

Theorie der Kondensierten Materie I

Notiztitel

27.10.2010

Vorlesung im WS 2010/11 von Nils Blümer

Überblick

0 Einleitung

- Kondensierte Materie – Festkörper
- Abgrenzung gegenüber anderen Feldern der Physik: Kernphysik, Atomphysik, Hochenergiephysik, Kosmologie ... und Chemie
- Hamiltonoperator der Kondensierten Materie für Atomkerne und Elektronen
- Ziele: Statistische Physik thermodyn. Ensembles
- Ausblick: ARPES-Spektren, Metall-Isolator-Übergänge, Magnetismus, optische Leitfähigkeit

1 Periodische Strukturen

- Kristallgitter
- Reziprokes Gitter
- Gitterperiodische Funktionen

2 Separation von Gitter- und Elektronendynamik

- Born-Oppenheimer-Näherung



3 Gitterschwingungen

- Harmonische Näherung
- Statistische Mechanik der Phononen
- Beispiele: harmonische Kette, kubisches Gitter, ...
- Anharmonische Korrekturen

4 Elektronen im periodischen Potential

- Bloch-Theorem
- Wannier-Funktionen
- Bandstruktur $\left\{ \begin{array}{l} \text{schwach} \\ \text{stark} \end{array} \right\}$ gebundener Elektronen
- Quantenstatistik des Elektronengases, von Halbleitern
- Ausblick: Dichtefunktionaltheorie

5 Elektronen im Magnetfeld

- Pauli-Paramagnetismus
- Landau-Niveaus
-

6 Ausblick: aktuelle Forschungsthemen

- Ultrakalte Atome auf optischen Gittern als Modellsysteme für Festkörper

0 Einleitung

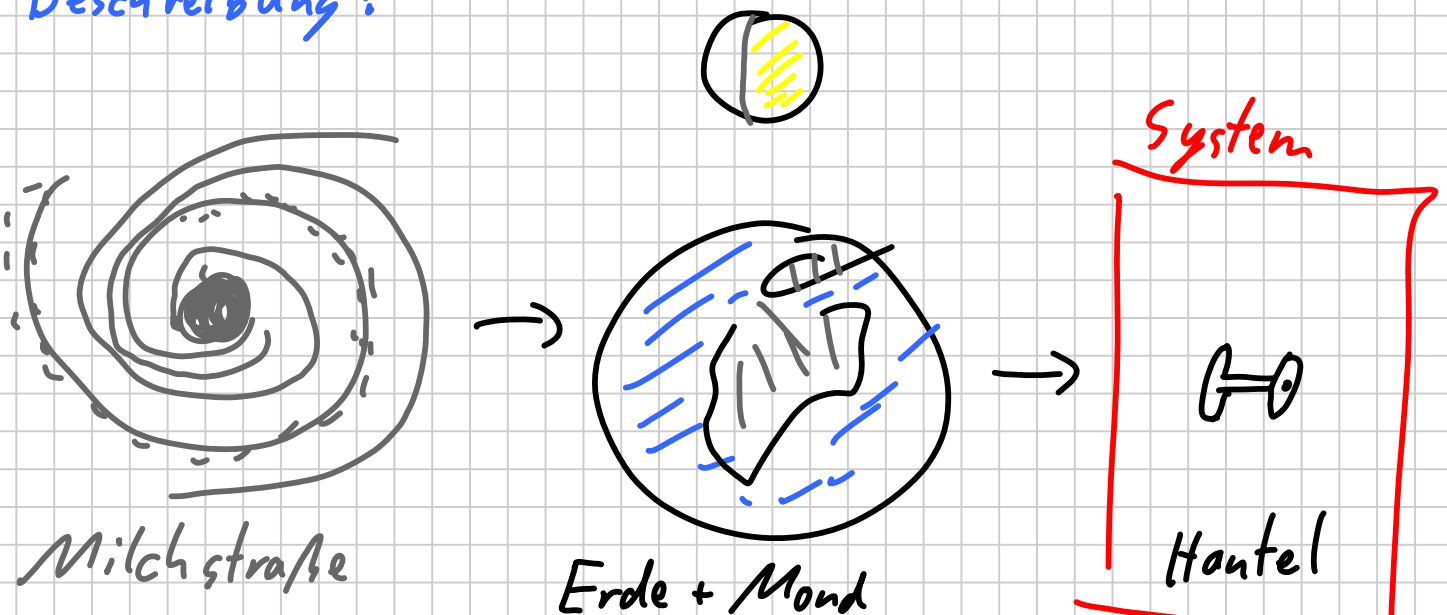
Womit befasst sich die Theorie der kondensierten Materie? Unterschied zur Festkörperphysik?

- Festkörperphysik:
- Kristalle
 - Gläser
 - nanoskopische Systeme: Fullereene, Strukturen in Festkörpern
 - Oberflächen, Hochdruckphasen (z.B. metallisches H)

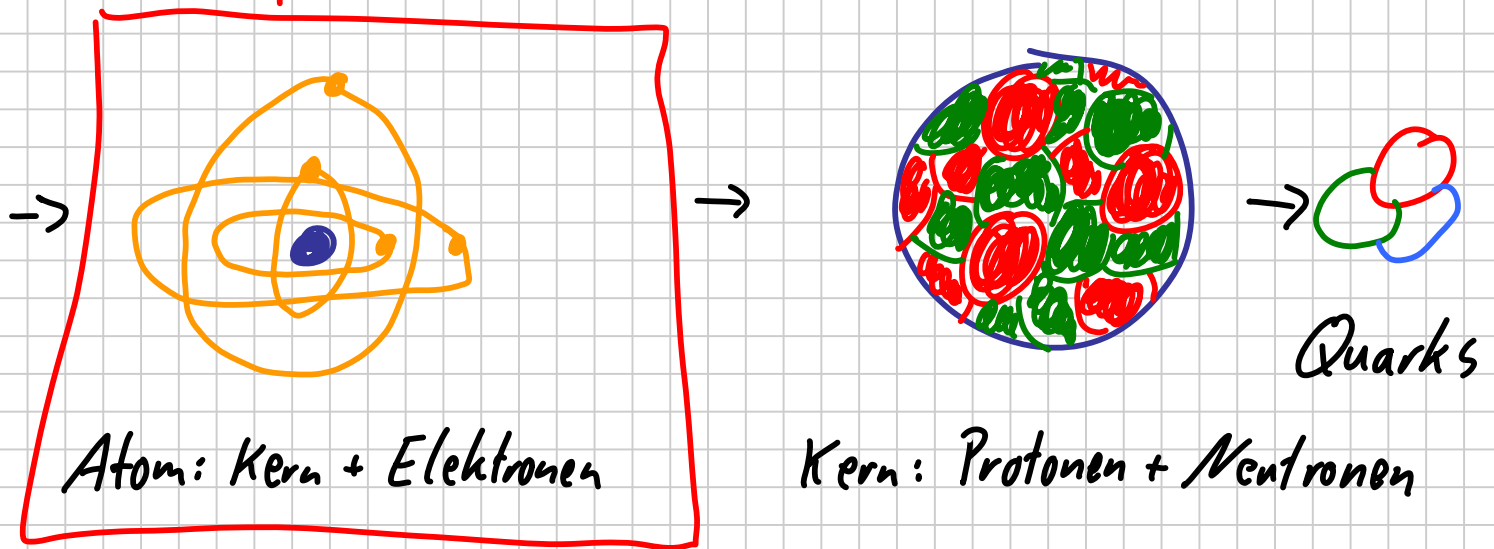
- Kondensierte Materie:
- Festkörper
 - weiche kondensierte Materie: Gewebe, Polymere, Zellen, ...

- Chemie: kleine Systeme
- Kolloide

Einbettung in Physik insgesamt? Grenzen der Beschreibung?



Baustein



In dieser Vorlesung: große Systeme aus etwa 10^{20} Atomen (Kerne + Elektronen) bei niedrigen Temperaturen + Energien

- Kerne werden als elementar betrachtet
 - statistische Methoden nötig, normalerweise nur Ensemble-Mittelwerte interessant
- (kleine Systeme mit 2-1000 Teilchen \rightarrow Chemie)

- Kräfte:
- starke Kraft
 - schwache Kraft
 - elektromagnetische WW \leftarrow explizit
 - Gravitation \leftarrow höchstens als äußeres Feld (wie ext. Druck / Schub)

Hamilton-Operator:

$$H = \sum_{i=1}^{N_e} \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{k=1}^L \frac{P_k^2}{2M_k} + \sum_{i < j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_{k < l} \frac{Z_k Z_l e^2}{|\vec{R}_k - \vec{R}_l|} - \sum_{i,k} \frac{Z_k e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_k|}$$

Wichtig: kleiner Parameter $\frac{m}{M_k} \lesssim 1000$

→ Entkopplung der Dynamik von Elektronen und Gitterionen durch Born-Oppenheimer-Näherung

28.10.10

Beispiele für Fragestellungen: Slides

Theorie der Kondensierten Materie I

Notiztitel

01.11.2010

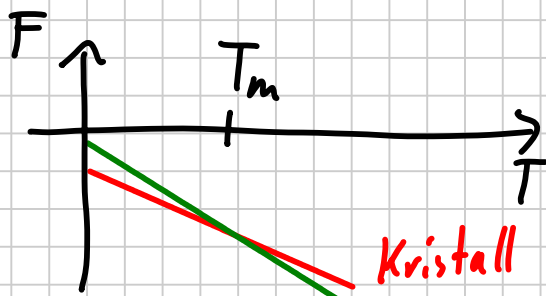
1 Periodische Strukturen

Experimentelle Erfahrungstatsache: kondensierte Materie ordnet sich bei genügend tiefen Temperaturen $T < T_m$ häufig als **Kristall**, d.h. weist eine periodische Struktur auf.

Begründung: • Atome sind **äquivalent** (eiatomiger Fall), daher sollte Struktur von jedem Platz gleich aussehen \rightarrow **Translationsinvarianz** (mehratomiger Fall: Atom \rightarrow Atomgruppe)

• Kristall hat i.A. niedrigere **Energie** E (da jedes Atom optimale Nahstruktur hat), auch niedrigere **Entropie** S

$\Rightarrow F = E - TS$ bevorzugt $\left\{ \begin{array}{l} \text{Kristall} \\ \text{Unordnung} \end{array} \right\}$ für $\left\{ \begin{array}{l} \text{niedrige} \\ \text{hohe} \end{array} \right\} T$



Vorteil für Theorie: Kristall durch wenige Parameter charakterisiert (statt 10^{23} Freiheitsgrade)

Aber: es gibt wichtige Ausnahmen:
Gläser, Kunststoffe, amorphe Metalle + Halbleiter, ...
häufig: schnelles Erstarren, metastabil

6

1.1 Kristall-System und Kristall-Gitter

Idealer Kristall: unendlich ausgedehnt, streng periodisch.

Bravais-Gitter: besteht aus (äquivalenten) Gitterpunkten im Raum; in d Dimensionen durch d linear unabhängige

Basisvektoren darstellbar: $\Lambda = \{ \vec{R}_{\vec{n}} \mid \vec{R}_{\vec{n}} = \sum_{i=1}^d n_i \vec{a}_i; \vec{n} \in \mathbb{Z}^d \}$

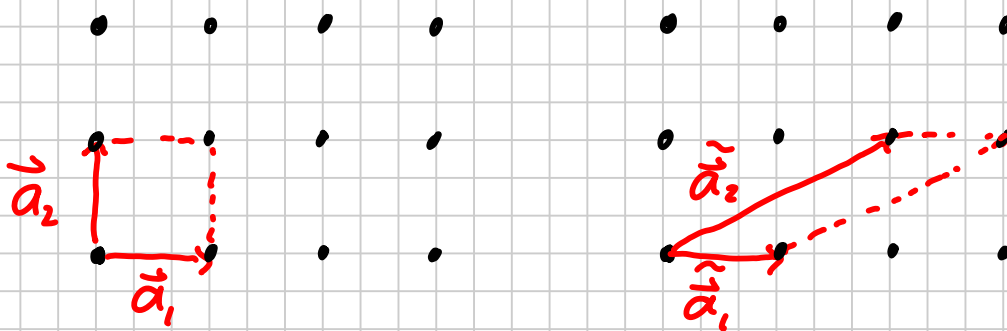
(Abbildung zwischen Gitterpunkten und \mathbb{Z}^d)

Klar: • Gitter vollständig durch Basisvektoren definiert
→ d^2 Parameter in d Dimensionen

• Λ ist invariant unter Translation um einen beliebigen Gittervektor

Die Basisvektoren spannen die/eine Einheitszelle auf.

Beispiel



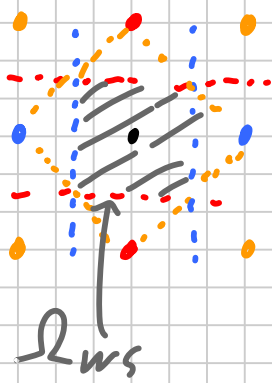
Primitive Einheitszelle: $\Omega = \{ \vec{R} \mid \vec{R} = \sum_{i=1}^d \varphi_i \vec{a}_i; \varphi_i \in [0, 1] \}$;

nicht eindeutig, da Basisvektoren nicht eindeutig.

