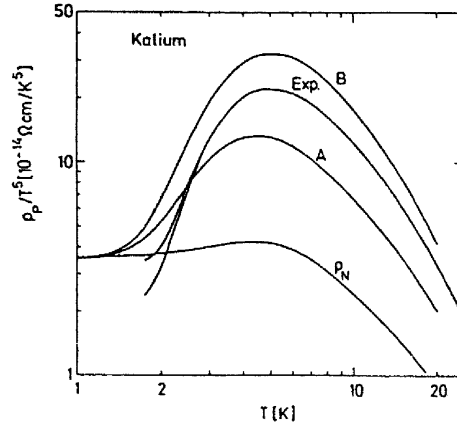


Bild 33.5

Temperaturabhängiger Anteil ρ_p des elektrischen Widerstands von Kalium bei tiefen Temperaturen, aufgetragen als $\log(\rho_p T^5)$ über $\log T$; Exp.: Experimentelle Kurven; A und B: Theorie für Ashcroft und Bardeen Pseudopotential (s. Fig. 33.6); ρ_N : Beitrag der N-Prozesse (Ekin und Maxfield 1971, exp. Kurven unterhalb 3 K für zwei verschiedene Proben nach van Kempen et al. 1976)

ist der ungestörte Term eine ortsunabhängige Fermiverteilung mit der lokalen Temperatur $T(\vec{r})$. Im Driftterm brauchen wir nur $f_{T(\vec{r})}^0$ mitzunehmen, da dies schon ein Glied $\sim \frac{\partial T}{\partial \vec{r}}$ ergibt.

$$\left\{ \frac{\partial}{\partial t} + \vec{v}_{\vec{k}} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{r}} + \frac{1}{\hbar} \left(e\vec{E} + \frac{e}{c} \vec{v}_{\vec{k}} \times \vec{B} \right) \partial_{\vec{k}} \right\} f(\vec{r}, \vec{k}, t) \approx \vec{v}_{\vec{k}} \cdot \frac{\partial f^0}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial \vec{r}} = - \frac{f^0}{\partial \varepsilon_{\vec{k}}} \frac{\varepsilon_{\vec{k}} - \mu}{T} \vec{v}_{\vec{k}} \cdot \frac{\partial T}{\partial \vec{r}}$$

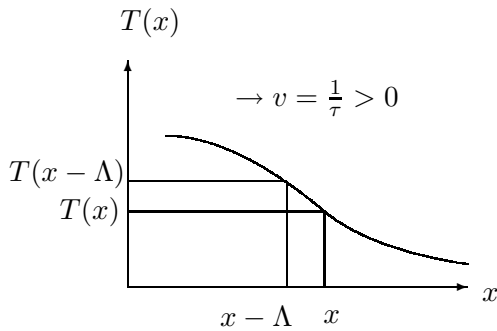
Im Stoßterm liefert dagegen $f_{t(\vec{r})}^0$ keinen Beitrag, da es sich um eine Gleichgewichtsverteilung handelt. Analog zum Fall der elektrischen Leitfähigkeit machen wir für $\delta f(\vec{k}, \vec{r})$ einen Ansatz, der linear in $\frac{\partial T}{\partial \vec{r}}$ ist

$$\delta f(\vec{k}, \vec{r}) = - \frac{\partial f_0}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial \vec{r}} \cdot \vec{\Lambda}^W(\vec{k}) = + \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon_{\vec{k}}} \frac{\varepsilon_{\vec{k}} - \mu}{T} \frac{\partial T}{\partial \vec{r}} \cdot \vec{\Lambda}^W(\vec{k})$$

Für die Gesamtverteilung

$$f(\vec{k}, \vec{r}) = f_0(\varepsilon_{\vec{k}}, T(\vec{r})) - \frac{\partial f_0}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial \vec{r}} \cdot \vec{\Lambda}^W(\vec{k}) \cong f_0\left(\varepsilon_{\vec{k}}, T\left(\vec{r} - \vec{\Lambda}^W(\vec{k})\right)\right)$$

bedeutet dies, dass die Temperatur in der Gleichgewichtsverteilung an der um die freie Weglänge $\vec{\Lambda}^W(\vec{k})$ verschobene Stelle $\vec{r} - \vec{\Lambda}^W(\vec{k})$ zu nehmen ist.



Da $\vec{\Lambda}(\vec{k}) \sim \vec{v}_{\vec{k}}$ ist, heißt dies in der nebenstehenden Abbildung, dass nach “rechts“ fliegende Elektronen “heißer“ sind, als es die Temperatur $T(x)$ angibt, da sie die Temperaturverteilung $T(x - \Lambda)$ der Stelle $x - \Lambda$ haben. Analog sind nach links fliegende Elektronen kälter, da $T(x + \Lambda) < T(x)$ ist. Dieses Ungleichgewicht der Ströme verursacht dann einen Wärmestrom, der dem Gradienten $\frac{\partial T}{\partial \vec{r}}$ entgegengerichtet ist.

Für die vektorielle freie Weglänge $\vec{\Lambda}^W(\vec{k})$ erhält man eine ähnliche linearisierte Boltzmann-Gleichung wie im Fall der elektrischen Leitfähigkeit. Als Lösung beschränken wir uns hier auf die Relaxationszeitnäherung, so dass $\vec{\Lambda}^W(\vec{k}) \cong \tau_k^W \cdot \vec{v}_k$ ist.

Bei bekanntem $f(\vec{r}, \vec{k})$ ist der Wärmestrom $\vec{j}_Q$ gegeben durch

$$\vec{j}_Q = \frac{1}{4\pi^3} \int d\vec{k} \vec{v}_k (\varepsilon_k - \mu) f(\vec{r}, \vec{k})$$

Um den Faktor $\varepsilon_k - \mu$ zu verstehen, müssen wir beachten, dass nach der Thermodynamik die Änderung der Entropier S gegeben ist durch

$$\delta Q|_{res.} = T dS = \underbrace{dU}_{\text{Änderung der inneren Energie}} - \mu dN + \underbrace{p dV}_{=0 \text{ (keine Volumenänderung)}}$$

Dabei ist δQ die zugeführte Wärme. Der Wärmestrom $\vec{j}_Q$ ist daher die Differenz zwischen dem Energiestrom

$$\vec{j}_U = \frac{1}{4\pi^3} \int d\vec{k} \vec{v}_k \varepsilon_k f(\vec{r}, \vec{k})$$

und dem Strom $\mu \cdot \vec{j}$ des chemischen Potentials ($\vec{j}$ ist der Teilchenstrom). In der Relaxationszeitnäherung erhält man damit

$$j_i^W = - \sum_{j=1}^3 \sigma_{ij}^W \frac{\partial T}{\partial r_i}$$

wobei der Wärmeleitfähigkeitstensor σ_{ij}^W gegeben ist durch

$$\sigma_{ij}^W = \frac{-1}{4\pi^3 T} \int d\vec{k} \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon_k} (\varepsilon_k - \mu)^2 v_i(\vec{k}) v_j(\vec{k}) \tau_k^W$$

Die Volumenintegration d^3k spalten wir auf in eine Integration dF über die Flächen konstanter Energie $\varepsilon_k = \varepsilon$ und eine Energieintegration $d\varepsilon$

$$d^3k = \frac{dF}{\hbar v_k} \cdot d\varepsilon$$

Beide Integrale kann man entkoppeln, wenn man näherungsweise die Oberflächenintegrale $\varepsilon_k = \varepsilon$ durch Fermiflächenintegrale $\varepsilon_k = E_F$ ersetzt, was wegen $E_F \gg kT$ erlaubt ist. Das verbleibende Energieintegral lässt sich exakt ausführen

$$\int d\varepsilon \left(-\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right) \frac{\varepsilon - \mu}{T} = k_B \int d\varepsilon \underbrace{\frac{e^{\beta(\varepsilon - \mu)}}{(e^{\beta(\varepsilon - \mu)} + 1)^2} (\beta(\varepsilon - \mu))^2}_{\text{symmetrisch um } \varepsilon = \mu} = k_B^2 T \underbrace{2 \int_0^\infty dx \frac{e^x}{(e^x + 1)^2} x^2}_{4 \int_0^\infty dx \frac{x}{e^x + 1} = \frac{\pi^2}{3}}$$

Ergebnis:

$$\sigma_{ij}^W = \frac{1}{4\pi^3 \hbar} \frac{\pi^2}{3} k_B^2 T \int_{\varepsilon(\vec{k})=E_F} d\vec{F} \frac{v_i(\vec{k}) v_j(\vec{k})}{v(\vec{k})} \tau_k^W$$

Der Vergleich mit dem elektrischen Leitfähigkeitstensor $\sigma_{ij}^{\text{elektr.}}$ zeigt, dass beide bis auf einen Faktor LT mit $L = \frac{\pi^2 k^2}{3 e^2}$, die Lorentzzahl, übereinstimmen.

$$\sigma_{ij}^W / \sigma_{ij}^{\text{elektr.}} = LT \quad \text{mit} \quad L = \frac{\pi^2 k^2}{3 e^2} \quad \underline{\text{Wiedemann-Franz Gesetz}}$$

Diese Gleichheit beruht jedoch auf der Annahme, dass die Lebensdauer τ_k^W und die Transportlebensdauer τ_k^{tr} bzw. die analogen vektoriellen freien Weglängen $\vec{\Lambda}(\vec{k})$ gleich sind. Für den Phononenwiderstand stimmt dies nur bei hohen Temperaturen, während es bei der elastischen Streuung exakt erfüllt ist.

