

6 Elektron-Elektron-Wechselwirkung

Bisher wurde die Wechselwirkung zwischen den Elektronen vernachlässigt, obwohl sie im Festkörper-Hamilton-Operator (hier wieder ohne Magnetfeld)

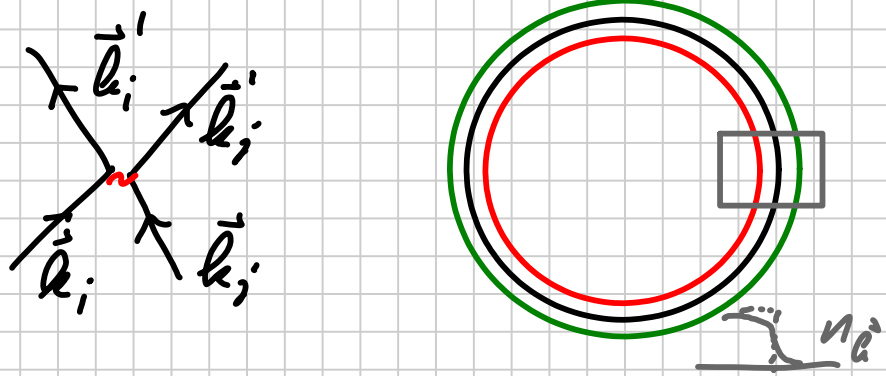
$$H = - \underbrace{\sum_{i=1}^{N_e} \frac{\vec{p}_i^2}{2m}}_T + \sum_{i=1}^{N_e} V(\vec{r}_i) + \underbrace{\sum_{i < j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}}_U$$

niemals klein ist.

6.1 Landau-Fermi-Flüssigkeitstheorie

Von Landau wurde in den 1950er Jahren postuliert, dass sich wechselwirkende Elektronen in Metallen adiabatisch und ein-eindeutig auf nicht-wechselwirkende Elektronen abbilden lassen. Die Anregungen im *ww* System heißen dabei *Quasiteilchen*, der Einfluss der *WW* führt u.a. zu einer *renormierten effektiven Masse* und zu einer *endlichen Lebensdauer* der (nicht-*ww.*) Quasiteilchen.

Die Theorie beruht auf einem Phasenraum-Argument bei tiefen Temperaturen: Für Stoß-



prozesse von Elektronen steht nur eine kleine \vec{k} -Raum-Schale mit Besetzungszahlen $0 < n_{\vec{k}} < 1$ zur Verfügung, was zusammen mit der Energieerhaltung Streuprozesse für $T \rightarrow 0$ unterdrückt.

Diese phänomenologische Theorie wird durch wenige Parameter charakterisiert, die sich an experimentelle Daten (z.B. spezifische Wärme, Leitfähigkeit) anpassen lassen.

6.2 Dichtefunktionaltheorie

Eine quantitative „ab initio“ Theorie lässt sich aus folgenden Beobachtungen herleiten:

(i) Die kinetische Energie und ee-WW sind (für feste

Elektronenzahl) universell; nur das Gitterpotential $V(\vec{r})$ ist materialspezifisch.

(ii) Die elektronische Dichteverteilung $n(\vec{r})$ eignet sich als fundamentale Größe (viel weniger komplex als die Vielteilchen-Wellenfunktion $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$)

Hohenberg-Kohn-Theorem (1964):

(i) Die Grundzustands-Dichteverteilung legt das Potential und damit den Hamilton-Operator und (im Prinzip) alle Eigenschaften eindeutig fest; das Funktional $F[n] = T[n] + U[n]$ ist universell.

(ii) Für jede Teilchenzahl N und jedes Potential $V(\vec{r})$ wird das Funktional $E[n] = F[n] + \int d^3r V(\vec{r}) n(\vec{r})$ durch die Grundzustands-Dichteverteilung $n_0(\vec{r})$ $V[n]$ minimiert; der Wert ist dann die Grundzustands-Energie E_0 .

Beweis nach Levy (1979)

$$F[n] := \min_{\Psi} \{ \langle \Psi | \hat{T} + \hat{U} | \Psi \rangle \mid \langle \Psi | \hat{n}(\vec{r}) | \Psi \rangle = n(\vec{r}) \}$$

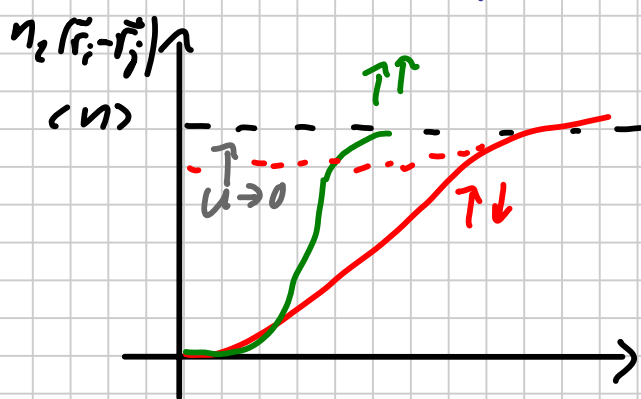
Annahme: Grundzustand Ψ_{GS} nicht entartet.