Wigner-Seitz-Zelle: Einheitszelle um Gitterpunkt $\vec{R}_{\vec{n}}$ (meistens um Ursprung); besteht aus Punkten, die näher am Referenzpunkt als an anderen Gitterpunkten ist:

$$\Omega_{ws}^{\vec{R}_{\vec{n}}} = \{ \vec{R} \mid |\vec{R} - \vec{R}_{\vec{n}}| \leq |\vec{R} - \vec{R}_{\vec{n}'}| \forall \vec{n}' \neq \vec{n} \}; \quad \Omega_{ws} \equiv \Omega_{ws}^{\vec{0}}$$

Beispiel:



Konstruktion durch
„Mittelsenkrechte“

Volumen einer Einheitszelle:

$$\text{Vol}(\Omega) = |\det(A)| \quad \text{für } A = (\vec{a}_1, \vec{a}_2, \dots, \vec{a}_d)$$

Speziell: $\text{Vol}(\Omega) = |\vec{a}_1 \times \vec{a}_2|$ für $d=2$

$\text{Vol}(\Omega) = |\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)|$ für $d=3$

Punktgruppe: Operationen, die einen Punkt invariant lassen und ein Gitter in sich überführen, z.B.:

- Rotationen um eine Achse: 2, 3, 4, 6-zählig
- Spiegelung an Ebene
- Inversion
- nicht: Translation

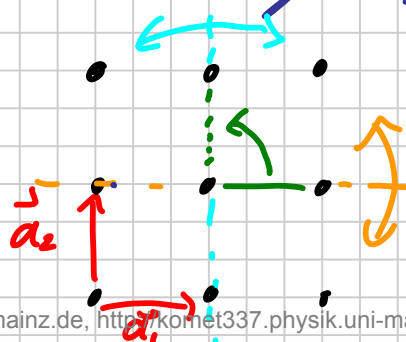
Wichtig: die WS-Zelle hat die ^{Punkt}Symmetrie des Gitters

Kristallsystem: alle Gitter mit gleicher Punktgruppe

$d=2$ 2 kürzeste Basisvektoren mit Länge a_1, a_2 , Winkel α_1

1. Quadratisches System

z.B. $a_1 = a_2, \alpha_1 = 90^\circ$

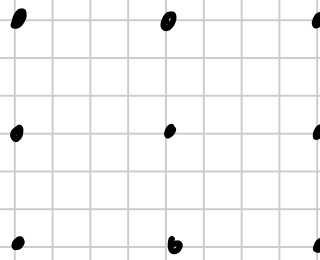


8

- Symmetrioperationen:
- 4-zählige Drehsymmetrie
 - Spiegelung an 2 Achsen
 - Inversion

2. Rechtwinkliges System

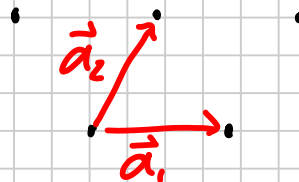
$$a_1 \neq a_2, \alpha_1 = 90^\circ$$



- Symmetrioperationen:
- Spiegelung an 2 Achsen
 - Inversion

3. Hexagonales System:

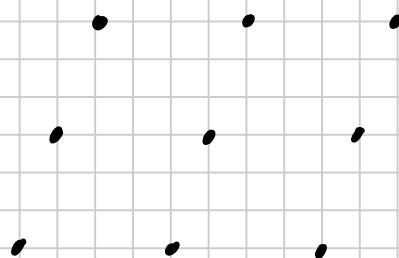
$$a_1 = a_2, \alpha_1 = 60^\circ$$



- Symmetrie:
- 6-zählige Drehung
 - Spiegelung an 3 Achsen
 - Inversion

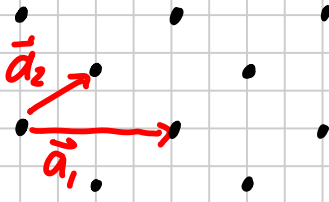
4. schiefwinkliges Gitter

$$a_1 \neq a_2, \alpha_1 \neq 90^\circ$$



- Symmetrie:
- Inversion

Kristallsysteme enthalten i. A. mehr als ein Bravais-Gitter, z.B. gehört zu 2. auch das zentriert - rechtwinklige Gitter:



$d=3$ 7 Kristallsysteme und 14 Bravais gitter

z.B. kubisch mit

- einfach kubisch (sc)

- kubisch - flächenzentriert (fcc)

- kubisch - raumzentriert (bcc)

Kristallstruktur: i. A. enthält ein Kristall unterschiedliche Atome \rightarrow Gitter mit Basis

$$\vec{R}_{\vec{n}\mu} = \vec{R}_{\vec{n}} + \vec{R}_{\mu}$$

z.B. Natriumchlorid-Struktur:

fcc-Gitter mit $\vec{R}_{Na} = (0,0,0)$ und $\vec{R}_{Cl} = (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})a$

alternative Sichtweise: sc-Gitter mit alternierenden Atomen

Wichtig: auch monoatomare Kristalle können nicht-Bravais-Gitter bilden, z.B.

- Diamant-Gitter fcc, $\vec{R}_1 = (0,0,0)$, $\vec{R}_2 = (\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})a$

- hexagonal dichteste Packung

1.2 Reziprokes Gitter

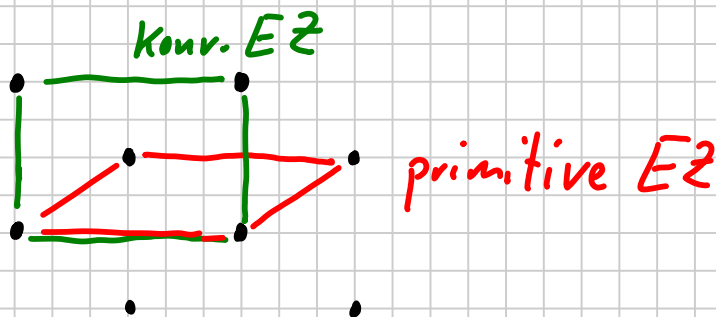
Jedem Bravais-Gitter Λ lässt sich ein reziprokes Gitter $\bar{\Lambda}$ zuordnen; dessen Einheitsvektoren \vec{b}_i sind über eine Orthogonalitätsbedingung mit denen des direkten Gitters verknüpft: $\vec{b}_i \cdot \vec{a}_j = 2\pi \delta_{ij}$ *

Konstruktion in $d=3$: $\epsilon_{ijk} \vec{b}_i = \frac{2\pi}{\text{Vol}(\Omega)} \vec{a}_j \times \vec{a}_k$

(auch in $d=2$ zu verwenden mit $\vec{b}_3 = \vec{a}_3 = (0,0,1)$)

2.11.10

Nachtrag: 1) In Fällen wie dem zentriert-rechtwinkligen Gitter oder den „dekorierten“ kubischen Gittern (fcc, bcc) benutzt man auch die Einheitszelle des einfacheren Gitters als konventionelle Einheitszelle, diese enthält dann mehrere Gitterplätze.



2) * Matrixschreibweise: $B = 2\pi (A^T)^{-1}$

Theorie der Kondensierten Materie I

Notiztitel

03.11.2010

Das Skalarprodukt eines beliebigen Gittervektors $\vec{R}_{\vec{n}}$ mit einem beliebigen Vektor $\vec{G}_{\vec{k}} = (k_1 \vec{b}_1 + k_2 \vec{b}_2 + k_3 \vec{b}_3)$ des reziproken Gitters ist immer ein ganzzahliges Vielfaches von 2π :

$$\vec{R}_{\vec{n}} \cdot \vec{G}_{\vec{k}} = \sum_{i=1}^d n_i \vec{a}_i \cdot \sum_{j=1}^d k_j \vec{b}_j = 2\pi \sum_{i=1}^d n_i k_i$$

Umgekehrt folgt aus $\vec{R}_{\vec{n}} \cdot \vec{G} = 2\pi \ell \forall \vec{n} (\ell \in \mathbb{Z})$, dass \vec{G} reziproker Gittervektor sein muss.

Wichtig: Die reziproken Gittervektoren haben die Einheit $\frac{1}{\text{Länge}} = \text{Wellenvektor}$

Die (primitive) Einheitszelle des reziproken Gitters hat das Volumen $\text{Vol}(\bar{\Omega}) = \frac{(2\pi)^d}{\text{Vol}(\Omega)}$

Beweis: $\text{Vol}(\bar{\Omega}) = |\vec{b}_1 \cdot (\vec{b}_2 \times \vec{b}_3)| = \left(\frac{2\pi}{\text{Vol}(\Omega)}\right)^3 (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3) \cdot [(\vec{a}_3 \times \vec{a}_1) \times (\vec{a}_1 \times \vec{a}_2)]$

$$= \left(\frac{2\pi}{\text{Vol}(\Omega)}\right)^3 (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3) \cdot \left[\underbrace{\vec{a}_1}_{\text{Vol}(\Omega)} \cdot \underbrace{[\vec{a}_2 \cdot (\vec{a}_3 \times \vec{a}_1)]}_{\text{Vol}(\Omega)} - \underbrace{\vec{a}_2}_{0} \cdot \underbrace{[\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_3 \times \vec{a}_1)]}_{0} \right] = \frac{(2\pi)^d}{\text{Vol}(\Omega)}$$

q. e. d.

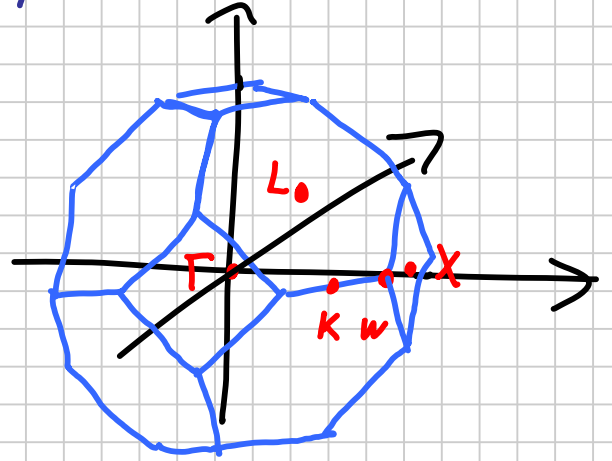
Das reziproke Gitter von $\bar{\Omega}$ ist wieder Ω (Dualität)

Wichtige Reziprozitätspaare: $sc \leftrightarrow sc, bcc \leftrightarrow fcc$

(12)

Die Wigner-Seitz-Zelle des reziproken Gitters heißt erste Brillouin-Zone.

Beispiel: Brillouin-Zone des fcc-Gitters mit Symmetriepunkten



Γ -Punkt: immer Zentrum der BZ, d.h. $\Gamma = (0, 0, 0)$

Rechenbeispiel: Dreiecksgitter $A = a \begin{pmatrix} 1 & \frac{1}{2} \\ 0 & \frac{1}{2}\sqrt{3} \end{pmatrix}$
 $(|\vec{a}_1| = |\vec{a}_2| = a; \vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 = a^2 \frac{1}{2} = a^2 \cos(\alpha) \Rightarrow \alpha = \arccos(\frac{1}{2}) = \frac{\pi}{3})$

\leadsto Basis des reziproken Gitters ist

$$B = 2\pi (A^T)^{-1} = \frac{2\pi}{a} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2}\sqrt{3} \end{pmatrix}^{-1} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ -\frac{1}{3}\sqrt{3} & \frac{2}{3}\sqrt{3} \end{pmatrix} \frac{2\pi}{a}$$

$$\rightarrow |\vec{b}_1| = \frac{2}{\sqrt{3}} \frac{2\pi}{a} = |\vec{b}_2|; \quad \frac{\vec{b}_1 \cdot \vec{b}_2}{|\vec{b}_1| |\vec{b}_2|} = \frac{3}{4} \left(-\frac{2}{3}\right) = -\frac{1}{2} \Rightarrow \alpha = \frac{2\pi}{3}$$

Das Dreiecksgitter ist also auch selbst-dual.

Reziproke Gittervektoren und Gitterebenen

Durch jeden reziproken Gittervektor $\vec{G} \neq \vec{0}$ wird eine Schar von Ebenen des direkten Gitters festgelegt:

$$E_{\vec{G}, p} = \{ \vec{R} \mid \vec{R} \cdot \vec{G} = 2\pi p \}$$

Innerhalb der Schar selektiert $p \in \mathbb{Z}$ die Ebene.

Klar: Falls $\vec{R}_1, \vec{R}_2 \in E_{\vec{G}, p}$, dann gilt

$$(\vec{R}_1 - \vec{R}_2) \cdot \vec{G} = 0$$

Speziell ist $E_{\vec{G}, 0}$ ein Gitter mit

$$\dim(E_{\vec{G}, 0}) = \dim(\Lambda) - 1$$

\leadsto in $d=3$ sind alle $E_{\vec{G}, p}$ Ebenen

Für den kürzesten Gittervektor in einer Richtung

gilt: $\vec{G} = \frac{2\pi}{d} \hat{n}$, wenn \hat{n} der Normalenvektor

an eine der Ebenen ist und d der Abstand

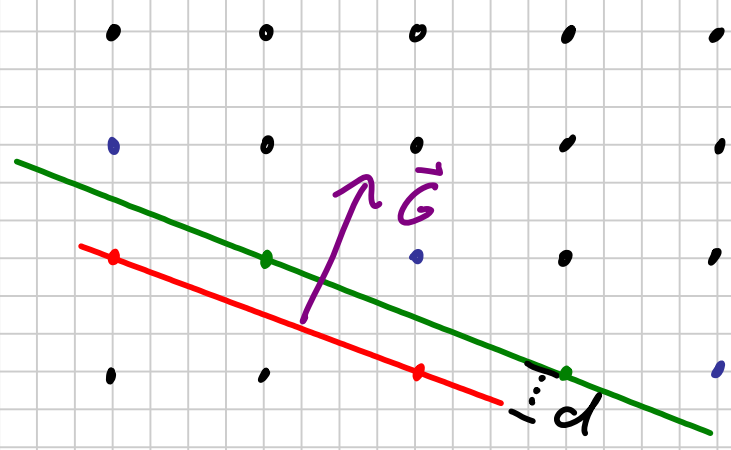
zwischen den Ebenen. Umgekehrt lässt sich

jede Ebene(schar) durch einen ^{solchen} rezh. Gittervektor

$\vec{G}_k = h \vec{b}_1 + k \vec{b}_2 + l \vec{b}_3$ beschreiben. Dessen Koeffizienten

h, k, l heißen *Millersche Indices*.