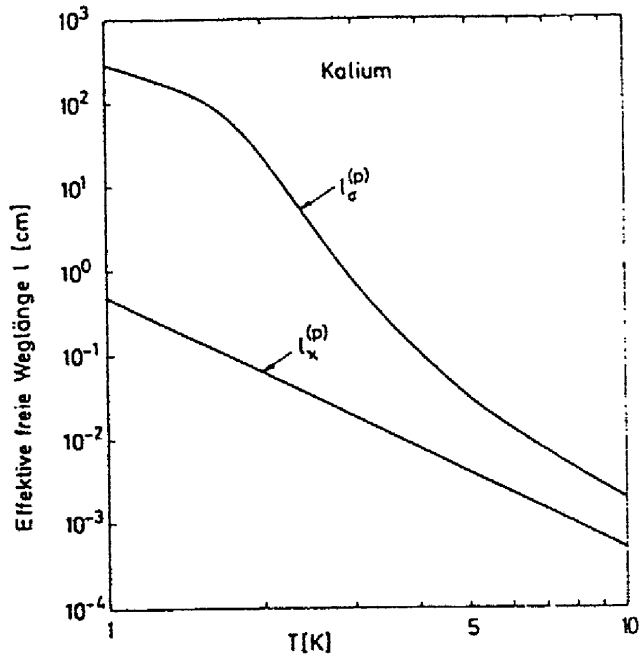


Bild 33.9

Effektive freie Weglänge für Elektron-Phonon Streuung aus elektrischem Widerstand ($l_e^{(p)}$) und Wärmewiderstand ($l_k^{(p)}$) (Daten für ρ aus van Kempen et al. 1976, für κ aus Newrock und Maxfield 1973)

Literatur: Transporttheorie

J. Jäckle, Einführung in die Transporttheorie, Vieweg 1978

J.M. Ziman, Electrons and Phonons, Clarendon Press, 1960

I. Westig / Mrosan / Ziesche : Multiple scattering of point defects in metals: Electron properties, Teubner Texte zur Physik, Bd. 21, Leipzig 1987

Gültigkeit des Wiedemann-Franz Gesetzes für elastische Streuung
(Defekstreuung und Phononenstreuung bei hohen T (quadratisch))

elektrische Leitfähigkeit:

$$f(\vec{k}) = f_0(\varepsilon_{\vec{k}}) - \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon_{\vec{k}}} \vec{\Lambda}^e(\vec{k}) \cdot e\vec{E} \cong f_0 \left(\varepsilon_{\vec{k}} - \vec{\Lambda}^e(\vec{k}) \cdot e\vec{E} \right)$$

$$\begin{aligned}\left.\frac{\partial f}{\partial t}\right|_{\text{Drift}} &= e\vec{E} \cdot \vec{v}_{\vec{k}} \cdot \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon_{\vec{k}}} \\ \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon_{\vec{k}}} \vec{v}_{\vec{k}} &= \int d\vec{k}' \sigma(\vec{k}, \vec{k}') \left(\vec{\Lambda}^e(\vec{k}') - \vec{\Lambda}^e(\vec{k}) \right) \\ \sigma(\vec{k}, \vec{k}') &= \sum (\vec{k}, \vec{k}') \left(1 - f_0(\vec{k}) \right) f_0(\vec{k}') / kT = \sigma(\vec{k}, \vec{k}')\end{aligned}$$

thermische Leitfähigkeit:

$$\begin{aligned}f(\vec{k}, \vec{r}) &= f^0(\varepsilon_{\vec{k}}, T(\vec{r})) - \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon_{\vec{k}}} \frac{\varepsilon_{\vec{k}} - \mu}{T} \vec{\Lambda}^W(\vec{k}) \cdot \left(-\frac{\partial T}{\partial \vec{r}} \right) \\ &\cong f^0\left(\varepsilon_{\vec{k}}, T\left(\vec{r} - \vec{\Lambda}^W(\vec{k})\right)\right) \\ \left.\frac{\partial f}{\partial t}\right|_{\text{Drift}} &= \left(-\frac{\partial f^0}{\partial \varepsilon_{\vec{k}}} \right) \cdot \vec{v}_{\vec{k}} \frac{\varepsilon_{\vec{k}} - \mu}{T} \frac{\partial f^0}{\partial \varepsilon_{\vec{k}}} \\ \frac{\partial f^0}{\varepsilon_{\vec{k}}} \frac{\varepsilon_{\vec{k}} - \mu}{T} \vec{v}_{\vec{k}} &= \int d\vec{k}' \sigma(\vec{k}, \vec{k}') \left(\frac{\varepsilon_{\vec{k}'} - \mu}{T} \vec{\Lambda}^W(\vec{k}') - \frac{\varepsilon_{\vec{k}} - \mu}{T} \vec{\Lambda}^W(\vec{k}) \right)\end{aligned}$$

falls Streuung elastisch $\varepsilon_{\vec{k}'} = \varepsilon_{\vec{k}}$:

$$\frac{\partial f^0}{\partial \varepsilon_{\vec{k}}} \vec{v}_{\vec{k}} = \int d\vec{k}' \sigma(\vec{k}, \vec{k}') \left(\vec{\Lambda}^W(\vec{k}') - \vec{\Lambda}^W(\vec{k}) \right) \Rightarrow \vec{\Lambda}^W(\vec{k}) = \vec{\Lambda}^e(\vec{k})$$

also Wiedemann-Franz Gesetz korrekt für tiefe Temperaturen, wo elastische Streuung überwiegt. Auch korrekt für hohe Temperaturen, da dann Phononen quasielastisch behandelt werden können.

Diskussion Jäckle: horizontale und vertikale Prozesse

Teil IV

Magnetismus

Kapitel 11

Atomarer Magnetismus und magnetische Wechselwirkungen

11.1 Dia- und Paramagnetismus von Atomen und Ionen

11.2 Magnetsiche Austauschwechselwirkungen

11.3 Wasserstoffmolekül und Heisenberg-Operator

Kapitel 12

Bandmagnetismus

Die Diskussion des spin-polarisierten homogenen Elektronengases führte zu einer magnetischen Instabilität bzw. eines vollpolarisierten, ferromagnetischen Grundzustandes für Elektronendichten $r_S > 5.45$ a.u.. Berücksichtigt man allerdings Elektronenkorrelationen so tritt der ferromagnetische Zustand erst bei extrem geringen Dichten von $r_S \approx 80$ a.u. auf. Offensichtlich ist die Theorie des homogenen Elektronengases in Hartree-Fock (HF) Näherung keine quantitative Theorie, sondern ist eine Modell mit eigenem Recht und läßt uns den Ursprung des Ferromagnetismus verstehen.

Reale Ferromagnete, wie die klassischen ferromagnetischen $3d$ Metalle, Fe, Co, Ni, oder das $4f$ Metall Gd, zeichnen sich durch relativ lokalisierte $3d$ und $4f$ Wellenfunktionen aus; Wellenfunktionen ohne Knoten. Für diese ist natürlich die ebene Welle nur eine schlechte Approximation. Der Übergang von der ebenen Welle zu lokalisierten Wellenfunktionen bedeutet den Übergang von der räumlich homogenen zur räumlich inhomogenen Lösung der Hartree-Fock (HF) Gleichungen. Dies ist aber hochgradig nicht-trivial. Die in der Vorlesung Theoretische Festkörperphysik 1 von Herrn Capellmann eingeführte Dichtefunktionaltheorie (DFT) hat genau ihre Stärke in der Behandlung inhomogener Systeme, zusätzlich berücksichtigt sie noch Korrelationseffekte, und ist deshalb ganz erheblich zuverlässiger als die HF-Näherung.