Beachte: (i) ist nicht unmittelbar nützlich, da $V(\vec{r})$ in der Praxis ja schon bekannt ist; dagegen ist keine der Komponenten von $T[n]$ bekannt.

Ansatz für WW-Energie: $\langle \hat{n}(\vec{r}) \rangle \approx \hat{n}(\vec{r})$

$$U[n] \approx U_{\text{Hartree}}[n] = \frac{e^2}{2} \int d^3r \int d^3r' \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|}$$

Diese Hartree-Näherung entspricht der klassischen elektrostatischen WW-Energie einer Ladungsverteilung; sie vernachlässigt elektronische Korrelationen



sowie den Austausch.
„Dichte verteilung falls bei \vec{r}_i ein Elektron ist“

Analogien: Aufzug, Autobahn

Frühe Ansätze für kinetische Energie: Übernahme

Ausdruck für homogenes Elektronengas

$$E_{\text{kin}}^{\text{hom}} = \frac{\hbar^2}{10m\pi^2} V k_F^5 = \frac{3\hbar^2}{10m} (3\pi)^{2/3} V n_0^{5/3}$$

$$\leadsto T[n] \approx T_{\text{LOA}}[n] = \frac{3\hbar^2}{10m} (3\pi)^{2/3} V \int d^3r n^{5/3}(\vec{r})$$

Dies entspricht der Thomas-Fermi-Näherung, die

zu grob ist für realistische quantitative Rechnungen.

Eine viel genauere Behandlung der kinetischen Energie erlauben dagegen die Kohn-Sham-Gleichungen

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}^2 + V(\vec{r}) + \int d\vec{r}' n(\vec{r}') \frac{e^2}{|\vec{r}-\vec{r}'|} + \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\vec{r})} \right] \psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \psi_i(\vec{r})$$

Dabei umfasst die Austausch-Korrelationsenergie E_{xc} zum einen die WW-Beiträge jenseits der Hartree-Näherung; damit hat man effektiv das nn System auf ein 1-Teilchen-Problem abgebildet. Der 1. Term gibt dessen kinetische Energie an; Vielteilchenkorrekturen dazu werden auch in E_{xc} gesteckt.

In der Praxis verwendet man meist die lokale Dichte-Näherung (LDA):

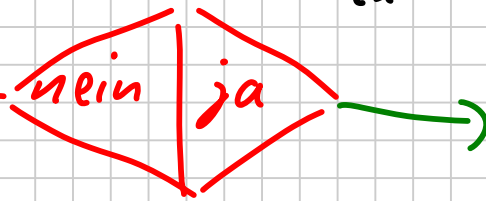
$$E_{xc}[n] \approx \int d^3r n(\vec{r}) v_{xc}^{LDA}(n(\vec{r})),$$

wobei v_{xc}^{LDA} aus parametrisierten Quanten-Monte-Carlo-Lösungen des wechselwirkenden Elektronengases (Jellium model) entnommen wird.

Praktisches Vorgehen:

1. Start mit geschätzter Teilchendichte $n(\vec{r})$
2. Bestimmung von $V_{\text{eff}}(\vec{r})$ (gitterperiodisch!)
3. Lösung der Kohn-Sham-Gleichungen, also einem effektiven 1-Teilchen-Problem mit den Bandstruktur-Methoden aus Kap. 4.
4. Berechnung von $n_{\text{neu}}(\vec{r})$ aus den Lösungen φ_i
5. Vergleich: $n(\vec{r}) \approx n_{\text{neu}}(\vec{r})$?

$n \equiv n_{\text{neu}}$



Ausgabe von

$n_{\text{GS}}, \bar{E}_{\text{GS}}$

Dispersionen (Spaghettispektren)

Spektren

Die 1-Teilchen-Funktionen φ_i und ihre Eigenenergien ε_i haben eigentlich keine physikalische Bedeutung; letztere werden aber als Quasiteilchen-Dispersionen $\varepsilon_n(\vec{k})$ interpretiert.