Beispiel:



1.3 Periodische Funktionen

Viele für einen Festkörper bzw. Kristall relevante Größen (z.B. die Dichte in BO-Näherung) haben die Periodizität des Gitters: $f(\vec{r}) = f(\vec{r} + \vec{R}) \quad \forall \vec{R} \in \Lambda$

Genau dann lassen sie sich als Fourier-Reihe (nicht F-Integral) darstellen:

$$f(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} f_{\vec{G}} e^{i\vec{G}\vec{r}}$$

mit diskreten Fourierkoeffizienten

$$f_{\vec{G}} = \frac{1}{V_{\Omega}} \int_{\Omega} d^3r f(\vec{r}) e^{-i\vec{G}\cdot\vec{r}}$$

$$f(\vec{r} + \vec{R}) = \sum_{\vec{G}} f_{\vec{G}} e^{i\vec{G}(\vec{r} + \vec{R})} = f(\vec{r}) e^{i\vec{G}\cdot\vec{R}}$$

$$f(\vec{r} + \vec{R}) = f(\vec{r}) \Leftrightarrow \vec{G}\cdot\vec{R} = 2\pi l$$

Die Fourier-Reihe läuft also gerade über die reziproken Gittervektoren.

Orthogonalitätsrelationen:

$$(ii) \quad \frac{1}{V(\Omega)} \int_{\Omega} d^3r e^{i(\vec{G} - \vec{G}')\cdot\vec{r}} = \delta_{\vec{G}\vec{G}'}$$

$$(iii) \sum_{\vec{G}} e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} = V_{(\Omega)} \underbrace{\sum_{\vec{R}} \delta(\vec{r}-\vec{R})}_{\text{Gitterperiodische Delta-Funktion}} \quad (\text{Satz von Dirichlet})$$

Beweis von (ii): mit $\vec{r} = \sum_{i=1}^d \xi_i \vec{a}_i$; $\vec{G} = \sum_j h_j \vec{b}_j$

$$\text{gilt: } \frac{1}{V_{(\Omega)}} \int_{\Omega} d^3r e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} = \prod_{i=1}^d \int_0^1 d\xi_i e^{i2\pi \xi_i h_i} = \begin{cases} 1 & \text{falls } h_i = 0 \forall i \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$$

Natürlich lassen sich Ω und $\bar{\Omega}$ auch vertauschen.

$$\text{Mit } \psi_{\vec{G}}(\vec{r}) = \frac{1}{V_{\Omega}} e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}}; \quad \chi_{\vec{R}}(\vec{k}) = \frac{1}{V_{\bar{\Omega}}} e^{i\vec{R}\cdot\vec{k}}$$

lässt sich schreiben:

$$(\psi_{\vec{G}'}, \psi_{\vec{G}}) = \int_{\Omega} d^d x \psi_{\vec{G}'}^* \psi_{\vec{G}} = \delta_{\vec{G}, \vec{G}'}$$

$$\langle \chi_{\vec{R}'}, \chi_{\vec{R}} \rangle = \int_{\bar{\Omega}} d^d k \chi_{\vec{R}'}^* \chi_{\vec{R}} = \delta_{\vec{R}, \vec{R}'}$$

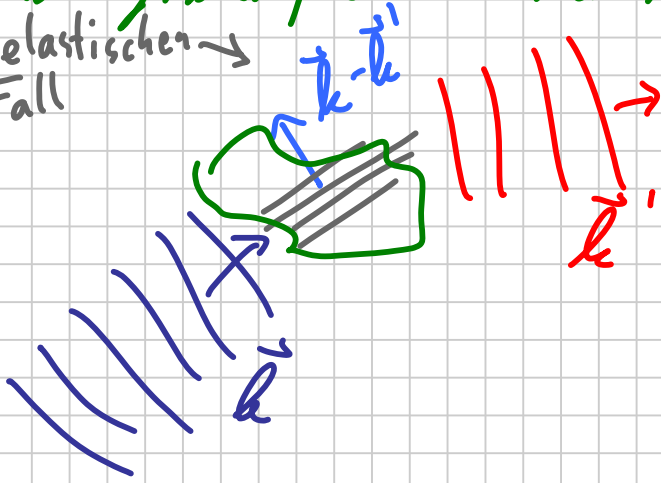
$$\sum_{\vec{G}} \psi_{\vec{G}}(\vec{r}) \psi_{\vec{G}}^*(\vec{r}') = \delta_{\Omega}(\vec{r}-\vec{r}')$$

$$\sum_{\vec{R}} \chi_{\vec{R}}(\vec{k}) \chi_{\vec{R}}^*(\vec{k}') = \delta_{\bar{\Omega}}(\vec{k}-\vec{k}')$$

Vollständige orthonormale Funktionensysteme

Anwendungsbeispiel: Kristallstrukturanalyse

im elastischen
Fall



Die Übergangsraten für $\vec{k} \rightarrow \vec{k}'$ enthalten immer (z. B. in Bornscher Näherung) Matrixelemente

$$\langle \vec{k}' | V(\vec{r}) | \vec{k} \rangle = \frac{1}{V} \int d^3r e^{-i\vec{k}' \cdot \vec{r}} V(\vec{r}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}$$

$$= \frac{1}{V} \int d^3r e^{i(\vec{k} + \vec{G} - \vec{k}') \cdot \vec{r}} = \sum_{\vec{G}} V_{\vec{G}} \delta_{\vec{k}' = \vec{k}, \vec{G}}$$

Es gilt also die Auswahlregel $\vec{k}' = \vec{k} + \vec{G}$

Für elastische Streuung ^{von Photonen} gilt noch $|\vec{k}'|^2 = |\vec{k}|^2$

$$\leadsto 2\vec{k} \cdot \vec{G} + |\vec{G}|^2 = 0$$

Mit $|\vec{G}| = \frac{2\pi n}{d}$ und $|\vec{k}| = \frac{2\pi}{\lambda}$ folgt die

$$2 \frac{4\pi^2 n}{d\lambda} \cos(\angle(\vec{k}, \vec{G})) + \frac{4\pi^2 n^2}{d^2} = 0$$

Bragg Reflexionsbedingung: $2d \sin \theta = n\lambda$

Theorie der Kondensierten Materie I

Notiztitel

08.11.2010

2 Entkopplung von Gitter- und Elektronendynamik

Für die allgemeine exakte Lösung des Festkörperproblems (im nichtrelativistischen Grenzfall) müssten wir die Schrödinger-Gleichung

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\vec{r}, \vec{R}, t) = \hat{H} \Psi(\vec{r}, \vec{R}, t) = (\hat{H}_0 + \hat{H}_1) \Psi(\vec{r}, \vec{R}, t)$$

mit $\vec{r} = (\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$ und $\vec{R} = (\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_N)$ lösen.

Hierbei hat der Hamilton-Operator (in SI-Einheiten) die Form:

$$\hat{H}_0 = \sum_{i=1}^{N_e} -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial \vec{r}_i^2}$$

$$+ \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left[\sum_{i < j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_{k < l} \frac{Z_k Z_l}{|\vec{R}_k - \vec{R}_l|} + \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{k=1}^N \frac{Z_k}{|\vec{r}_i - \vec{R}_k|} \right]$$

$$\hat{H}_1 = \sum_{k=1}^N -\frac{\hbar^2}{2M_k} \frac{\partial^2}{\partial \vec{R}_k^2} \quad (\text{Ionen-Bewegung})$$

Notation: $\frac{\partial}{\partial \vec{r}_i} = \vec{\nabla}_{\vec{r}_i} = \left(\frac{\partial}{\partial r_{i,1}}, \frac{\partial}{\partial r_{i,2}}, \frac{\partial}{\partial r_{i,3}} \right)$ etc.

Beachte: selbst im Fall $Z_k = 1 \forall k$ wird die Symmetrie zwischen Elektronen und Ionen durch $\frac{m}{M_k} \approx \frac{1}{2000}$ gebrochen.

2.1 Born-Oppenheimer-Entwicklung

Um die Terme in H vergleichen zu können, gehen wir zu dimensionslosen Koordinaten über:

$$\vec{r}_i = a_B \vec{\xi}_i; \quad \vec{R}_k = a_B \vec{\eta}_k; \quad a_B = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{m e^2}$$

Als Längenskala wird also der Bohr-Radius a_B verwendet.

Einsetzen liefert:

$$\hat{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2m a_B^2} \sum_i \frac{\partial^2}{\partial \xi_i^2} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_B} \left[\sum_{i<j} \frac{1}{|\xi_i - \xi_j|} + \dots \right]$$

Damit ergibt sich als Energieskala das Rydberg:

$$1 \text{ Ry} = \frac{\hbar^2}{2m_0 a_B^2} = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 a_B} \quad (= \frac{1}{2} \alpha^2 m_0 c^2)$$

mit Feinstrukturkonstante $\alpha = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar c}$

Wir erhalten dimensionslose Hamilton-Operatoren:

$$\hat{h}_0 = -\sum_{i=1}^N \frac{\partial^2}{\partial \xi_i^2} + 2 \left(\sum_{i<j} \frac{1}{|\xi_i - \xi_j|} + \sum_{i \neq k} \frac{z_k}{|\xi_i - \eta_k|} + \sum_{k < l} \frac{z_k z_l}{|\eta_k - \eta_l|} \right)$$

$$\hat{h}_1 = -\sum_{k=1}^N \frac{m_0}{M_k} \frac{\partial^2}{\partial \eta_k^2}$$

1) Wir untersuchen nun zunächst den Grenzfall $\frac{m_0}{M_k} \rightarrow 0$

\rightarrow zeitunabhängige SG $\hat{H}_0 \phi_\beta(\vec{r}; \vec{R}) = E_\beta \phi_\beta(\vec{r}; \vec{R})$

Eigenfunktion \uparrow Variable \uparrow Parameter \leftarrow Eigenwert, abgezählt d. β

bzw. skaliert

$$\hat{h}_0 \phi_\beta(\vec{\xi}; \vec{\eta}) = \epsilon_\beta \phi_\beta(\vec{\xi}; \vec{\eta}); \quad \epsilon_\beta = E_\beta / 1 \text{ Ry}$$

Wichtig: Die so definierten Eigenlösungen ϕ_n hängen zwar von den Ionenpositionen \vec{r} ab, sind jedoch (ebenso wie die Eigenenergien ϵ_n unabhängig von m !)

2) Aufgrund von Vollständigkeit und Orthogonalität der Wellenfunktionen ϕ_n :

$$\sum_n \phi_n(\vec{r}; \vec{r}) \phi_n^*(\vec{r}'; \vec{r}) = \delta(\vec{r} - \vec{r}'); \quad \int d\vec{r} \phi_n^*(\vec{r}; \vec{r}) \phi_n(\vec{r}; \vec{r}) = \delta_{nn}$$

lässt sich die Lösung $\Psi(\vec{r}, \vec{r})$ des vollen Problems

$h_0 + h_1$, entwickeln:
$$\Psi(\vec{r}, \vec{r}) = \sum_n \kappa_n(\vec{r}) \phi_n(\vec{r}; \vec{r})$$

Damit lautet die SG

$$0 = (\hat{h} - \epsilon) \Psi = (\hat{h}_0 + \hat{h}_1 - \epsilon) \Psi = \sum_n (\epsilon_n + \hat{h}_1 - \epsilon) \kappa_n \phi_n$$

Wir müssen jetzt also die Wirkung des Operators

\hat{h}_1 auf das Produkt $\kappa_n(\vec{r}) \phi_n(\vec{r}; \vec{r})$ berechnen

Wichtig: die Ableitungen in \hat{h}_1 wirken auch auf die parametrische Abhängigkeit in ϕ_n !

$$h_1 \kappa_n \phi_n = - \sum_a \frac{\hbar^2}{m_e} \left(\frac{\partial^2 \kappa_n}{\partial \vec{r}_a^2} + 2 \frac{\partial \kappa_n}{\partial \vec{r}_a} \cdot \frac{\partial \phi_n}{\partial \vec{r}_a} + \frac{\partial^2 \phi_n}{\partial \vec{r}_a^2} \right)$$

Einsetzen in die SG \rightarrow

20
$$0 = \sum_n \left[\phi_n (\epsilon_n + \hat{h}_1 - \epsilon) \kappa_n - \sum_a \frac{m_0}{m_e} \left(\frac{\partial^2 \phi_n}{\partial \vec{r}_a^2} + 2 \frac{\partial \phi_n}{\partial \vec{r}_a} \right) \kappa_n \right]$$

Multiplikation von links mit ϕ_γ^* , Integration über $\vec{\eta}$ (d.h. Projektion auf ϕ_γ):

diagonal in elektr. Zuständen

$$0 = (\epsilon_\gamma + \hat{h}_i - \epsilon) \chi_\gamma + \sum_{\beta} \hat{A}_{\gamma\beta} \chi_\beta$$

mit der Übergangsmatrix

$$\hat{A}_{\gamma\beta} = - \sum_{\alpha=1}^N \frac{m_0}{M_\alpha} \int d\vec{\eta} \phi_\gamma^* \left(\frac{\partial^2 \phi_\beta}{\partial \vec{\eta}_\alpha^2} + 2 \frac{\partial \phi_\beta}{\partial \vec{\eta}_\alpha} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{\eta}_\alpha} \right)$$

3) Vernachlässigung von $\hat{A}_{\gamma\beta} \rightarrow$ Ionen-5G

(Korrekturen
später)

$$[\hat{h}_i + \epsilon_\gamma(\vec{\eta})] \chi_\gamma(\vec{\eta}) = \epsilon \chi_\gamma(\vec{\eta})$$

*

Die Eigenenergien ϵ_γ des elektronischen Problems treten also als effektive Potentialterme in den ionischen Problemen (eines pro elektr. Niveau) auf.