12.1 Stonermodell für Ferromagnete

Was wir aber direkt aus den HF-Gleichungen und aus den Kohn-Sham Gleichungen übernehmen können, ist die Struktur einer Schrödinger-artigen Gleichung mit einem spinabhängigen Potential $V_{eff}^{\pm}(\vec{r})$

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \partial_{\vec{r}}^2 + V_{eff}^{\pm}(\vec{r}) \right) \psi_m^{\pm}(\vec{r}) = \varepsilon_m^{\pm} \psi_m^{\pm}(\vec{r})$$

mit $V_{eff}^{\pm}(\vec{r}) = v(\vec{r}) + \int d\vec{r}' \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} n(\vec{r}') + v_{xc}^{\pm}(\vec{r}) \mp \mu_B H$, H = Magnetfeld

mit $n(\vec{r}) = n^+(\vec{r}) + n^-(\vec{r}) = \sum_m |\psi_m^+(\vec{r})|^2 + \sum_m |\psi_m^-(\vec{r})|^2$ Ladungsdichte

$m(\vec{r}) = n^+(\vec{r}) - n^-(\vec{r}) = \sum_m |\psi_m^+(\vec{r})|^2 - \sum_m |\psi_m^-(\vec{r})|^2$ Magnetisierungsdichte

welche zu lösen ist. Außer im Magnetfeld tritt die Spin-Abhängigkeit des effektiven Potentials nur im Austauschkorrelationspotential $v_{xc}^{\pm}(\vec{r})$ auf. In der lokalen Dichtenäherung kann man die Austauschkorrelationsenergie $\varepsilon_{xc}(r_s, \xi)$ näherungsweise bis zu quadratischen Gliedern in $\xi = \frac{n^+ - n^-}{n^+ + n^-} = \frac{m}{n}$ entwickeln, da die relative Polarisation ξ auch bei großer Magnetisierung i.a. relativ klein ist ($\xi \lesssim 0,2$):

$$\varepsilon_{xc}(r_s, \xi) = \varepsilon_{xc}(r_s, 0) + \frac{1}{2} \varepsilon_{xc}''(r_s, 0) \xi^2 + \dots$$

Für das Austauschkorrelationspotential $v_{xc}^{\pm}(\vec{r})$ bedeutet dies, dass wir neben dem paramagnetischen Term in niedrigster Ordnung von ξ bzw. m ein Zusatzpotential erhalten, dass proportional zur lokalen Magnetisierung $m(\vec{r})$ ist und verschiedenes Vorzeichen für beide Spinrichtungen hat.

$$V_{eff}^{\pm}(\vec{r}) = V_{eff}^{para}(\vec{r}) \mp \tilde{V}(n(\vec{r}))m(\vec{r}) \quad , \quad \tilde{V} > 0$$

Elektronen mit + Spinrichtung erfahren daher ein Potential, das stärker anziehend ist als das paramagnetische Potential V_{eff}^{para} , während Elektronen mit – Spinrichtung ein abstoßendes

Potential erfahren. Daher werden mehr + Zustände (Majoritätselektronen) als – Zustände besetzt (Minoritätselektronen).

Im Stonermodell für Ferromagnete simuliert man diese Anhebung bzw. Absenkung des Potentials für verschiedene Spinrichtungen durch eine konstante

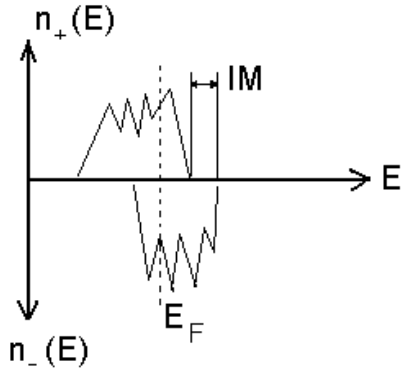
$$V_{eff}^{\pm}(\vec{r}) = V_{eff}^{para}(\vec{r}) \mp \frac{1}{2}IM \quad M = \int_{V_z} d\vec{r} m(\vec{r})$$

Dabei ist M das lokale Moment in der Zelle, dass für alle Atome den gleichen Wert hat (wie es bei elementaren Ferromagneten wie Fe, Co und Ni der Fall ist). I ist das Austauschintegral (etwa $0,7 \sim 0,8 \text{ eV}$ für 3d-Elektronen). Da die Spinabhängigkeit des Potentials nur durch eine Konstante $\mp \frac{IM}{2}$ beschrieben wird, ändern sich die Wellenfunktionen $\psi_{k\nu}^{pm}(\vec{r})$ durch die Spinpolarisation nicht.

$$\psi_{k\nu}^{pm}(\vec{r}) = \psi_{k\nu}^{para}(\vec{r})$$

Allerdings werden die Eigenwerte $\varepsilon_{k\nu}^{\pm}$ um die Konstante $\mp \frac{IM}{2}$ abgesenkt bzw. angehoben:

$$\varepsilon_{k\nu}^{\pm} = \varepsilon_{k\nu}^{para} \mp \frac{IM}{2}$$



Man spricht von einer spinaufgespaltenen Bandstruktur. Insbesondere sind die Zustandsdichten $n_{\pm}(E)$ für beide Spinrichtungen identisch mit der paramagnetischen Zustandsdichte $n_0(E)$, die jedoch um $\mp \frac{IM}{2}$ zu niedrigeren bzw. höheren Energie verschoben ist.

$$n_{\pm}(E) = n_0\left(E \pm \frac{IM}{2}\right)$$

Durch Integration über alle besetzten Zustände unterhalb E_F erhalten wir daher die folgenden Gleichungen für die Zahl N der Elektronen und für das Moment M pro Zelle

$$N = \int_{-\infty}^{E_F} dE \left\{ n_0\left(E + \frac{IM}{2}\right) + n_0\left(E - \frac{IM}{2}\right) \right\}$$

$$M = \int_{-\infty}^{E_F} dE \left\{ n_0\left(E + \frac{IM}{2}\right) - n_0\left(E - \frac{IM}{2}\right) \right\}$$

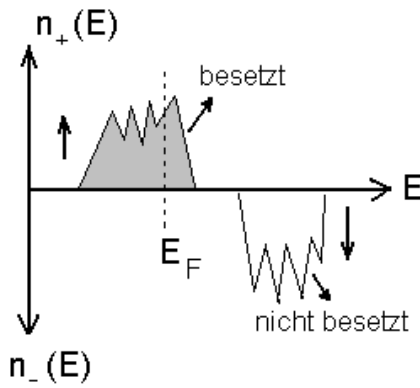
Da N fest ist und $n_0(E)$ durch eine paramagnetische Rechnung festgelegt ist, bestimmen diese beiden Gleichungen die Unbekannten E_F und M . Bestimmt man aus der obigen Gleichung $E_F = E_F(M)$, so muss man zur Festlegung von M noch die folgende Gleichung selbstkonsistent lösen:

$$M = F(M) \quad \text{mit} \quad F(M) = \int_{-\infty}^{E_F(M)} dE \left\{ n_0\left(E + \frac{IM}{2}\right) - n_0\left(E - \frac{IM}{2}\right) \right\}$$

$F(M)$ hat folgende Eigenschaften: a) $F(0) = 0$

b) $F(-M) = -F(M)$ bzw. $E_F(-M) = E_F(M)$

c) $F(\pm\infty) = \pm M_{\infty}$ und $-M_{\infty} \leq F(M) \leq +M_{\infty}$



M_∞ ist die Sättigungsmagnetisierung. Für große M sind die Zustandsdichten $n_+(E)$ und $n_-(E)$ auf der Energieachse vollständig separiert, so dass zuerst das Majoritätsband und dann das Minoritätsband besetzt wird. Diese Besetzung entspricht offenbar der Besetzung im atomaren Grenzfall, bei der nach der ersten Hund'schen Regel das Gesamtmoment der Schale maximal wird. In der Tat ist $|F(M)| \leq M_\infty$, da bei einem teilweisen Überlapp der Zustandsdichten auf der Energieachse beide Subbänder gleichzeitig besetzt werden, wodurch $F(M)$ reduziert wird.

d) $F'(M) \geq 0$ monoton steigend

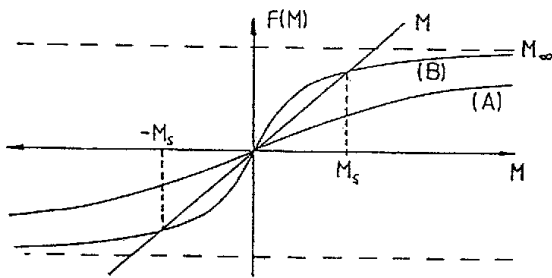
$$F'(M) = \frac{I}{2} \left\{ n_0 \left(E_F + \frac{IM}{2} \right) + n_0 \left(E_F - \frac{IM}{2} \right) \right\} + \left\{ n_0 \left(E_F + \frac{IM}{2} \right) - n_0 \left(E_F - \frac{IM}{2} \right) \right\} \frac{dE_F}{dM}$$