4) Quadratische Entwicklung um (i.A. indifferente) ion. Gleichgewichtslagen:

$$\epsilon_\gamma(\vec{\eta}) = \epsilon_\gamma(\vec{\eta}_0) + \frac{1}{2} (\vec{\eta} - \vec{\eta}_0) \frac{\partial^2 \epsilon_\gamma}{\partial \vec{\eta}^2}(\vec{\eta}_0) \cdot (\vec{\eta} - \vec{\eta}_0) + \dots$$

\leadsto * reduziert sich auf Nd -dimensionalen harm. Osz.: i

$$\left[\frac{m_0}{M} \sum_{\alpha} \frac{M}{M_\alpha} \frac{\partial^2}{\partial \vec{\eta}_\alpha^2} + \frac{1}{2} (\vec{\eta} - \vec{\eta}_0) \frac{\partial^2 \epsilon_\gamma}{\partial \vec{\eta}^2}(\vec{\eta}_0) \cdot (\vec{\eta} - \vec{\eta}_0) \right] \chi_\gamma$$

(2)

$M =$ mittlere Ionenmasse

$$= [\varepsilon - \varepsilon_\gamma(\vec{\eta}_0)] \chi_\gamma$$

Nochmalige

Reskalierung: $\chi_\gamma(\vec{\eta}) = \bar{\chi}_\gamma(\bar{\vec{\eta}}); \bar{\vec{\eta}} = \left(\frac{M}{m}\right)^{1/4} (\vec{\eta} - \vec{\eta}_0)$

Dabei ist $\bar{\chi}$ Lösung der SG

$$\left[-\sum_a \frac{M}{m_a} \frac{\partial^2}{\partial \bar{\vec{\eta}}_a^2} + \frac{1}{2} \bar{\vec{\eta}} \frac{\partial^2 \varepsilon_\gamma(\vec{\eta}_0) \cdot \bar{\vec{\eta}}}{\partial \bar{\vec{\eta}}^2} \right] \bar{\chi}_\gamma = \bar{\varepsilon} \bar{\chi}_\gamma \quad **$$

mit $\varepsilon - \varepsilon_\gamma(\vec{\eta}_0) = \sqrt{\frac{m}{M}} \bar{\varepsilon}$

Beachte: ** ist unabhängig von der el. Masse m !

\rightarrow gleiches gilt für EV $\bar{\chi}_\gamma$ und EW $\bar{\varepsilon}$

\Rightarrow ionische Energie $\varepsilon - \varepsilon_\gamma(\vec{\eta}_0) = \mathcal{O}\left(\left(\frac{m}{M}\right)^{1/2}\right)$
 $E - E_\gamma(\vec{R}_0) \sim \left(\frac{m}{M}\right)^{1/2} R_y$

Auslenkungen typisch $\vec{R} - \vec{R}_0 \sim \left(\frac{m}{M}\right)^{1/4} a_B$

5) Abschätzung der Terme in $A_{\gamma\beta}$

$$\tilde{A}_{\gamma\beta} \chi_\beta = - \frac{m_0}{m} \left(\sum_a \frac{M}{m_a} \left(d\vec{\eta} \cdot \vec{\phi}_\gamma^* \frac{\partial^2 \phi_\beta}{\partial \vec{\eta}_a^2} \right) \right) \bar{\chi}_\beta$$

$$- 2 \left(\frac{m_0}{m}\right)^{3/4} \left(\sum_a \frac{M}{m_a} \left(d\vec{\eta} \cdot \vec{\phi}_\gamma^* \frac{\partial \phi}{\partial \vec{\eta}_a} \right) \right) \frac{\partial \bar{\chi}_\beta}{\partial \bar{\vec{\eta}}_a}$$

Der 2. Term ist also $\mathcal{O}\left(\left(\frac{m}{M}\right)^{1/4}\right)$ kleiner als ionische Energien, d.h. um einen Faktor 10; der 1. Term ist einen weiteren Faktor $\mathcal{O}\left(\left(\frac{m}{M}\right)^{1/4}\right)$ kleiner.

Theorie der Kondensierten Materie I

Notiztitel

11.11.2010

2.2 Bindung und effektive Kern-Kern-Wechselwirkung

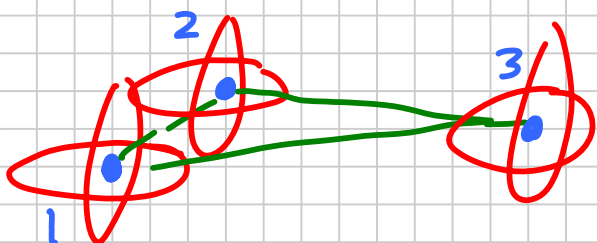
BO-Vorschrift: • bestimme $\epsilon_0(\vec{R}) \forall \vec{R}$ (elektr. Problem)

• untersuche ionischen Hamiltonian
($\leadsto \vec{R}_0$, etc.)

Problem: auch das rein elektronische Problem ist i. A. nicht lösbar (schon gar nicht für nicht-periodisches \vec{R})

Ansatz: empirische Potentiale, meist auf Basis von Zweikörper-Potentiale (\leadsto Isotropie)

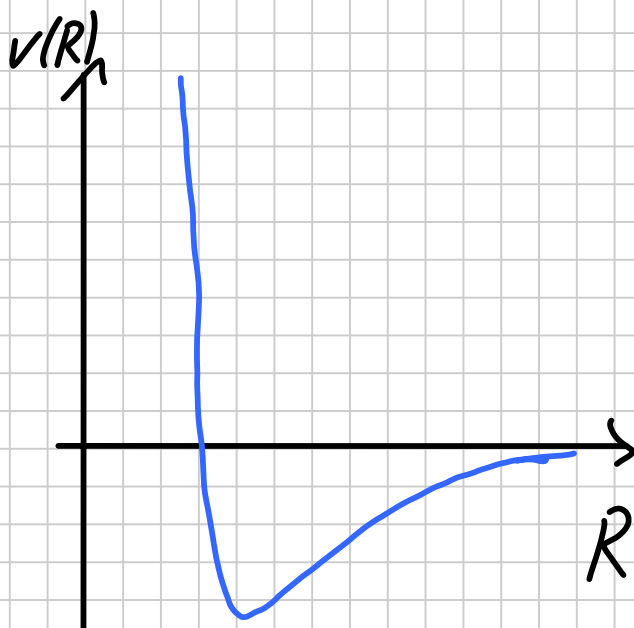
$$V(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_N) = \sum_{n < m} v(|\vec{R}_n - \vec{R}_m|) = \frac{1}{2} \sum_{n \neq m} v(|\vec{R}_n - \vec{R}_m|)$$



Korrektur: 3-Körper-Pot.
4-Körper ...

Generelle Struktur von $v(R)$:

- stark positiv für $R \rightarrow 0$
(Kernabstoßung, Pauli-Prinzip für Elektronen)
- attraktiver Anteil
- verschwindet für $R \rightarrow \infty$



Details hängen vom „Bindungstyp“ ab:

23

(i) van-der Waals-Bindung

Edelgase: abgeschlossene Elektronenschale, fast inert

- Wechselwirkung:
- Deformation der Elektronenschale für $R \rightarrow 0$
 - induzierte Dipole bei größerem R
 $\propto R^{-6}$

Ansatz: Lennard-Jones-Potential

$$v(R) = 4\epsilon \left(\left(\frac{\sigma}{R} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{R} \right)^6 \right)$$

$x^2 - x \rightarrow \text{Min bei } x = \frac{1}{2}$

Für ein „Edelgas-Molekül“ folgt: $R_0 = \sqrt[6]{2} \sigma$; $v_0 = -\epsilon$

Verallgemeinerung auf Kristall:

$$V_{\text{eff}}(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_N) = 4\epsilon \sum_{i < j} \left(\left(\frac{\sigma}{R_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{R_{ij}} \right)^6 \right)$$

Setze $R_{ij} = a p_{ij}$; $a = \text{Gitterkonstante konv. EZ}$

$$\Rightarrow E_0 = 2N\epsilon \left(\left(\frac{\sigma}{a} \right)^{12} C_{12} - \left(\frac{\sigma}{a} \right)^6 C_6 \right)$$

mit für den Gittertyp charakteristischen Konstanten

$$C_n = \sum_{\substack{j \\ j \neq i}} p_{ij}^{-n} \quad \leftarrow i \text{ fest!}$$

Gleichgewichts-Gitterkonstante: $a_0 = \left(2 \frac{C_{12}}{C_6} \right)^{\frac{1}{6}} \sigma$

Grundzustands-Energie: $E_0 = -\frac{1}{2} N_{\epsilon} \frac{C_6^2}{C_{12}}$

(ohne Quantenkorrekturen durch Nullpunktschwingungen)

Beispiel: Speziell für fcc-Gitter: $C_{12} = 12.13$; $C_6 = 14.45$

$\rightarrow a_0 \approx 1.09 \sigma$; $E_0 \approx -8.6 N_{\epsilon}$

(ii) Ionen-Bindung

Annahme: n -fach geladene Kationen A^{n+} und Anionen B^{n-}

$\rightarrow v(R) = \frac{Q_1 Q_2}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{B}{r^n}$ oder $\frac{Q_1 Q_2}{4\pi\epsilon_0 r} + \lambda e^{-r/\sigma}$

Dabei ist der Coulomb-Anteil langreichweitig, der repulsive Kern wirkt dagegen nur zwischen nächsten Nachbarn:

$$\bar{E}_0 = N \left(z v_{\text{rep}}(p_{12} a) - \alpha \frac{q^2}{a} \right)$$

mit der Madelung-Konstante $\alpha = \sum_{\substack{j \\ j \neq i}} \frac{\text{sign}(Q_i \cdot Q_j)}{p_{ij}}$

Beispiele: $\alpha_{\text{NaCl}} = 1.74$; $\alpha_{\text{CsCl}} = 1.76$

(iii) Kovalente Bindung: kompliziert, gerichtet

z.B. aus Molekülorbitalen für H_2

oder Morse-Potential $v(R) = D(e^{-2\alpha(R-R_0)} - 2e^{-\alpha(R-R_0)})$

(iv) Metallische Bindung: delokalisierte Valenzelektronen

\rightarrow Dichtefunktionaltheorie

(v) Federmodelle, harmonische Näherung

3 Gitterschwingungen (Phononen)

3.1 Harmonische Näherung

Betrachte den ionischen Hamilton-Operator

$$\hat{H} = \sum_{\rho=1}^N \frac{\vec{p}_{\rho}^2}{2m_{\rho}} + V_{\text{eff}}(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_N)$$

für kleine Auslenkungen \vec{u} um eine Gleichgewichtslage:

$$\vec{R}_{\rho} = \vec{R}_{\rho}^{(0)} + \vec{u}_{\rho} \quad \left[\equiv (R_{\rho 1}, R_{\rho 2}, \dots, R_{\rho d}) \right]$$

Für die Entwicklung gilt wegen $\left. \frac{\partial V}{\partial R_{\rho\alpha}} \right|_{\vec{R}^{(0)}} = 0 \quad \forall \rho, \alpha$

$$V_{\text{eff}}(\vec{R}) = V(\vec{R}^{(0)}) + \frac{1}{2} \sum_{\rho, m, \alpha, \beta} \phi_{\rho\alpha, m\beta} u_{\rho\alpha} u_{m\beta} + \dots$$

mit der positiv semidefiniten Matrix

$$\phi_{\rho\alpha, m\beta} = \left. \frac{\partial^2 V}{\partial R_{\rho\alpha} \partial R_{m\beta}} \right|_{\vec{R}^{(0)}}$$

In harmonischer Näherung lautet der Hamilton-

Operator also: $\hat{H} = \frac{1}{2} \hat{\vec{p}} \cdot \mathcal{M}_0^{-1} \hat{\vec{p}} + \frac{1}{2} \vec{u} \cdot \Phi \vec{u}$ mit dem

Massentensor
$$\mathcal{M}_0 = \begin{pmatrix} M_1 \mathbb{1}_d & 0_d \\ 0_d & M_2 \mathbb{1}_d \\ & \dots \\ & & M_N \mathbb{1}_d \end{pmatrix}$$

Zur Elimination des Massentensors reskalieren wir

(kanonische Transformation): $\tilde{u}_{\alpha} = \sqrt{M_{\alpha}} u_{\alpha}$; $\tilde{p}_{\alpha} = \frac{p_{\alpha}}{\sqrt{M_{\alpha}}}$

und erhalten

$$H_{\text{harm}} = \frac{1}{2} |\tilde{\vec{p}}|^2 + \frac{1}{2} \tilde{\vec{u}} \cdot D \tilde{\vec{u}}$$

mit der dynamischen Matrix $D_{\alpha, \beta} = \frac{\phi_{\alpha, \beta}}{\sqrt{M_{\alpha}} \sqrt{M_{\beta}}}$

D ist (wie ϕ) eine symmetrische (positiv semidefinite) Matrix und kann daher mittels einer orthogonalen (oder unitären) $dN \times dN$ -Matrix C diagonalisiert werden:

$$C^* C = 1 \quad C D C^T = \Omega = \text{diag}(\omega_1^2, \dots, \omega_{nd}^2)$$

In den transformierten Koordinaten $\vec{p} = C \tilde{\vec{p}}$; $\vec{u} = C \tilde{\vec{u}}$

ist der Hamilton-Operator also diagonal:

$$H_{\text{harm}} = \frac{1}{2} (|\vec{p}|^2 + \vec{u} \cdot \Omega \vec{u}) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{nd} (\tilde{p}_i^2 + \omega_i^2 \tilde{u}_i^2)$$

Problem: Diagonalisierung i. A. schwierig/unmöglich

Lösung: Nutze Translationsinvarianz des Festkörper-

kristalls mit Ansatz ebener Wellen:

$$u_{\vec{n}\mu\alpha}(t) = \frac{1}{\sqrt{M_{\mu}}} w_{\vec{q}\mu\alpha} e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}_{\vec{n}}^{(0)} - \omega t}$$

\vec{n} Gittervektor
 μ Atom in $E\vec{z}$
 α Richtung der Auslenkung

Frage: Wieso ist klassischer Ansatz relevant?