$\frac{dE_F}{dM}$ berechnet man aus $dN = 0$

$$dN = 0 = \frac{\partial N}{\partial E_F} dE_F + \frac{\partial N}{\partial M} dM = (n_0^+ + n_0^-) dE_F + \frac{I}{2} (n_0^+ - n_0^-) dM$$

$$\text{mit } n_0^\pm = n_0 \left(E_F \pm \frac{IM}{2} \right) \geq 0$$

$$F'(M) = \frac{I}{2} (n_0^+ - n_0^-) \left\{ 1 - \left(\frac{n_0^+ - n_0^-}{n_0^+ + n_0^-} \right)^2 \right\} \geq 0$$



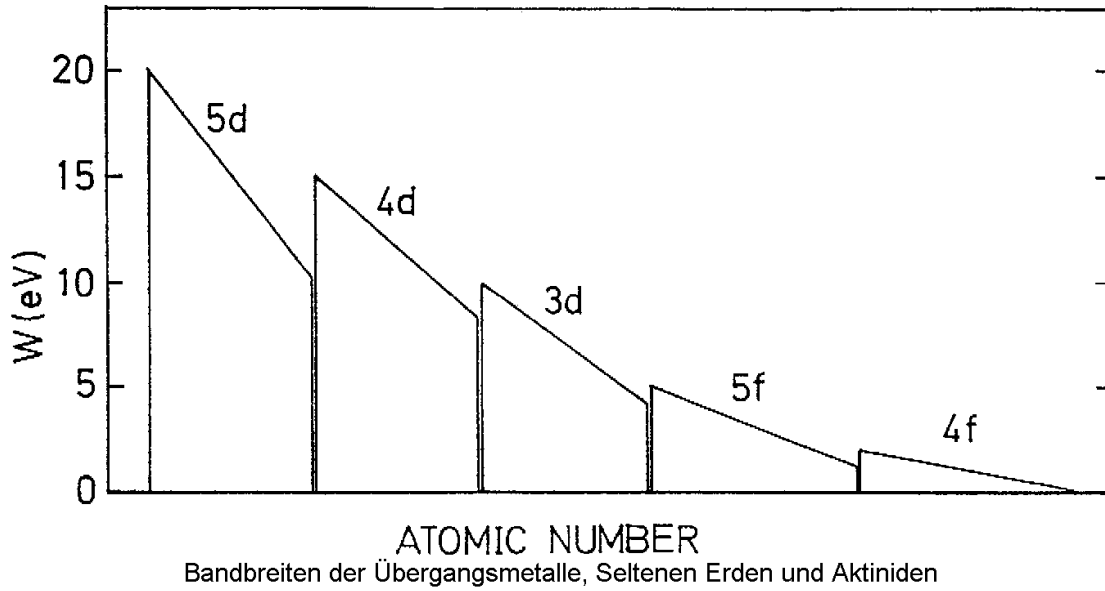
Graphische Lösung des Stonermodells

Auf Grund dieser Charakteristika der Funktion $F(M)$ ist die graphische Lösung der Gleichung $M = F(M)$ nebenstehend skizziert. Es gibt mehrere Lösungstypen. Die wichtigsten sind:

Fall A (Paramagnetischer Zustand): Es existiert nur die triviale Lösung $M = 0$

Fall B (Ferromagnetischer Zustand): Neben der trivialen Lösung $M = 0$ gibt es zwei Lösungen mit einer endlichen spontanen Magnetisierung $\pm M_s$. Im Abschnitt "Spinsuszeptibilität von Paramagneten" werden wir zeigen, dass die ferro-

magnetischen Lösungen stabil und die paramagnetische instabil ist. Eine hinreichende Bedingung für eine ferromagnetische Lösung ist daher: $F'(0) > 1$, da dann die Kurve $F(M)$ bei einem endlichen Wert M_s die Gerade M schneiden muss. Aus obiger Darstellung von $F(M)$ erhält man daher das sogenannte Stonerkriterium für Ferromagnetismus



$$F'(0) = I n_0(E_F^0) > 1 \quad .$$

Dabei ist $n_0(E)$ die paramagnetische Zustandsdichte (normiert auf $2l + 1$), z.B. 5 für $l = 2$) und E_F^0 die paramagnetische Fermienergie. Ferromagnetismus wird also begünstigt durch ein großes Austauschintegral I und - was viel wichtiger ist - durch eine hohe Zustandsdichte reziprok zur Bandbreite W , da das Integral

$$\int dE n_0(E) = (2l + 1)$$

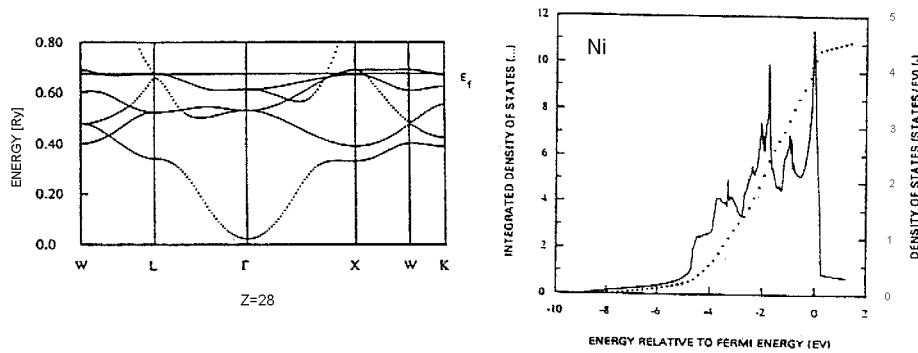
auf $(2l + 1)$ normiert ist. Je stärker die Elektronen lokalisiert sind, umso geringer ist die Bandbreite und umso größer ist die Zustandsdichte. Daher begünstigt die Lokalisierung den Magnetismus. Im atomaren Grenzfall ist der Überlapp der Wellenfunktionen und daher auch die Bandbreite null. Das Stonerkriterium ist daher immer erfüllt. Die Funktion $F(M)$ ist in diesem Fall eine Sprungfunktion: $F(M) = +M_\infty$ für $M > 0$ und $-M_\infty$ für $M < 0$, so dass man als Lösung immer das maximal mögliche Moment m_∞ erhält, wie es die 1. Hund'sche Regel verlangt.

In kritischen Fällen hängt es von Details der Zustandsdichte $n_0(E_F^0)$ ab, ob ein Material magnetisch ist oder nicht. Z.B. ist α -Fe (bcc) magnetisch, aber γ -Fe (fcc) ist nicht magnetisch, da das Stonerkriterium nicht erfüllt werden kann.

12.2 Bandstrukturen von Ferromagneten (Fe, Co, Ni)

Im folgenden zeigen wir die Ergebnisse von Dichtefunktionalrechnungen für die Bandstrukturen und Zustandsdichten von Ni (fcc) und Fe (bcc).

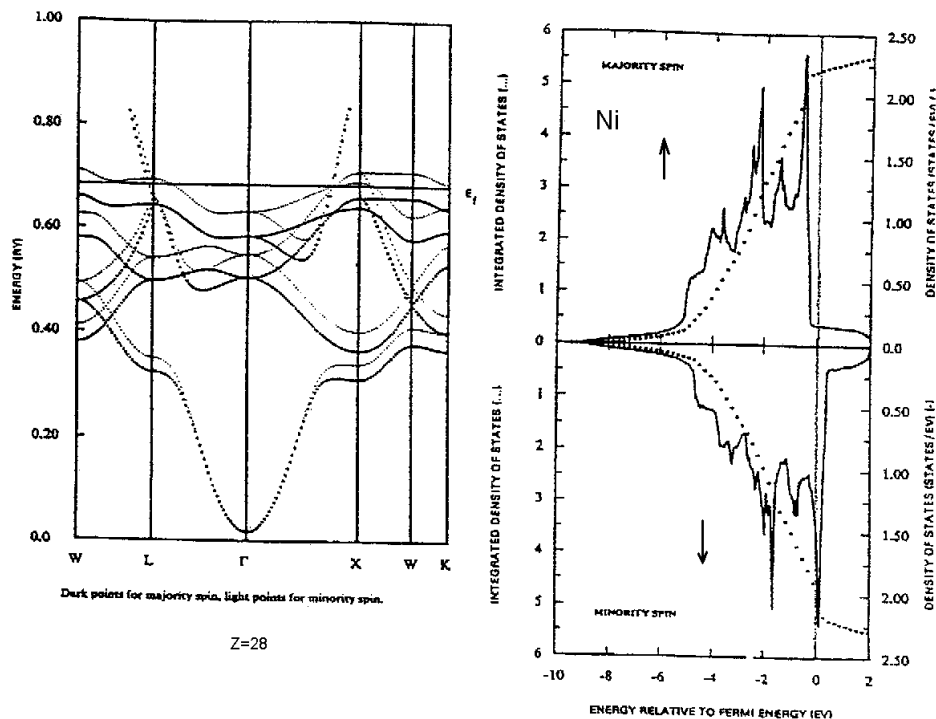
Zunächst die Bandstruktur und Zustandsdichte von paramagnetischem Ni als Ergebnis einer Rechnung ohne Spinpolarisation.