27

Exkurs: Ehrenfest - Theorem

Betrachte die Zeitentwicklung eines Operators \hat{O} im

Heisenberg-Bild: $\mathcal{O}(t) = e^{iHt/\hbar} \mathcal{O} e^{-iHt/\hbar}$

$$\leadsto \frac{d}{dt} \hat{O} = \frac{i}{\hbar} [\hat{H}, \hat{O}] + \frac{\partial \hat{O}}{\partial t}$$

Bilde Erwartungswerte: $\frac{d}{dt} \langle \hat{O} \rangle = \frac{i}{\hbar} \langle [\hat{H}, \hat{O}] \rangle + \langle \frac{\partial \hat{O}}{\partial t} \rangle$

Anwendung auf Orts- und Impulsoperatoren, der

Einfachheit halber für $H = \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(x)$:

$$\frac{d}{dt} \langle \vec{p} \rangle = \frac{i}{\hbar} \langle i\hbar \vec{\nabla} V(x) \rangle = - \langle \vec{\nabla} V \rangle$$

$$\frac{d}{dt} \langle \vec{x} \rangle = \frac{i}{\hbar} \frac{1}{2m} \langle [\hat{p}^2, \vec{x}] \rangle = \frac{1}{m} \langle \vec{p} \rangle$$

$$\leadsto m \frac{d^2}{dt^2} \langle x \rangle = - \langle \vec{\nabla} V(\vec{x}) \rangle = \langle \vec{F}(\vec{x}) \rangle \stackrel{i.A.}{\neq} \vec{F}(\langle \vec{x} \rangle)$$

Wann gelten klassische Bewegungsgleichungen für die Mittelwerte?

$$\begin{aligned} \langle \vec{F}_\alpha(\vec{x}) \rangle &= \langle \vec{F}_\alpha(\langle \vec{x} \rangle) + \vec{\nabla} \vec{F}_\alpha(\langle \vec{x} \rangle) \cdot (\vec{x} - \langle \vec{x} \rangle) + \frac{1}{2} \Delta \vec{x} \cdot \frac{\partial^2 \vec{F}_\alpha}{\partial x_i \partial x_j}(\langle \vec{x} \rangle) \langle \Delta \vec{x} + \dots \rangle \rangle \\ &= \vec{F}_\alpha(\langle \vec{x} \rangle) + \vec{\nabla} \vec{F}_\alpha(\langle \vec{x} \rangle) \cdot \underbrace{\langle \vec{x} - \langle \vec{x} \rangle \rangle}_{=0} + \dots \end{aligned}$$

Die klassischen Bew.gl. gelten also genau dann, falls

$$\vec{F}_\alpha(\vec{x}) = \vec{F}_\alpha^{(0)} + \vec{k}_\alpha \cdot \vec{x},$$

also für freie Teilchen und harmonischen Oszillator!
konstante Kraft

Theorie der Kondensierten Materie I

Notiztitel

22.11.2010

3.2 Klassische Bewegungsgleichungen

Wir setzen nun eine Kristallstruktur voraus, i.A. mit r Atomen pro Einheitszelle (Relativkoordinaten \vec{R}_μ):

$$\vec{R}_{\vec{n}\mu} = \vec{R}_{\vec{n}0} + \vec{R}_\mu + \vec{u}_{\vec{n}\mu}$$

Auslenkung des μ -ten Atoms in Einheitszelle \vec{n}

Potential in harmonischer Näherung ($E_{0,\text{klass}} = 0$):

$$V = \frac{1}{2} \sum_{\vec{n}\mu\alpha} \sum_{\vec{n}'\mu'\alpha'} \underbrace{\frac{\partial^2 V}{\partial R_{\vec{n}\mu\alpha} \partial R_{\vec{n}'\mu'\alpha'}}}_{\Phi_{\vec{n}\mu\alpha, \vec{n}'\mu'\alpha'}} u_{\vec{n}\mu\alpha} u_{\vec{n}'\mu'\alpha'}$$

Klassische Bewegungsgleichung:

$$M_\mu \ddot{u}_{\vec{n}\mu\alpha} = - \frac{\partial V}{\partial u_{\vec{n}\mu\alpha}} = - \sum_{\vec{n}'\mu'\alpha'} \Phi_{\vec{n}\mu\alpha, \vec{n}'\mu'\alpha'} u_{\vec{n}'\mu'\alpha'}$$

Kraftkonstante $\Phi_{\vec{n}\mu\alpha, \vec{n}'\mu'\alpha'}$: Kraft auf Atom μ in EZ \vec{n} in Richtung α bei Einheitsauslenkung von Atom μ' in EZ \vec{n}' in α' -Richtung. Einige Eigenschaften:

(i) Symmetrie $\Phi_{\vec{n}\mu\alpha, \vec{n}'\mu'\alpha'} = \Phi_{\vec{n}'\mu'\alpha', \vec{n}\mu\alpha}$

29

(ii) eine gleichmäßige Auslenkung aller Atome ruft keine Kraft hervor (freie Verschiebung):

$$\sum_{\vec{n}'\mu'} \Phi_{\vec{n}\mu, \vec{n}'\mu'} = 0$$

(iii) Abhängigkeit nur von Relativ-Abständen:

$$\Phi_{\vec{n}\mu, \vec{n}'\mu'} = \Phi_{\mu\alpha, \mu'\alpha'} (\vec{R}_{\vec{n}0} - \vec{R}_{\vec{n}'0})$$

bzw. $\Phi_{\vec{n}\mu, \vec{n}'\mu'} = \Phi_{\vec{n}+\vec{m}\mu, \vec{n}'+\vec{m}\mu'}$

Mit dem (allgemeinen harmonischen) Ansatz

$$u_{\vec{n}\mu}(t) = \frac{1}{\sqrt{m_\mu}} v_{\vec{n}\mu} e^{-i\omega t}$$

folgt für die **zeitunabhängigen** Koeffizienten $v_{\vec{n}\mu}$:

$$\omega^2 v_{\vec{n}\mu} = \sum_{\vec{n}'\mu'} D_{\mu\alpha, \mu'\alpha'} (\vec{R}_{\vec{n}0} - \vec{R}_{\vec{n}'0}) v_{\vec{n}'\mu'} \quad (*)$$

mit der **dynamischen Matrix** ($dNr \times dNr$)

$$D = \frac{1}{\sqrt{m_\mu m_{\mu'}}} \Phi$$

Jetzt (wegen Translations-symmetrie) Ansatz **ebener Wellen**:

$$\vec{v}_{\vec{n}\mu} = \vec{v}_\mu e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}_{\vec{n}0}}$$

Einsetzen in Eigenwertgleichung *****:

$$\omega^2 v_{\mu\alpha} = \sum_{\mu'\alpha'} \sum_{\vec{n}'} D_{\mu\alpha, \mu'\alpha'} (\vec{R}_{\vec{n}0} - \vec{R}_{\vec{n}'0}) e^{i\vec{q} \cdot (\vec{R}_{\vec{n}'0} - \vec{R}_{\vec{n}0})} v_{\vec{n}'\mu'\alpha'}$$

$$\Leftrightarrow \omega^2 w_{\mu\alpha} = \sum_{\mu'\alpha'} D_{\mu\alpha, \mu'\alpha'}(\vec{q}) w_{\mu'\alpha'} \quad \begin{array}{l} dr \times dr \\ \text{Eigenwert-Problem} \end{array}$$

mit $D_{\mu\alpha, \mu'\alpha'}(\vec{q}) = \sum_{\vec{R}_n} D_{\mu\alpha, \mu'\alpha'}(\vec{R}_n) e^{-i\vec{q} \cdot \vec{R}_n}$

Für jedes q : dr Eigenwerte $\omega_j(\vec{q})$ ($j=1, \dots, dr$)
 dr Eigenvektoren $e_{\mu\alpha}^{(j)}$

aufspaltbar in r d -dimensionale Polarisationsvektoren $\vec{e}_{\mu}^{(j)}$, die Auslenkung des μ -ten Atoms angeben.

Die allgemeine Lösung lässt sich somit angeben:

$$\vec{u} = \sum_{\vec{q}} \sum_{j=1}^{dr} \frac{1}{\sqrt{M_{\mu}}} \vec{a}_{\mu}^{(j)}(\vec{q}) e^{i(\vec{q} \cdot \vec{R}_n - \omega_j(\vec{q})t)}$$

Beispiel: lineare 1-atomige Kette

$$V = \frac{1}{2} k \sum_n (u_n - u_{n-1})^2$$

$$= \frac{1}{2} k \sum_n (u_n^2 - 2u_n u_{n-1} + u_{n-1}^2)$$

$$\Rightarrow D(R_n) = k(2\delta_{n,0} - \delta_{n,1} - \delta_{n,1})$$

$$D(q) = \sum_n (2\delta_{n,0} - \delta_{n,1} - \delta_{n,1}) e^{iqna}$$

$$= 2k(1 - \cos(qa)) = 4k \sin^2(qa)$$

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

3.3 Periodische (Born-von Kármán) Randbedingungen

Motivation: wir möchten die Zustände abzählen können, um später z.B. die Energie pro Gitterplatz berechnen zu können.

Dazu: wähle Gitter groß aber endlich, setze Gitter und Auslenkungen etc. periodisch fort:

$$f(\dots, x_\alpha + L_\alpha, \dots) = f(\dots, x_\alpha, \dots)$$

$$f(\vec{R}_n) = f(\vec{R}_n + N_\alpha \vec{a}_\alpha); \quad N = \prod_{\alpha=1}^d N_\alpha$$

Mit $f(\vec{R}_n) = \frac{1}{N} \sum_{\vec{q}} e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}_n} f(\vec{q})$

folgt $N_\alpha \vec{q} \cdot \vec{a}_\alpha = 2\pi l_\alpha \in \mathbb{Z} \Rightarrow \vec{q} = \sum_{\alpha} q_\alpha \vec{b}_\alpha; \quad q_\alpha = \frac{l_\alpha}{N_\alpha}$

Dabei kann \vec{q} auf die erste BZ beschränkt werden:

z.B. $l_\alpha \in \{1, \dots, N_\alpha\}$ oder $l_\alpha \in \{-\frac{N_\alpha}{2}, \dots, \frac{N_\alpha}{2}-1\}$

für N_α gerade

In der Praxis kann man Impuls-Summen oft (aber nicht immer) durch Integrale ersetzen:

$$\sum_{\vec{q} \in \text{1.BZ}} f(\vec{q}) \rightarrow \frac{N}{V_{\text{1.BZ}}} \int_{\text{1.BZ}} d^3q f(\vec{q})$$

$\frac{N}{V_{\text{1.BZ}}} d^3q \# q\text{-Punkte im inf. Volumen}$

(32)

3.4 Quantisierte Gitterschwingungen, Phononen

Für den allgemeinen harmonischen Oszillator gilt

$$[u_{\alpha l}, p_{\alpha l}] = i\hbar \delta_{\alpha l} \delta_{\alpha l} \quad (\text{vor Trafo})$$

$$[\bar{u}_i, \bar{p}_j] = i\hbar \delta_{ij} \quad (i, j = 1, 2, \dots, dN) \quad (\text{nach Trafo})$$

Lösung durch bosonische Operatoren:

$$b_j = \sqrt{\frac{\omega_j}{2\hbar}} \bar{u}_j + i \frac{1}{\sqrt{2\hbar\omega_j}} \bar{p}_j; \quad b_j^\dagger = \sqrt{\frac{\omega_j}{2\hbar}} \bar{u}_j - i \frac{1}{\sqrt{2\hbar\omega_j}} \bar{p}_j$$

mit $[b_j, b_a^\dagger] = \delta_{ja}$, $[b_j, b_a] = [b_j^\dagger, b_a^\dagger] = 0$

und
$$H_{\text{harm}} = \sum_{j=1}^{dN} \hbar\omega_j \left(b_j^\dagger b_j + \frac{1}{2} \right)$$

↑ Anzahloperator

Speziell im Kristall hat die Transformation die Form

$$C_{\vec{q}, R} = \frac{1}{\sqrt{N}} e^{i\vec{q}\vec{R}}$$

und der Hamilton-Operator

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

System wechselwirkungsfreier Bosonen, der Phononen

Wichtig: Phononen sind Quasiteilchen - kein

chemisches Potential, keine Teilchenzahlerhaltung!

33 Analog zu Photonen (Hohlraumstrahlung)

Energie:
$$E = \sum_{j\vec{q}} \hbar \omega_j(\vec{q}) \left(n_{j\vec{q}} + \frac{1}{2} \right)$$

Die Besetzungszahlen $n_{j\vec{q}}$ können alle natürlichen Zahlen annehmen.