Das d-Band ist - bis auf 0,6 Zustände oberhalb E_F - fast vollständig besetzt. Die Zustandsdichte an der Fermienergie ($n_0(E_F^0)$) ist relativ hoch, so dass das Stonerkriterium erfüllt ist (Es ist $In_0(E_F^0) \approx 2$). Daher ist der paramagnetische Zustand instabil.

Eine Rechnung mit Spinpolarisation führt auf eine spinaufgespaltene Bandstruktur mit einer mehr oder weniger Energieunabhängigen Aufspaltung IM . Allerdings sind nur die d-Bänder aufgespalten. Die parabelförmigen sp-Bänder zeigen nur eine sehr schwache Aufspaltung, die durch Hybridisierung mit den polarisierten d-Elektronen entsteht. Wegen ihrer starken Delokalisierung haben die sp-Elektronen keine intrinsische Tendenz zu einem magnetischen Verhalten.

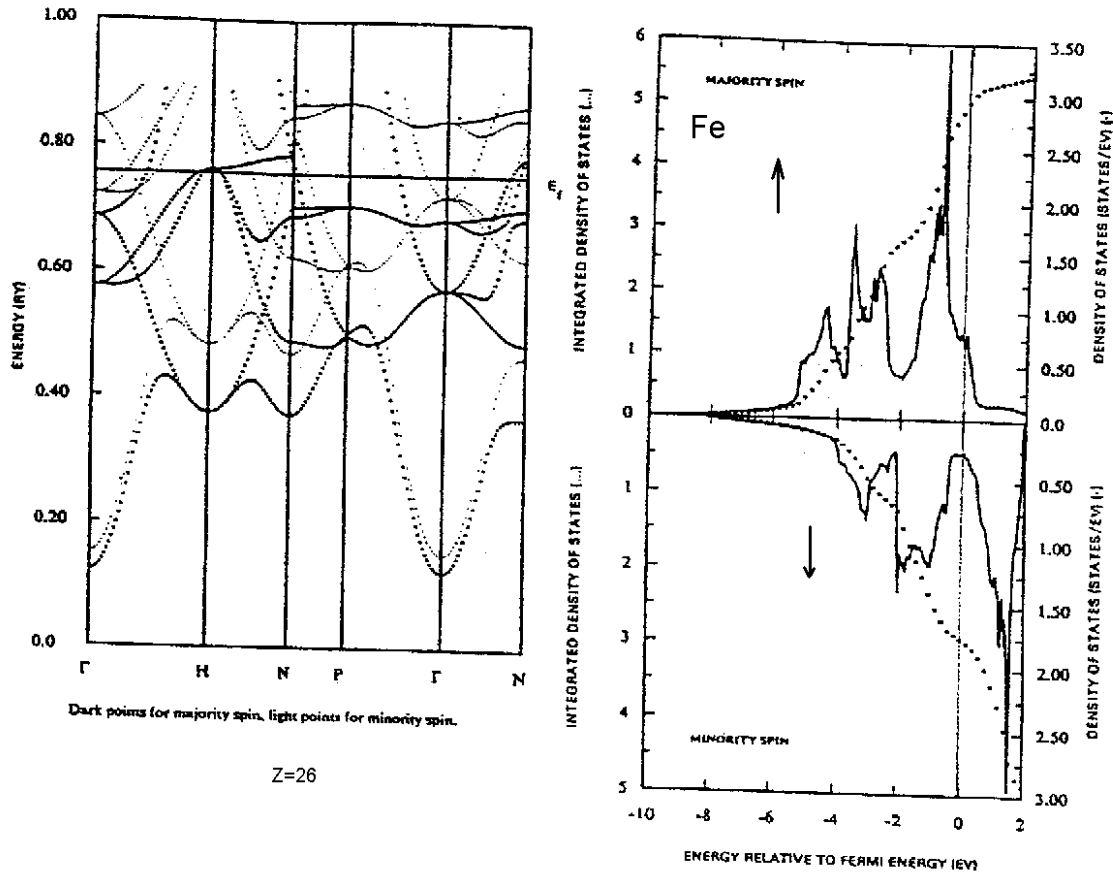
In Ni ist das Majoritätsband vollständig besetzt. Man spricht daher von einem starken Fer-



Bandstruktur und Zustandsdichte von ferromagn. Nickel

romagneten. Im Minoritätsband sind daher 0,6 d-Zustände unbesetzt, ähnlich wie in der paramagnetischen Rechnung. Da die sp-Elektronen praktisch keinen Beitrag zum Moment leisten, hat folglich Ni ein Moment von $0,6\mu_B$.

Ähnliche Ergebnisse erhält man für α -Fe (bcc). Die Spinaufspaltung ist jedoch wesentlich

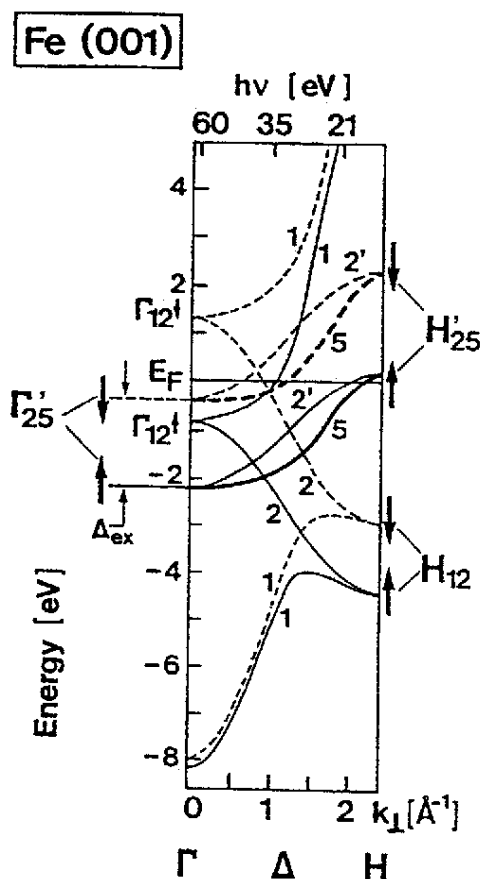


größer, eine Folge des größeren Fe-Momentes von $2,2\mu_B$. Im Gegensatz zu Ni ist das Majoritätsband von Fe nicht ganz voll; etwa 0,4 d-Zustände sind unbesetzt. Man bezeichnet daher Eisen als einen schwachen Ferromagneten (obwohl das Fe-Moment wesentlich größer ist als das Ni-Moment). An der Bandstruktur von Fe erkennt man auch deutlich Effekte, die nicht durch das Stonermodell wiedergegeben werden. Zum Beispiel ist die Austauschspaltung deutlich Energieabhängig, und im unteren Teil des d-Bandes deutlich kleiner als im oberen Teil. Auch ist das Majoritätsband etwas schwächer als das Minoritätsband. Beide Effekte sind im wesentlichen eine Folge der Energieabhängigkeit der Wellenfunktion. Alles in allem zeigt sich jedoch, dass das Stonermodell den Grundzustand von Ferromagneten recht gut beschreibt.

Aus den Bandstrukturechnungen erhält man folgende magnetische Momente für Fe, Co und Ni (in $\mu_B/Atom$; * reine Spinbeiträge; + Spin+Orbitalbeiträge):

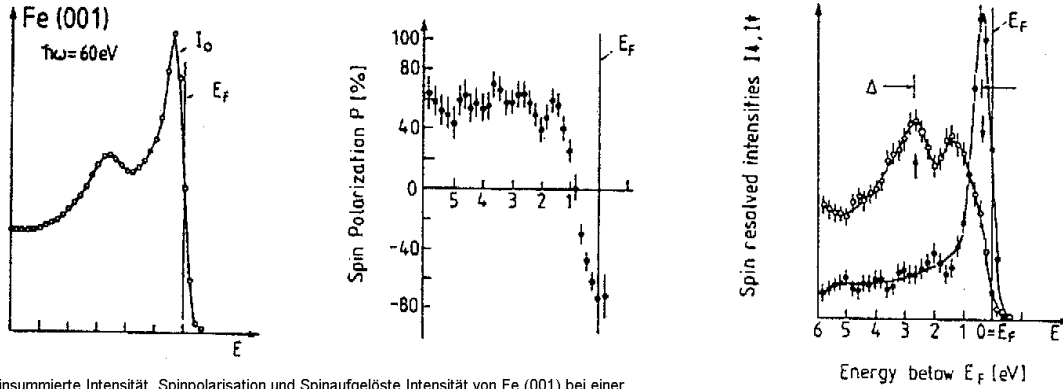
	Fe	Co	Ni
Theorie	2,15	1,56	0,59
Experimente	2,12*	1,57*	0,55*
	2,22 ⁺	1,71 ⁺	0,61 ⁺

Berechnet wurden nur die Spin-Momente. Zusätzlich gibt es noch kleine Orbitalmomente, die etwa 10% der Spinbeiträge im Fall von Ni und 4% im Fall von Fe ausmachen. der Bahndrehimpuls ist also nicht ganz unterdrückt.