Es gibt d Dispersionsrelationen = Zweige des Phononen-Spektrums, diese sind periodisch im reziproken Gitter: $\omega_j(\vec{q}) = \omega_j(\vec{q} + \vec{G})$

Wichtig: bei d Zweigen des Phononenspektrums verschwindet die Dispersion für $\vec{q} \rightarrow 0$:

zum Beweis

Betrachte Auslenkung in eine Richtung, die für alle Atome einer GZ gleich ist: $\vec{u}_{\vec{n}\mu} = \vec{u}_{\vec{n}\mu'}$

$$\rightarrow M_\mu \omega_j^2(\vec{q}) u_\alpha e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}_{\vec{n}}} = \sum_{\vec{n}'\mu'} \phi_{\vec{n}\mu\alpha, \vec{n}'\mu'\alpha'} u_\alpha e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}_{\vec{n}'}}$$

Wir entwickeln nun beide Seiten für kleine q :

$$M_\mu \left(\omega_j(0) + \vec{D}_q \omega_j(\vec{q})|_{\vec{q}=0} \cdot \vec{q} + \dots \right)^2 = \sum_{\vec{n}'\mu'} \phi_{\mu\alpha, \mu'\alpha'}(\vec{R}) \left(1 - i\vec{q} \cdot \vec{R} - \frac{1}{2} (\vec{q} \cdot \vec{R})^2 + \dots \right)$$

und vergleichen die Ordnungen:

0. Ordnung:
$$M_\mu \omega_j^2(0) = \sum_{\vec{R}} \phi_{\mu\alpha, \mu'\alpha'}(\vec{R}) = 0$$

$$\Rightarrow \omega_j(\vec{q}=0) = 0$$

1. Ordnung:

$$M_\mu \underbrace{2\omega_j(0)}_{=0} \left(\vec{\nabla}_{\vec{q}} \omega_j(\vec{q}) \Big|_{\vec{q}=0} \cdot \vec{q} \right) = \sum_{\vec{R}, \mu'} \Phi_{\mu\alpha, \mu'\alpha'}(\vec{R}) (-i\vec{q} \cdot \vec{R})$$

$$\Rightarrow \sum_{\vec{R}, \mu'} \Phi_{\mu\alpha, \mu'\alpha'}(\vec{R}) \vec{R} = 0 \quad (\text{neue Summenregel})$$

2. Ordnung:

$$M_\mu \left(\vec{\nabla}_{\vec{q}} \omega_j(\vec{q}) \Big|_{\vec{q}=0} \cdot \vec{q} \right)^2 = -\frac{1}{2} \sum_{\vec{R}, \mu'} \Phi_{\mu\alpha, \mu'\alpha'}(\vec{R}) (\vec{R} \cdot \vec{q})^2$$

$\Rightarrow \vec{\nabla}_{\vec{q}} \omega_j(\vec{q})$ ist von Ordnung 1

genauer: $\omega_j(\vec{q}) = \sum_{\alpha\alpha'} c_{\alpha\alpha'} q_\alpha q_{\alpha'}$ für kleine $|\vec{q}|$

Diese Zweige mit asymptotisch linearer Dispersion nennt man **akustische Phononen** (d Zweige), im

Gegensatz zu $d(r-1)$ Zweigen **optischer Phononen** mit $\omega_j(\vec{q}) \xrightarrow{|\vec{q}| \rightarrow 0} \omega_0 > 0$

Theorie der Kondensierten Materie I

Notiztitel

25.11.2010

3.5 Thermodynamik der Gitterschwingungen, Debye- und Einstein-Modell

Die innere Energie E der Phononen (= nicht-ww. Bosonen) lässt sich (wie immer) als Erwartungswert des Hamilton-Operators angeben:

$$E = \langle \hat{H}_{\text{harm}} \rangle = \sum_{\vec{q}_j} \hbar \omega_j(\vec{q}_j) \left(\langle \hat{b}_{\vec{q}_j}^+ \hat{b}_{\vec{q}_j} \rangle + \frac{1}{2} \right)$$

Dabei gilt für die Wahrscheinlichkeitsverteilung der Eigenwerte der Besetzungszahloperatoren

$$\hat{n}_{\vec{q}_j} \equiv \hat{b}_{\vec{q}_j}^+ \hat{b}_{\vec{q}_j}$$

im (groß)kanonischen Ensemble:

$$P_n \equiv \frac{1}{Z} e^{-\frac{E_n}{k_B T}} = \frac{1}{Z} e^{-\frac{(n+\frac{1}{2})\hbar\omega}{k_B T}}$$

$$Z = \sum_n \exp\left[-\frac{(n+\frac{1}{2})\hbar\omega}{k_B T}\right] = e^{-\frac{\hbar\omega}{2k_B T}} \frac{1}{1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{k_B T}}}$$

$$\langle n \rangle = \frac{1}{Z} \sum_n (n \exp\left[-\frac{(n+\frac{1}{2})\hbar\omega}{k_B T}\right])$$

$$= -\frac{k_B T}{\hbar} \frac{\partial}{\partial \omega} \ln \sum_n e^{-n \frac{\hbar\omega}{k_B T}} = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1}$$

Das Einsetzen der Bose-Funktion liefert

$$E = \sum_{\vec{q}, j} \hbar \omega_j(\vec{q}) \left(\frac{1}{e^{\hbar \omega_j / k_B T} - 1} + \frac{1}{2} \right)$$

mit der Nullpunktenergie $E_0 = \sum_{\vec{q}, j} \frac{1}{2} \hbar \omega_j(\vec{q})$

In 2 Grenzfällen ist eine analytische Abschätzung möglich:

1. Grenzfall hoher Temperaturen

Da das Phononenspektrum nach oben begrenzt ist, existieren Temperaturen, für die gilt:

$$k_B T \gg \hbar \omega_j(\vec{q}) \quad \forall j, \vec{q}$$

Ein Entwickeln der Exponentialfunktion liefert

$$E = \sum_{\vec{q}, j} \hbar \omega_j(\vec{q}) \left[\left(1 + \frac{\hbar \omega_j(\vec{q})}{k_B T} + \dots - 1 \right)^{-1} + \frac{1}{2} \right] = \dots$$

NR: Setze $x = \frac{\hbar \omega_j(\vec{q})}{k_B T} \rightarrow (1 + x + \frac{1}{2}x^2 + \dots - 1)^{-1} + \frac{1}{2}$

$$= \frac{1}{x} \left(\frac{1}{1 + \frac{1}{2}x + \frac{1}{6}x^2 + \dots} + \frac{x}{2} \right)$$

$$= \frac{1}{x} \left(1 - \cancel{\frac{x}{2}} - \frac{x^2}{6} + \frac{x^2}{4} + \dots + \cancel{\frac{x}{2}} \right)$$

$$= \frac{1}{x} + \frac{x}{12} + \dots$$

Fehler in
Czycholl!

$$E = \sum_{\vec{q}, j} k_B T \left(1 + \frac{1}{12} \left(\frac{\hbar \omega_j(\vec{q})}{k_B T} \right)^2 + \dots \right)$$

37

In führender Ordnung verbleibt das **Dulong-Petit-Gesetz** $E(T) = dNv k_B T$ ($k_B T \gg \hbar \omega$)
($\frac{1}{2} k_B T$ pro Freiheitsgrad, hier kin. + pot. Energie)

2. Grenzfall tiefer Temperaturen

Im thermodynamischen Limes gibt es für jede Temperatur T Eigenmoden mit $\hbar \omega; |\dot{q}| < k_B T$.

Daher ist keine Entwicklung wie oben möglich, zumindest nicht für die akustischen Phononenzweige.

Man kann aber annehmen, dass nur Phononen im linearen Bereich der akustischen Phononen angeregt werden:

$$E - E_0 = \sum_{\dot{q}} \sum_{s=1}^d \frac{\hbar c_s q}{e^{\hbar c_s q / k_B T} - 1}$$

mit den **Schallgeschwindigkeiten** c_s

Mit Übergang zu Integralen und $x = \frac{\hbar c_s q}{k_B T}$ erhalten

$$\text{wir: } \bar{E} - E_0 = \frac{V}{2\pi^d} \sum_s \frac{(k_B T)^d}{(\hbar c_s)^d} k_B T \int_{\text{l.Bz}} d^d x \frac{x}{e^x - 1}$$

Dabei wird das Integral auch über Bereiche der l.Bz erstreckt, in denen die lineare Approximation nicht

(38) mehr gültig ist. Dies ist aber unproblematisch, da

dort für tiefe Temperaturen die Besetzungswahrscheinlichkeiten exponentiell klein sind (ebenso wie für die optischen Phononenzweige).

Mit dem gleichen Argument können die Integrationsgrenzen nach Unendlich ausgedehnt werden. Dann erhält man speziell für $d=3$:

$$E - E_0 = \frac{V}{(2\pi)^3} 3 \frac{(k_B T)^4}{(\hbar \bar{c}_s)^3} 4\pi \int_0^\infty dx \frac{x^3}{e^x - 1} = \frac{\pi^2}{10} \frac{V}{(\hbar \bar{c}_s)^3} (k_B T)^4$$

mit der gemittelten Schallgeschwindigkeit \bar{c}_s und unter Benutzung von $\int_0^\infty dx \frac{x^3}{e^x - 1} = \frac{\pi^4}{15}$

Es gilt also (wie bei Photonen) ein T^4 -Gesetz.

Insgesamt folgt für die spezifische Wärme:

$$C_V = \frac{1}{V} \frac{\partial E}{\partial T} \xrightarrow{T \rightarrow 0} \frac{2}{5} \pi^2 k_B \left(\frac{k_B T}{\hbar \bar{c}_s} \right)^3$$

$$\xrightarrow{T \rightarrow \infty} 3 \frac{N}{V} k_B$$

Dieses Verhalten ist experimentell i.A. gut bestätigt.

Eine Interpolation ist möglich mit dem Debye-Modell, das diese Grenzfälle per Konstruktion einhält!

$$(i) \omega(\vec{q}) = c_s q$$

(ii) BZ \rightarrow Kugel mit Radius q_D
mit gleichem Volumen

$$q_D = \sqrt[3]{6\pi^2 \frac{N}{V}} \quad (\text{für } d=3)$$

Für die innere Energie ergibt sich (exakt):

$$\begin{aligned} E - E_0 &= 3 \frac{V}{(2\pi)^3} \int_{|q| < q_D} d^3q \frac{\hbar c_s q}{e^{\hbar c_s q / k_B T} - 1} = 3 \frac{V}{(2\pi)^3} 4\pi \int_0^{q_D} dq \frac{\hbar c_s q}{e^{\hbar c_s q / k_B T} - 1} \\ &= 3 \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{\hbar c_s}{\hbar} \right)^3 k_B T \int_0^{x_D} dx \frac{x^3}{e^x - 1} \end{aligned}$$

Mit der Debye-Temperatur Θ_D und der Debye-Frequenz ω_D ($\hbar \Theta_D = \hbar c_s q_D = \hbar \omega_D$) und

$V = \frac{6\pi^2 N}{q_D^3}$ folgt:

$$E - E_0 = 9N \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 k_B T \int_0^{\Theta_D/T} dx \frac{x^3}{e^x - 1}$$

Theorie der Kondensierten Materie I

Notiztitel

29.11.2010

Für die spezifische Wärme erhält man im Debye-Modell analog:

$$\begin{aligned} C_V &= \frac{\partial}{\partial T} (E - E_0) = \frac{3}{2\pi^2} \int_0^{q_D} dq \, v_{cs} q^3 \frac{\partial}{\partial T} \left[\exp\left(\frac{\hbar c_s q}{k_B T}\right) - 1 \right]^{-1} \\ &= \frac{3}{2\pi^2} \int_0^{q_D} dq \, v_{cs} q^3 \frac{\hbar c_s q}{k_B T^2} \frac{\exp\left[\frac{\hbar c_s q}{k_B T}\right]}{\left[\exp\left(\frac{\hbar c_s q}{k_B T}\right) - 1\right]^2} \\ &= \frac{3}{2\pi^2} \left(\frac{k_B T}{\hbar c_s}\right)^3 k_B \int_0^{\Theta_D/T} dx \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} \\ &= \frac{9N}{V} \left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 k_B \int_0^{\Theta_D/T} dx \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} \end{aligned}$$

$\underbrace{x^4}_{4 \sinh^2(x/2)}$

Für tiefe Temperaturen kann man die obere Integrationsgrenze durch ∞ ersetzen: $\int_0^{\infty} dx \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} = \frac{4\pi^4}{15} \approx 25,97$

und erhält damit: $C_V \approx 234 \left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 \frac{N}{V} k_B \quad (T \rightarrow 0)$

Für hohe Temperaturen kann man den Integranden entwickeln: $C_V \xrightarrow{T \rightarrow \infty} 9 \frac{N}{V} \left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 k_B \int_0^{\Theta_D/T} dx x^2 = 3 \frac{N}{V} k_B$

entsprechend dem Dulong-Petit-Gesetz für 3 akustische Zweige.

(41)

Für mittlere Temperaturen muss man die Debye-Funktionen $f_D(x) = \int_0^x dy \frac{y^3}{e^y - 1}$ bzw. $\tilde{f}(x) = \int_0^x dy \frac{y^4 e^y}{(e^y - 1)^2}$

numerisch berechnen (oder Tabellen benutzen).

Experimentell durch Anpassung an c_V -Messungen bestimmte Werte für Θ_D liegen meist im Bereich von $10^2 - 10^3$ K, was Energien von einigen 10^{-2} eV entspricht:

Element:	K	Al	C (Diamant)
Θ_D :	100 K	394 K	1860 K

(1 eV \cong 12000 K). Damit bestätigt sich die Born-

Oppenheimer-Abschätzung für einen Faktor $\sqrt{\frac{m}{M}}$

gegenüber elektronischen Energieskalen (die typisch bei 1-10 eV liegen). Wegen $q_D \approx \frac{\pi}{a} \approx 10^{10} \text{ m}^{-1}$ ist Θ_D

auch etwa proportional zur Schallgeschwindigkeit:

$$h c_s q = k_B \Theta_D \quad \text{mit } c_s \approx 10^2 - 10^3 \frac{\text{m}}{\text{s}}$$

Das Einstein-Modell macht die (eher für optische Phononen gerechtfertigte) Annahme $\omega_j(|\vec{q}|) = \omega_E \quad \forall j, \vec{q}$

$$\leadsto E(T) = E_0 + 3 N r \frac{h \omega_E}{e^{h \omega_E / k_B T} - 1}$$

alle eingeschlossenen Freiheitsgrade, ggf. $r \rightarrow r-1$ oder Beiträge einzeln

$$C_V(T) = \frac{1}{V} \frac{\partial E}{\partial T} = 3 \frac{N}{V} r \frac{(\hbar \omega_0)^2}{k_B T^2} \frac{e^{\hbar \omega_0 / k_B T}}{(e^{\hbar \omega_0 / k_B T} - 1)^2}$$

$$= 3 \frac{N}{V} r k_B \frac{\theta_E}{T^2} \frac{e^{\theta_E / T}}{(e^{\theta_E / T} - 1)^2}$$

mit der Einstein-Temperatur $\theta_E = \hbar \omega_0 / k_B$

Für hohe Temperaturen erhält man wieder ($e^{\theta_E / T} \approx 1 + \frac{\theta_E}{T}$)

$$E - E_0 = 3 N r k_B T; \quad C_V = 3 \frac{N}{V} r k_B,$$

bei tiefen Temperaturen (mit $e^{\theta_E / T} - 1 \approx e^{\theta_E / T}$) jedoch

$$E - E_0 \sim 3 N r k_B \theta_E e^{-\theta_E / T};$$

$$C_V \sim 3 \frac{N}{V} r k_B \left(\frac{\theta_E}{T}\right)^2 e^{-\theta_E / T}$$

also eine exponentielle Unterdrückung, wie sie für Systeme mit einer **Energielücke** charakteristisch ist.

3.6 Phononen-Zustandsdichte

Für viele Anwendungen, z.B. für die Berechnung der spezifischen Wärme, benötigt man gar nicht die volle Information $\omega_j(\mathbf{q})$; es reicht zu wissen, wieviele Zustände in einem bestimmten Frequenzintervall angeregt werden können.

Zustandsdichte: # Schwingungsmoden pro Intervall $d\omega$ und pro Einheitszelle (oder pro Volumen):

(43)

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

$$= \frac{V}{N} \sum_j \int_{\text{i.Bz}} \frac{d^d q}{(2\pi)^d} \delta(\omega - \omega_j(\vec{q}))$$

Offenbar gilt:

$$n(\omega) \Delta\omega = \int_{\omega}^{\omega + \Delta\omega} d\omega' n(\omega')$$

$$= \frac{1}{N} \sum_{j, \vec{q}} \int_{\omega}^{\omega + \Delta\omega} d\omega' \delta(\omega' - \omega_j(\vec{q}))$$

$$= \frac{1}{N} \cdot \# \text{ Zustände in } [\omega, \omega + \Delta\omega]$$

Folglich ist $n(\omega)$ auf $d\omega$ normiert: $\int_0^{\infty} d\omega n(\omega) = d$

Alle Größen, die sich durch die Frequenz (oder Energie) der Eigenmoden ausdrücken lassen, können jetzt als 1-dimensionales ω -Integral geschrieben werden:

$$\tilde{Q} = \frac{1}{N} \sum_{j, \vec{q}} Q(\omega_j(\vec{q})) = \int_0^{\infty} d\omega n(\omega) Q(\omega)$$

Frage: wie berechnet man $n(\omega)$ in der Praxis?

Betrachte die durch $\omega_j(\vec{q}) = \omega$ definierte Fläche $S_j(\omega)$ im \vec{q} -Raum: die partielle Zustandsdichte $n_j(\omega)$ ist proportional dem Volumen, das von $S_j(\omega), S_j(\omega + d\omega)$

(44)

eingeschlossen wird:

$$n(\omega) d\omega = \frac{V}{N} \sum_j \int_{S_j(\omega)} \frac{ds}{(2\pi)^d} dq_{\perp},$$

wobei dq_{\perp} den Abstand zwischen den Flächen angibt.

$$\text{Mit } \omega_j(\vec{q} + d\vec{q}) = \omega_j + \vec{\nabla}_{\vec{q}} \omega_j(\vec{q}) \cdot d\vec{q} = \omega + d\omega$$

$$\text{folgt: } d\omega = \vec{\nabla}_{\vec{q}} \omega_j(\vec{q}) \cdot d\vec{q} = |\vec{\nabla}_{\vec{q}} \omega_j(\vec{q})| dq_{\perp}$$

$$\Rightarrow n(\omega) = \frac{V}{N} \sum_j \frac{1}{(2\pi)^d} \int_{S_j(\omega)} \frac{d\omega}{|\vec{\nabla}_{\vec{q}} \omega_j(\vec{q})|}$$

Formal lässt sich die Zustandsdichte auch als Imaginärteil einer retardierten Green-Funktion

$$\text{schreiben: } n(\omega) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \left\{ \sum_j \sum_{\vec{q}} \frac{1}{\omega + i0^+ - \omega_j(\vec{q})} \right\}$$

Dies ist wegen $\lim_{\delta \rightarrow 0} \text{Im} \frac{1}{x + i\delta}$ äquivalent zu *.

Beispiel: einatomige lineare Kette

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

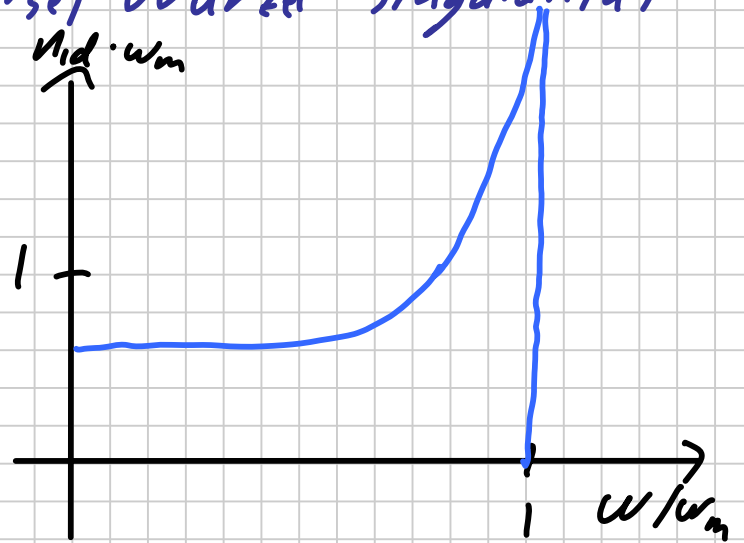
$$q > 0 \Rightarrow \frac{d\omega}{dq} = a \sqrt{\frac{\hbar}{m}} \cos\left(\frac{qa}{2}\right) = a \sqrt{\frac{\hbar}{m} (1 - \sin^2(\frac{qa}{2}))}$$

$$\Rightarrow n_{1d}(\omega) = \frac{2a}{(2\pi) a \sqrt{\frac{\hbar}{m} - \frac{\omega^2}{4}}} = \frac{2}{\pi} \frac{1}{\sqrt{\omega_m^2 - \omega^2}}$$

← Faktor 2 wegen $q = \pm|q|$

mit der Maximalfrequenz $\omega_m = 2\sqrt{\frac{k}{m}}$.

Man erhält also eine (inverse) Wurzel-Singularität an der oberen Bandkante, eine typische van-Hove-Singularität für $d=1$!



Für das Debye-Modell (in 3 Dimensionen) ergibt

$$\text{sich: } n_D(\omega) = \begin{cases} \frac{3a^2}{2\pi^2 c_s^3} \omega^2 & \text{für } 0 \leq \omega \leq \omega_D \\ 0 & \text{sonst.} \end{cases}$$

und für das Einstein-Modell gilt stets:

$$n_E(\omega) = d r \delta(\omega - \omega_E)$$

Theorie der Kondensierten Materie I

Notiztitel

01.12.2010

Van-Hove-Singularitäten treten für alle Frequenzen auf, bei denen wenigstens eine Dispersion $\omega_j(\vec{q})$ einen verschwindenden Gradienten hat: $\vec{\nabla}_{\vec{q}} \omega_j(\vec{q}) = 0$

Man kann dann in der Umgebung entwickeln:

$$\omega(\vec{q}) = \omega(\vec{q}_c) + \vec{\nabla}_{\vec{q}} \omega(\vec{q})|_{\vec{q}_c} + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{\partial^2}{\partial q_i \partial q_j} \omega(\vec{q})|_{\vec{q}_c} (q_i - q_{ci})(q_j - q_{cj}) + \dots$$

Nach Hauptachsen transformation: $\omega = \omega_c + \sum_{i=1}^d \epsilon_i k_i^2$

In $d=3$ sind nun 4 Fälle denkbar:

1. $\epsilon_i > 0 \quad \forall i$ Minimum (relativ)
2. $\epsilon_i < 0 \quad \forall i$ Maximum "
3. $\epsilon_{1,2} > 0, \epsilon_3 < 0$ Sattelpunkt Typ 1
4. $\epsilon_1 > 0, \epsilon_{2,3} < 0$ " Typ 2
- (5. $\epsilon_1 > 0, \epsilon_2 < 0, \epsilon_3 = 0 \rightarrow$ höhere Ordnung)

Die Zustandsdichte ergibt sich zu

$$n(\omega) \sim \int d^3k \delta(\omega - \omega_c - \sum_i \epsilon_i k_i^2)$$

Für ein **Minimum** (Fall 1) erhält man mit $x_i = \sqrt{\epsilon_i} k_i$

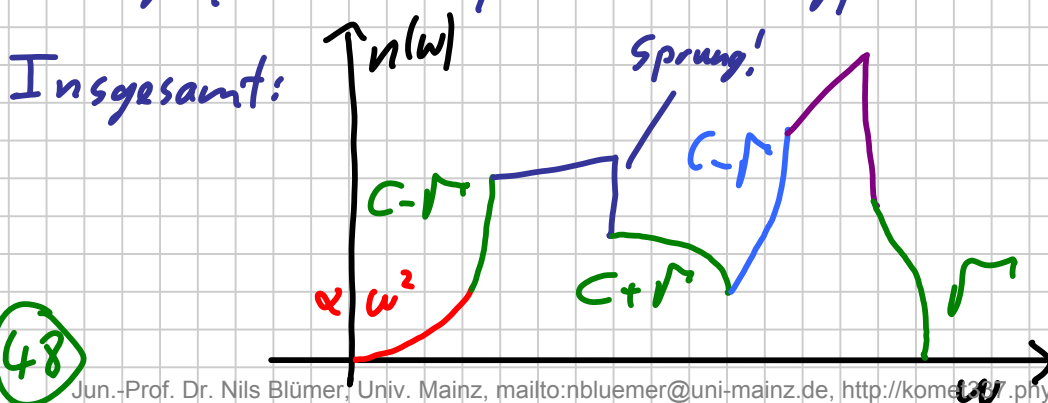
$$\begin{aligned}
 n(\omega) &\sim \frac{1}{\sqrt{\epsilon_1 \epsilon_2 \epsilon_3}} \int d^3x \delta(\omega - \omega_c - \sum_i x_i^2) \\
 &= \frac{1}{\sqrt{\epsilon_1 \epsilon_2 \epsilon_3}} 4\pi \int dr r^2 \delta(\omega - \omega_c - r^2) \\
 &= \frac{1}{\sqrt{\epsilon_1 \epsilon_2 \epsilon_3}} 2\pi \int d\tilde{r} \sqrt{\tilde{r}} \delta(\omega - \omega_c - \tilde{r}) \sim \sqrt{\omega - \omega_c} \\
 &\quad \uparrow \tilde{r} = r^2 \Rightarrow d\tilde{r} = 2r dr \Leftrightarrow dr = \frac{d\tilde{r}}{2\sqrt{\tilde{r}}}
 \end{aligned}$$

Analog ergibt sich für ein **Maximum** $n(\omega) \sim \sqrt{\omega_c - \omega}$

Einen **Sattelpunkt** kann man durch Übergang zu Zylinderkoordinaten abschätzen, hier für Typ 1 ($\epsilon_1, \epsilon_2 > 0, \epsilon_3 < 0$) und mit Substitution $x_i = \sqrt{|\epsilon_i|} k_i$

$$\begin{aligned}
 n(\omega) &\sim \frac{2\pi}{\sqrt{|\epsilon_1 \epsilon_2 \epsilon_3|}} \int dr r \int dz \delta(\omega - \omega_c - r^2 + z^2) \\
 &= \frac{\pi}{\sqrt{|\epsilon_1 \epsilon_2 \epsilon_3|}} \int dr \frac{r}{\sqrt{r^2 + \omega_c - \omega}} \\
 &= \frac{\pi}{\sqrt{|\epsilon_1 \epsilon_2 \epsilon_3|}} \sqrt{r^2 + \omega_c - \omega} \Big|_0^{r_m} \sim C - \sqrt{\omega_c - \omega}
 \end{aligned}$$