Energiebänder von Fe entlang der Γ -H Richtung der Brillouin Zone nach Wang und Callaway. Dick gedruckte Linien bezeichnen erlaubte Anfangszustände bei normaler Emission mit s-polarisiertem Licht.

Spin- und Winkelaufgelöste Photoemission erlaubt die experimentelle Bestimmung der spin-aufgespaltenen Bandstruktur von Ferromagneten. Auf Grund von Dipol-Auswahlregeln sind nur bestimmte Übergänge erlaubt. Bei s-polarisiertem Licht und normaler Emission sind nur die dickgezeichneten Bänder für Spin $\uparrow$ und Spin $\downarrow$ als Anfangszustände möglich. Bei einer Energie- und Spin-Analyse der emittierten Elektronen findet man für verschiedene Energien, die im wesentlichen durch die Spin-Aufspaltung der Γ'_{25} -Zustände am Γ -Punkt hervorgerufen werden. Im Fall von Ni ist die Übereinstimmung mit den Rechnungen weniger gut. Zum Beispiel ist die berechnete Spinaufspaltung etwa um einen Faktor 2 zu groß.



Spinsummierte Intensität, Spinpolarisation und Spinaufgelöste Intensität von Fe (001) bei einer Photoenergie $h\nu = 60\text{eV}$.

E. Kisker et al. Phys. Rev. Lett. 52, 2285 (84)

12.3 Spinsuszeptibilität von Paramagneten

In diesem Abschnitt wollen wir das Stonermodell erweitern und den Response auf ein homogenes Magnetfeld B untersuchen. Die Selbstkonsistenzgleichungen für die Fermienergie E_F und die Magnetisierung M lauten dann:

$$N = \int_{E_F} dE \left\{ n_0 \left(E + \frac{IM}{2} + \mu_B B \right) + n_0 \left(E - \frac{IM}{2} - \mu_B B \right) \right\}$$

$$M = \int_{E_F} dE \left\{ n_0 \left(E + \frac{IM}{2} + \mu_B B \right) - n_0 \left(E - \frac{IM}{2} - \mu_B B \right) \right\}$$

bzw. $M = F \left(M + 2 \frac{\mu_B}{I} B \right)$

Die Eigenschaften der Funktion $F(x)$ wurden bereits diskutiert. Bei einem Paramagneten gibt es im feldfreien Fall nur die triviale Lösung $M = 0$. Für kleine B können wir daher die obigen Gleichungen in B bzw. M linearisieren.

$$M = F'(0) \left(M + 2 \frac{\mu_B}{I} B \right) \quad \text{mit} \quad F'(0) = I n_0(E_F^0)$$

$$M = \underbrace{\frac{1}{1 - I n_0(E_F^0)}}_{\text{Stoner-Verstärkungsfaktor } S} \times \underbrace{n_0(E_F^0) 2 \mu_B}_{\text{Pauli-Suszeptibilität } \chi_0} \times B = \chi B, \quad \chi = S \chi_0$$

Das Ergebnis von Pauli ($\chi_0 = 2 \mu_B n_0(E_F^0)$) erhält man, wenn man die Austauschwechselwirkung der Elektronen vernachlässigt, d.h. die Elektronen als unabhängig handelt. Die Austauschwechselwirkung äußert sich also in dem Stoner-Faktor $S = \frac{1}{(1 - I n_0(E_F^0))}$. Dieser divergiert, wenn das Stonerkriterium für Ferromagnetismus gerade erfüllt ist: $S = \infty$ für $I n_0(E_F^0) = 1$. In diesem Grenzfall erhalten wir einen unendlichen Response $M = \infty$, bzw. $\chi = \infty$, was die Instabilität des paramagnetischen Zustandes signalisiert.

Bei einem Ferromagneten im Feld B müssen wir um die ferromagnetische Lösung M_0 , definiert durch $M_0 = F(M_0)$, linearisieren. Mit $M = M_0 + \Delta M$ erhält man

$$\Delta M = F'(M_0) \left(\Delta M + 2 \frac{\mu_B}{I} B \right) = \frac{1}{1 - F'(M_0)} F'(M_0) \frac{2\mu_B}{I} B = \chi B$$

$$\text{mit } F'(M_0) = \frac{I}{2} (n_0^+ + n_0^-) \left\{ 1 - \left(\frac{n_0^+ - n_0^-}{n_0^+ + n_0^-} \right)^2 \right\} \approx \frac{I}{2} (n_0^+ + n_0^-) > 0$$

$$\text{und } n_0^\pm = n_0 \left(E_F \pm \frac{IM_0}{2} \right)$$

Auch diese Suszeptibilität divergiert, wenn man vom ferromagnetischen Zustand in den paramagnetischen übergeht ($F'(M_0) = 1$). Für $M_0 = 0$ erhält man das gleiche Ergebnis wie im paramagnetischen Fall.

Für kleine B ist die Änderung der Magnetisierungsenergie (ohne Einschluss des äußeren Feldes B) gegeben durch:

$$\Delta \tilde{E} = \tilde{E}(M) - \tilde{E}(M_0) \cong \frac{1}{2} \chi B^2 = \frac{1}{2} \frac{1}{\chi} (\Delta M)^2$$

Das System ist stabil ($\left(\frac{\partial^2 \tilde{E}}{\partial M^2} \right)_{M_0} > 0$, lokales Minimum) falls die Suszeptibilität $\chi > 0$ ist, während für $\chi < 0$ das System instabil ist, da ein lokales Maximum ($\left(\frac{\partial^2 \tilde{E}}{\partial M^2} \right)_{M_0} < 0$) der Energie $\tilde{E}(M)$ vorliegt.

Beweis von $\Delta \tilde{E} = \frac{1}{2} \frac{1}{\chi} (\Delta M)^2$:

Für das Energiefunktional

$$E\{n_+(\vec{r}); n_-(\vec{r}); B\} = E\{n_+(\vec{r}); n_-(\vec{r}); 0\} - B \underbrace{\mu_B \int_V d\vec{r} m(\vec{r})}_M$$

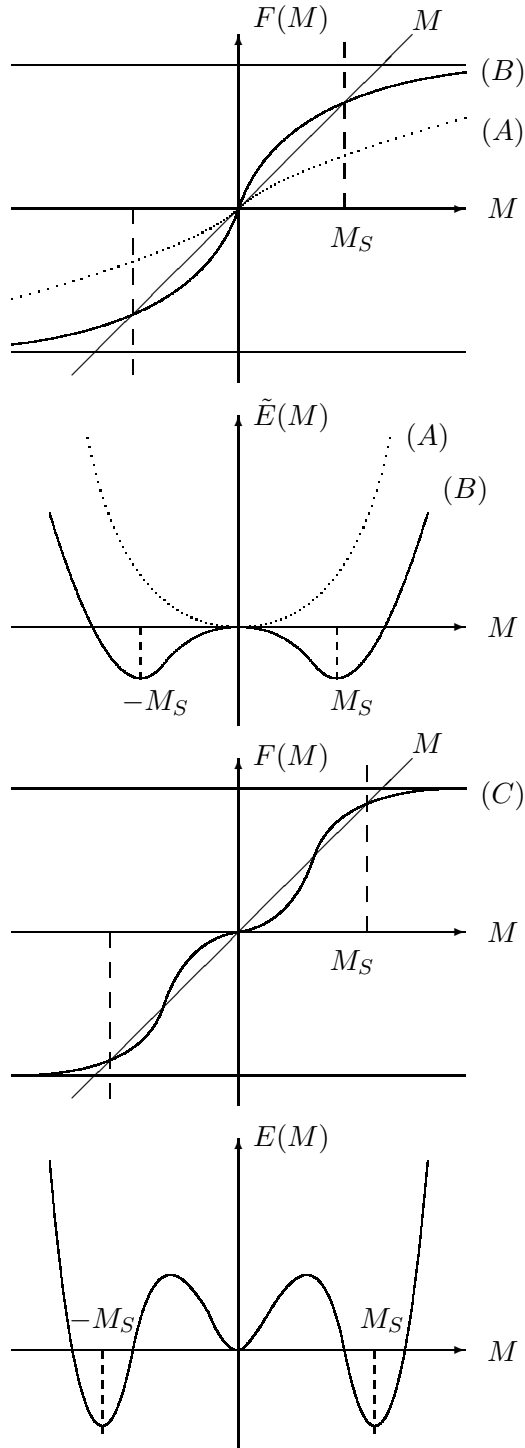
gilt bei der Änderung von B :

$$\frac{dE}{dB} = \underbrace{\left. \frac{\partial E}{\partial B} \right|_{n_+(\vec{r}); n_-(\vec{r})}}_{-M} + \underbrace{\int d\vec{r} \left\{ \frac{\delta E}{\delta n_+(\vec{r})} \frac{dn_+(\vec{r})}{dB} + \frac{\delta E}{\delta n_-(\vec{r})} \frac{dn_-(\vec{r})}{dB} \right\}}_{E_F \frac{d}{dB} \int d\vec{r} (n_+(\vec{r}) + n_-(\vec{r})) = E_F \frac{dN}{dB} = 0} = -M$$

Die Änderung der Magnetisierungsenergie des Systems ist gegeben durch $\tilde{E}(M) = E(B) + BM$ (Legendre Transformation). Wegen $\frac{dE}{dB} = -M$ gilt für $\tilde{E}(M)$:

$$\frac{d\tilde{E}}{dM} = \left(\frac{dE}{dB} + M \right) \frac{dB}{dM} + B = B$$

$$\tilde{E}(M) - \tilde{E}(M_0) \cong \frac{1}{2} \frac{1}{\chi} (\Delta M)^2$$



In diesem Lichte einer Stabilitätsanalyse wollen wir noch einmal die beiden Lösungstypen der Stonermodell von Abschnitt 1 betrachten. Im Fall (A) existiert nur die paramagnetische Lösung $M = 0$. Da $F'(0) = In_0(E_F^0) < 1$ ist, ist die Suszeptibilität $\chi > 0$, so dass die Energie $\tilde{E}(M)$ ein Minimum bei $M = 0$ besitzt. Im Fall (B) existieren drei Lösungen: $M = 0$ und $\pm M_S$. Die paramagnetische Lösung ist instabil, d.h. die Energie $\tilde{E}(M)$ hat ein Maximum bei $M = 0$, da $F'(0) > 1$ ist und die Suszeptibilität $\chi < 0$ ist. Dagegen sind die ferromagnetischen Lösungen $\pm M_S$ stabil, da $F'(M_S) < 1$ bzw. $\chi(M_S) > 0$ ist. Die Energie $\tilde{E}(M)$ hat also Minima bei $+M_S$ und $-M_S$.

Die Kurven (A) und (B) sind nicht die einzigen möglichen Lösungstypen. Auch die Kurve (C) erfüllt alle im ersten Abschnitt besprochenen Eigenschaften von $F(M)$. Hier gibt es 3 stabile Lösungen, die paramagnetische Lösung $M = 0$ und die beiden ferromagnetischen Lösungen $\pm M_S$. Beide sind durch ein Maximum als Energiebarriere getrennt.

Der Übergang zwischen einer paramagnetischen Lösung (A) und der ferromagnetischen Lösung (B) entspricht einem Phasenübergang 2. Ordnung, da sich die Magnetisierung stetig von $M_s = 0$ auf einen endlichen Wert ändert. Dagegen ist der Übergang von (A) zum Lösungstyp (C) ein Phasenübergang 1. Ordnung, da sich die Magnetisierung M_s unstetig ändert.

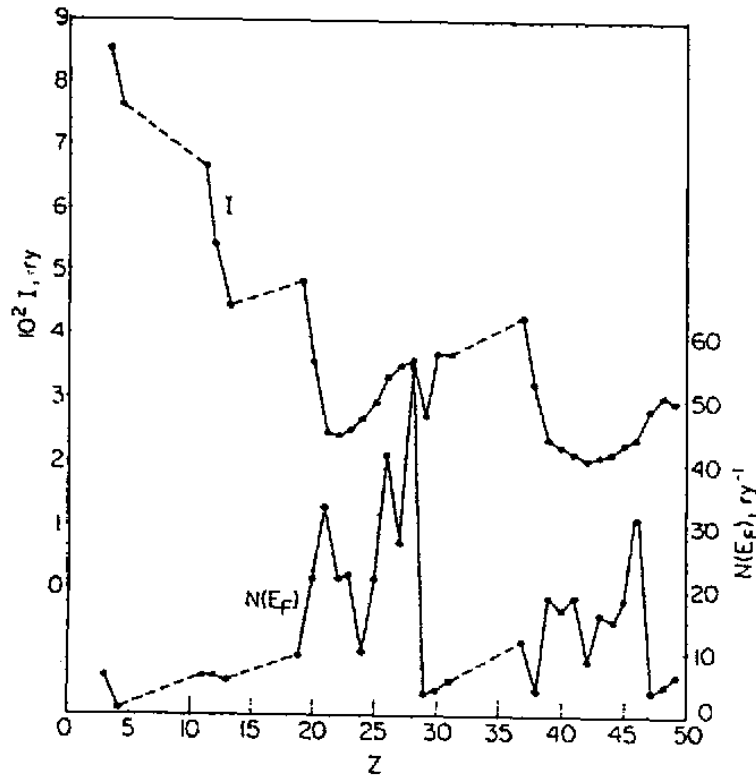
Anwendung:

Berechnungen von Spinsuszeptibilitäten von Metallen

J.F. Janak Phys. Rev. 16, 255 (1977)

O. Gunnarsson, J. Phys. F6, 587 (1976)

(Nomenklatur: $I_{Janak} = \frac{I}{2}$, $n(E_F)_{Janak} = 2n(E_F)$)



Exchange-correlation integral I in Ry (upper curve; left scale) and density of states $N(E_F)$, both spins, in electrons/Ry atom (lower curve; right scale) as functions of atomic number Z . The zero of the left scale has been shifted, and dashed lines indicate ranges of Z for which calculations were not performed.

J.F. Janak Phys. Rev. 16, 255 (77)

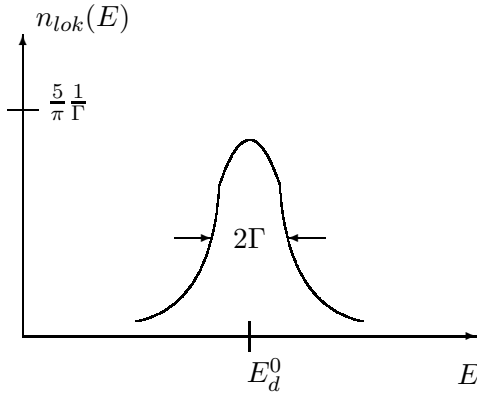
	Na	Al	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Pd	Pt
$n_0(E_F^0)[eV^{-1}]$	0.23	0,21	0,35	0,77	1,55	1,7	2,03	0,14	1,14	0,79
$I[eV]$	1,82	1,22	0,74	0,80	0,92	0,96	1,00	0,74	0,68	0,63
$n_0(E_F^0)I$	0.41	0,25	0,26	0,63	1,42	1,6	2,02	0,11	0,78	0,50
$S = \frac{\chi}{\chi_0}$	1,71	1,34	1,36	2,73	-2,34	-1,7	-0,98	1,12	4,46	2,00

Nur Fe, Co und Ni erfüllen die Stonerbedingung $In_0(E_F^0) > 1$. Von den Übergangsmetallen sind nur die 3d-Metalle magnetisch, die 4d- und 5d-Metalle nicht. Dies liegt an der stärkeren Lokalisierung der 3d-Wellenfunktionen, die sowohl zu größeren Zustandsdichten $n_0(E_F)$ als auch zu größeren Austauschintegralen I führt. In der 4d-Reihe ist Pd fast magnetisch; das experimentell bestimmte Stonerenhancement von Pd ist $S \approx 8$. Auch Pt in der 5d-Reihe ist noch merklich verstärkt. Die 3d-Metalle Cr und Mn sind Antiferromagnete.

12.4 Magnetische Fremdatome

Fremdatome der 3d-Reihe wie Cr, Mn und Fe sind i.a. magnetisch, wenn sie in Edelmetallen oder einfachen Metallen gelöst sind. Die Magnetisierung dieser Fremdatome ist dann im wesentlichen auf die Fremdatomzelle beschränkt, obwohl die 3d-Elektronen des Fremdatoms durch die Hybridisierung mit den Wirtskristallzuständen nicht lokalisiert sind. Magnetische Fremdatome sind von besonderen Interesse wegen ihrer Tieftemperaturanomalien (Kondoefekt). Konzentrierte Legierungen wie AgMn zeigen oft ein Spinglasverhalten.

Das atomare 3d-Niveau verbreitert sich in einem einfachen Metall (Jellium) zu einer Resonanz mit einer Breite Γ , so dass die lokale Zustandsdichte eine Lorentz-artige Form hat



$$n_{lok}(E) = \frac{5}{\pi} \frac{\Gamma}{(E - E_d^0)^2 + \Gamma^2}$$

Nach Friedel bezeichnet man einen solchen Resonanzzustand als einen "virtuell gebundenen Zustand".

Die Verbreiterung wird verursacht durch den Überlapp der d-Wellenfunktionen mit den sp-artigen Wellenfunktionen der Wirtsgitterelektronen. $\frac{\hbar}{\Gamma}$ ist die Zeit, die ein Elektron im Mittel im Resonanzzustand am Fremdatom verbringt, bevor es wieder ins Leitungsband untertaucht. Nach der goldenen Regel ist Γ durch folgenden Ausdruck gegeben:

$$\Gamma = 2\pi \sum_{\vec{k}} |\langle \vec{k} | V | d \rangle|^2 \delta(E_d - E_{\vec{k}})$$

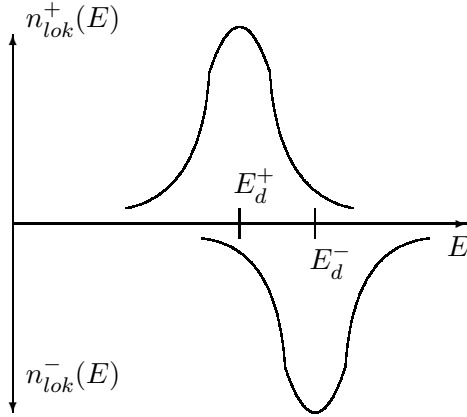
$$\Gamma \cong 4\pi |V_{sd}|^2 n_{Wirt}(E_d)$$

Dabei haben wir das sd-Matrixelement $\langle \vec{k} | V | d \rangle = V_{sd}$ als unabhängig von $\vec{k}$ angenommen. Die Resonanz ist also umso schärfer, je kleiner der Überlapp und je kleiner die Zustandsdichte $n_{Wirt}(E)$ des Wirtsgitters ist.

Auf Grund der spinabhängigen Austauschwechselwirkung wird das Energieniveau E_d^0 aufspalten, wobei wir analog zum Stonermodell eine Austauschaufspaltung $\mp \frac{IM}{2}$ annehmen, wobei M das lokale Moment und I das Austauschintegral des Fremdatoms ist.

$$E_d^{\pm} = E_d^0 + U(N - N_0) \mp \frac{IM}{2}$$

Der Term $U(N - N_0)$ (U = Coulombintegral, N_0 = paramagnetische Elektronenzahl) muss zur Berücksichtigung der Ladungsneutralität hinzugefügt werden, da die Fermienergie E_F durch das Wirtsgitter fixiert ist.



Die lokalen Zustandsdichten des Fremdatoms:

$$n_{lok}^{\pm}(E) = n_{lok}(E_U \Delta N \pm \frac{IM}{2})$$

sind daher im Vergleich zum paramagnetischen Fall zu tieferen bzw. höheren Energien verschoben; sie haben aber die gleiche Lorentz-artige Form. Für die lokale Ladung N und das lokale Moment M des Fremdatoms erhält man dann zwei gekoppelte Gleichungen, die zuerst von Anderson (Anderson-Modell) aufgestellt wurden

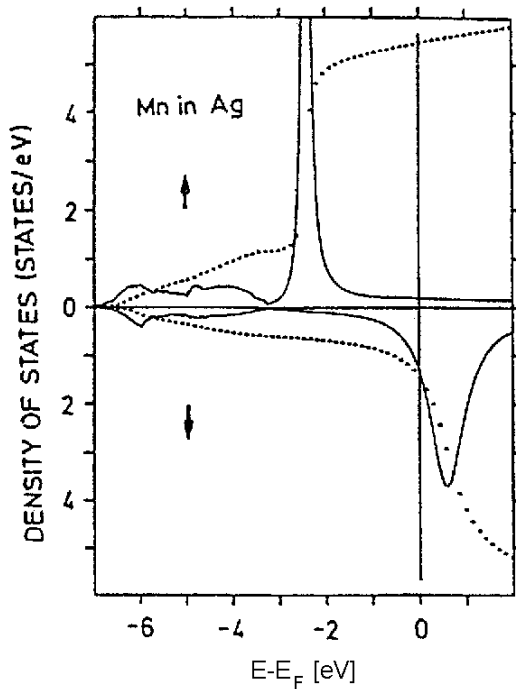
$$N = \int_{-E_F}^{E_F} dE \left\{ n_{lok} \left(E - U(N - N_0) + \frac{IM}{2} \right) + n_{lok} \left(E - U(N - N_0) - \frac{IM}{2} \right) \right\}$$

$$M = \int_{-E_F}^{E_F} dE \left\{ n_{lok} \left(E - U(N - N_0) + \frac{IM}{2} \right) - n_{lok} \left(E - U(N - N_0) - \frac{IM}{2} \right) \right\}$$

Die Diskussion und graphische Lösung dieser Gleichungen ist ganz analog zum Stonermodell; nur ist jetzt E_F fest und N und M müssen selbst konsistent bestimmt werden. Als Kriterium für ein lokales Moment erhält man

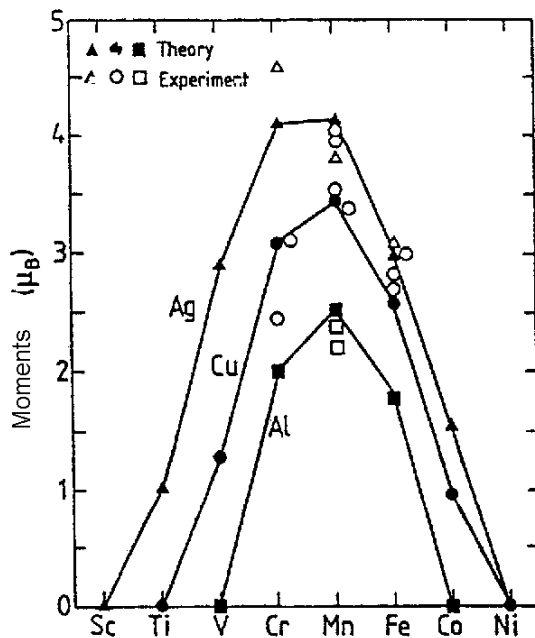
$$In_{lok}(E_F) > 1$$

wobei $n_{lok}(E_F)$ die lokale, paramagnetische Zustandsdichte des Fremdatoms bei E_F ist. Für Fremdatome der 3d-Reihe ist $n_{lok}(E_F)$ am größten, wenn das Maximum von $n_{lok}(E)$ bei E_F liegt, d.h. falls $E_d^0 = E_F$, also für eine halbgefüllte d-Schale. Daher zeigen Cr, Mn und Fe in der Mitte der 3d-Reihe die stärkste magnetische Tendenz. Das Wirtsgitter bestimmt die Breite der Resonanz bzw. die Höhe des Maximums $n_{lok}(E_d^0) = \frac{5}{\pi} \frac{1}{\Gamma}$. Diese ist am größten, je kleiner das sd-Matrixelement und je kleiner die Wirtszustandsdichte $n_{Wirt}(E_d)$ ist (z.B. wenig Leitungselektronen). Je schwächer also die Ankopplung an das Wirtsgitter ist, um so ausgeprägter ist das magnetische Verhalten des Fremdatoms, so dass man im Grenzfall ein magnetisches Moment erhält, das der 1. Hund'schen Regel (S_{max}) gehorcht. Bei starker Ankopplung kann jedoch das magnetische Moment ganz unterdrückt werden, falls $In_{lok}(E_F) < 1$ ist. Dies ist i.a. immer der Fall für 4d- und 5d-Fremdatome, so dass nur 3d-Fremdatome in Metallen magnetisch sind.



Lokale Zustandsdichte von Mn in Ag nach Dichtefunktionalrechnungen von R. Podloucky et al. Phys. Rev. B33, 5777 (1980)

Spinaufspaltung von etwa 3eV (experimentelle Aufspaltung ca. 4eV) Die zusätzliche Struktur bei niederen Energien (-3eV bis -7eV) wird durch das Ag-d-Band verursacht.



Berechnete und gemessene Momente von 3d-Fremdatomen in den Wirtsgittern Ag, Cu und Al.

Das maximale Moment findet man immer in der Mitte der 3d-Reihe. Die Momente in Ag sind größer als die Momente in Cu, da die Ag-Gitterkonstante um ca. 10% größer ist. Die relativ kleinen Momente in Al sind eine Folge der großen Leitungselektronendichte (3 Elektronen pro Zelle gegenüber 1 Elektron pro Zelle für Cu und Ag).

Kapitel 13

Lokalisierter Magnetismus

- 13.1 Spinwellen in Ferromagneten
- 13.2 Anwendung der Spinwellentheorie
- 13.3 Hochtemperatur-Suszeptibilität
- 13.4 Mittlere Feldnäherung
- 13.5 Zusammenstellung einiger exakter Ergebnisse