Analog für Sattelpunkt vom Typ 2: $n(\omega) \sim C - \sqrt{\omega - \omega_c}$

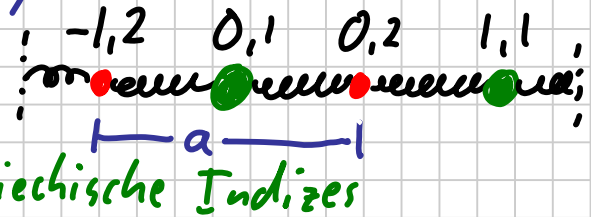


Entspricht etwa Zustandsdichte von Ar (fcc)

Theorie der Kondensierten Materie I

3.7 Die harmonische Kette mit 2-atomiger Basis

Als Beispiel für ein nicht-Bravais-Gitter betrachten wir nun eine 1-dimensionale Anordnung von $2N$ Atomen, die abwechselnd die Massen M_1 und M_2 haben und jeweils harmonisch (Federkonstante k) mit ihren Nachbarn gekoppelt sind. Koordinaten:

$$\vec{R}_{i\mu} = \vec{R}_{i0} + \vec{R}_\mu + \vec{u}_{i\mu};$$


griechische Indizes

$$\vec{R}_{i0} = ia \hat{e}_x; \vec{R}_1 = \vec{0}; \vec{R}_2 = \frac{a}{2} \hat{e}_x; \vec{u}_{i\mu} = u_{i\mu} \hat{e}_x$$

$$\text{Hamilton-Operator: } \hat{H} = \sum_{i=1}^N \sum_{\rho=1}^2 \frac{\hat{p}_{i\rho}^2}{2M_\rho} + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \sum_{\rho,\sigma} u_{i\rho} B_{i\rho,j\sigma} u_{j\sigma}$$

$$\text{mit } B_{i\rho,j\sigma} = k \left\{ \delta_{ij}^* [2\delta_{\rho\sigma} - (\delta_{\rho,\sigma-1} + \delta_{\rho,\sigma+1})] - (\delta_{i,j-1}^* \delta_{\rho,\sigma+1} + \delta_{i,j+1}^* \delta_{\rho,\sigma-1}) \right\}$$

Hierbei wurden durch die periodisch fortgesetzte Delta-Funktion δ_{ij}^* entsprechende Randbedingungen definiert.

$$\text{Die kanonische Transformation } \hat{p}'_{i\rho} = \frac{\hat{p}_{i\rho}}{\sqrt{M_\rho}}; u'_{i\rho} = \sqrt{M_\rho} u_{i\rho}$$

liefert $\hat{H} = \frac{1}{2} \sum_{i\rho} \hat{p}_{i\rho}^2 + \frac{1}{2} \sum_{ij} \sum_{\rho\sigma} u_{i\rho} B'_{i\rho,j\sigma} u_{j\sigma}$

mit $B'_{i\rho,j\sigma} = k \left[\delta_{ij}^* \left(2 \frac{\delta_{\rho\sigma}}{M_\rho} - \frac{\delta_{\rho,\sigma-1} + \delta_{\rho,\sigma+1}}{\sqrt{M_1 M_2}} \right) - \frac{\delta_{i,j-1} \delta_{\rho,\sigma+1} + \delta_{i,j+1} \delta_{\rho,\sigma-1}}{\sqrt{M_1 M_2}} \right]$

Zur (Block-) Diagonalisierung wenden wir die unitäre (Fourier-) Transformation $U_{lm} = \frac{1}{\sqrt{N}} e^{-\frac{2\pi i}{N} lm}$ ($l, m = 1, 2, \dots, N$)

an: $(UB'U^\dagger)_{m\rho,n\sigma} = \sum_{k,j=1}^N U_{mk} B'_{k\rho,j\sigma} (U^\dagger)_{jn}$

$$= \frac{k}{N} \sum_{j=1}^N e^{\frac{2\pi i}{N}(n-m)j} \left[2 \frac{\delta_{\rho\sigma}}{M_\rho} - \frac{\delta_{\rho,\sigma+1}}{\sqrt{M_1 M_2}} (1 + e^{\frac{2\pi i}{N} m}) - \frac{\delta_{\rho,\sigma-1}}{\sqrt{M_1 M_2}} (1 + e^{-\frac{2\pi i}{N} m}) \right]$$

$$= 2k \delta_{mn} \left[\frac{\delta_{\rho\sigma}}{M_\rho} - \frac{\cos(\frac{\pi m}{N})}{\sqrt{M_1 M_2}} (e^{\frac{\pi i m}{N}} \delta_{\rho,\sigma+1} + e^{-\frac{\pi i m}{N}} \delta_{\rho,\sigma-1}) \right]$$

$$\equiv \delta_{mn} b_{\rho\sigma}^{(m)}$$

UBU^\dagger ist also bezüglich der Variablen m, n diagonal.

Mit den Wellenzahlen $q_m = \frac{2\pi m}{Na}$ kann man schreiben:

$$b(q) = 2k \begin{pmatrix} M_1^{-1} & - \frac{\cos(qa/2)}{\sqrt{M_1 M_2}} e^{-\frac{1}{2} q a i} \\ - \frac{\cos(qa/2)}{\sqrt{M_1 M_2}} e^{+\frac{1}{2} q a i} & M_2^{-1} \end{pmatrix}$$

$\underbrace{\hspace{10em}}_{\equiv x}$ $\underbrace{\hspace{10em}}_{\equiv x^*}$

Das charakteristische Polynom liefert die EW-Gleichung

$$\left(\omega^2 - \frac{2\hbar}{m_1}\right)\left(\omega^2 - \frac{2\hbar}{m_2}\right) - 4\hbar^2|x|^2 = 0$$

$$\left[\frac{\omega^2}{\hbar} - \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}\right)\right]^2 = 4|x|^2 + \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}\right)^2 - \frac{4}{m_1 m_2}$$

$$\begin{aligned}\left(\omega^{\pm 1}\right)^2(q) &= \hbar \left[\left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}\right) \pm \sqrt{\left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}\right)^2 - \frac{4}{m_1 m_2} \sin^2(qa/2)} \right] \\ &= \hbar \left[\left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}\right) \pm \sqrt{\left(\frac{1}{m_1} - \frac{1}{m_2}\right)^2 + \frac{4}{m_1 m_2} \cos^2(qa/2)} \right]\end{aligned}$$

Wir erhalten also einen akustischen Phononenzweig mit Frequenz $\omega^-(q) \xrightarrow{q \rightarrow 0} 0$ und zusätzlich einen optischen Zweig mit $\omega^+(q) \xrightarrow{q \rightarrow 0} \left[2\hbar \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}\right)\right]^{1/2} > 0$

Beachte: $b(q)^+ = b(q)$; $b(-q) = b^*(q) \rightarrow \omega(-q) = \omega(q)$
 $b\left(q + \frac{2\pi a}{a}\right) = b(q) \rightarrow$ statt $q \in (0, \frac{2\pi}{a}]$ auch $q \in (-\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}]$ o.k.

3.7.1 Spezialfall: $m_1 = m_2 = m$

$$\rightarrow \left(\omega^{\pm 1}\right)^2(q) = \frac{2\hbar}{m} \left[1 \pm |\cos(qa/2)| \right]$$

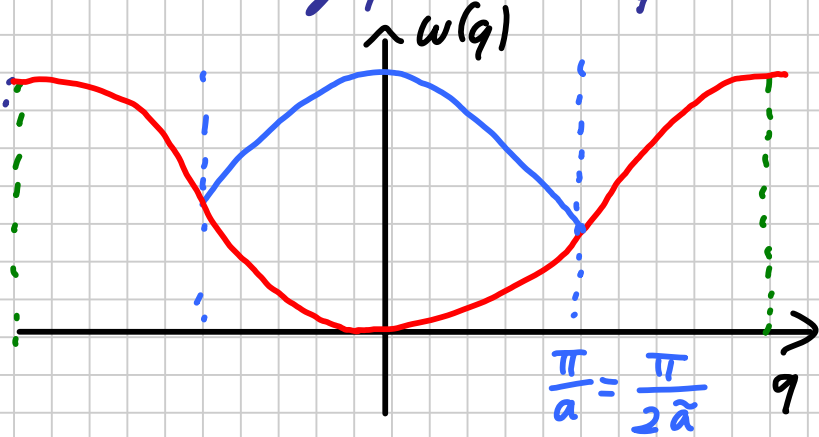
Problem: Was ist mit dem optischen Zweig mit $\omega^+(q) \xrightarrow{q \rightarrow 0} 2\sqrt{\frac{\hbar}{m}}$?

Dieser darf im Bravais-Gitter doch nicht existieren!

Lösung: Wegen der Verdoppelung der Einheitszelle

(51)

betrachten wir nur die halbe Brillouin-Zone \rightarrow
 der „optische“ Zweig ist die zurückgefaltete Hälfte
 des akustischen Zweiges:



Genauer: $\omega_m^{(-)} = \sqrt{\frac{2k}{m} \left[1 - \cos \frac{\pi m}{N} \right]} = 2 \sqrt{\frac{k}{m}} \left| \sin \left(\frac{\pi m}{2N} \right) \right|$

$$\begin{aligned} \omega_m^{(+)} &= \sqrt{\frac{2k}{m} \left[1 + \cos \frac{\pi m}{N} \right]} = 2 \sqrt{\frac{k}{m}} \left| \cos \left(\frac{\pi m}{2N} \right) \right| \\ &= 2 \sqrt{\frac{k}{m}} \sin \left(\frac{\pi(m+N)}{2N} \right) \end{aligned}$$

Mit $\omega_m \equiv \begin{cases} \omega_m^{(-)} & \text{für } 1 \leq m \leq N \\ \omega_{m-N}^{(+)} & \text{„ } N+1 \leq m \leq 2N \end{cases}$

haben wir alle Eigenmoden der homogenen linearen
 Kette mit $2N$ Atomen reproduziert.

3.7.2 Spezialfall $M_1 \gg M_2$

Für den entgegengesetzten Grenzfall entwickeln wir
 nach Potenzen von $\frac{M_2}{M_1} \ll 1$:

$$\begin{aligned} \left(\omega^{(\pm)} \right)^2(q) &= k \left\{ \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right) \pm \frac{1}{m_2} \sqrt{\left(1 - \frac{M_2}{M_1} \right)^2 + \underbrace{4 \frac{M_2}{m_1} \cos^2(qa/2)}_{2 \frac{M_2}{m_1} (1 + \cos(qa))}} \right\} \\ &= k \left\{ \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right) \pm \frac{1}{m_2} \left(1 + \frac{M_2}{m_1} \cos(qa) + \mathcal{O}\left(\frac{M_2^2}{m_1^2}\right) \right) \right\} \end{aligned}$$

Es folgt für den akustischen Phononenzweig:

$$\omega^{(-)}(q) \approx \sqrt{\frac{\hbar}{m_1} (1 - \cos(qa))} = \underbrace{\sqrt{\frac{2\hbar}{m_1}}}_{= \omega_{\max}^{\text{ak}}} |\sin(qa/2)|$$

und für den optischen Zweig:

$$(\omega^{(+)}(q))^2 \approx \hbar \left(\frac{2}{m_2} + \frac{1}{m_1} [1 + \cos(qa)] \right) = \frac{2\hbar}{m_2} \left[1 + \frac{m_2}{m_1} \cos^2\left(\frac{qa}{2}\right) \right]$$

$$\begin{aligned} \omega^{(+)}(q) &\approx \sqrt{\frac{2\hbar}{m_2}} \left[1 + \frac{m_2}{2m_1} \cos^2\left(\frac{qa}{2}\right) \right] \\ &= \underbrace{\sqrt{\frac{2\hbar}{m_2}} \left(1 + \frac{m_2}{2m_1} \right)}_{\omega_{\max}^{\text{opt}}} \left[1 - \frac{m_2}{2m_1} \sin^2\left(\frac{qa}{2}\right) \right] \end{aligned}$$

Für stark unterschiedliche Massen sind die Zweige

gut getrennt: $\omega_{\max}^{\text{ak}} = \sqrt{\frac{2\hbar}{m_1}} \ll \sqrt{\frac{2\hbar}{m_2}} = \omega_{\min}^{\text{opt}}$

Die Breite des optischen Zweiges ist dann viel

geringer: $(\Delta\omega)_{\text{opt}} \approx \frac{\sqrt{2\hbar m_2}}{2m_1} \ll \sqrt{\frac{2\hbar}{m_1}} = (\Delta\omega)_{\text{ak}}$

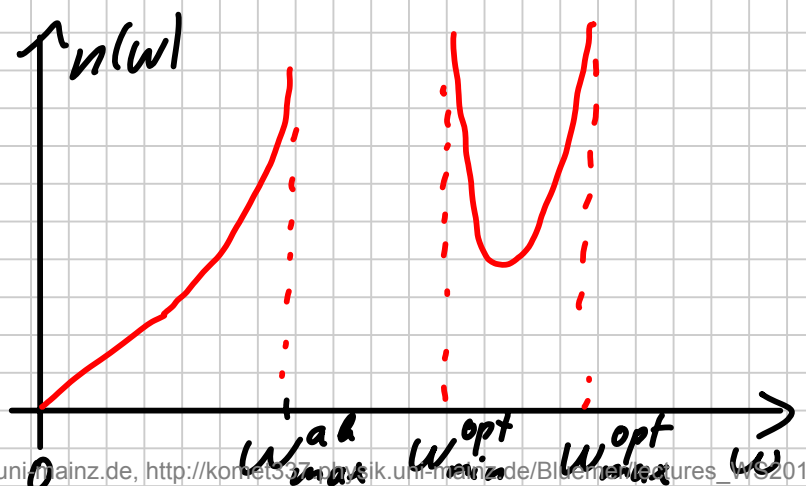
In der Zustandsdichte erhält man lineares

Verhalten für $\omega \rightarrow 0$

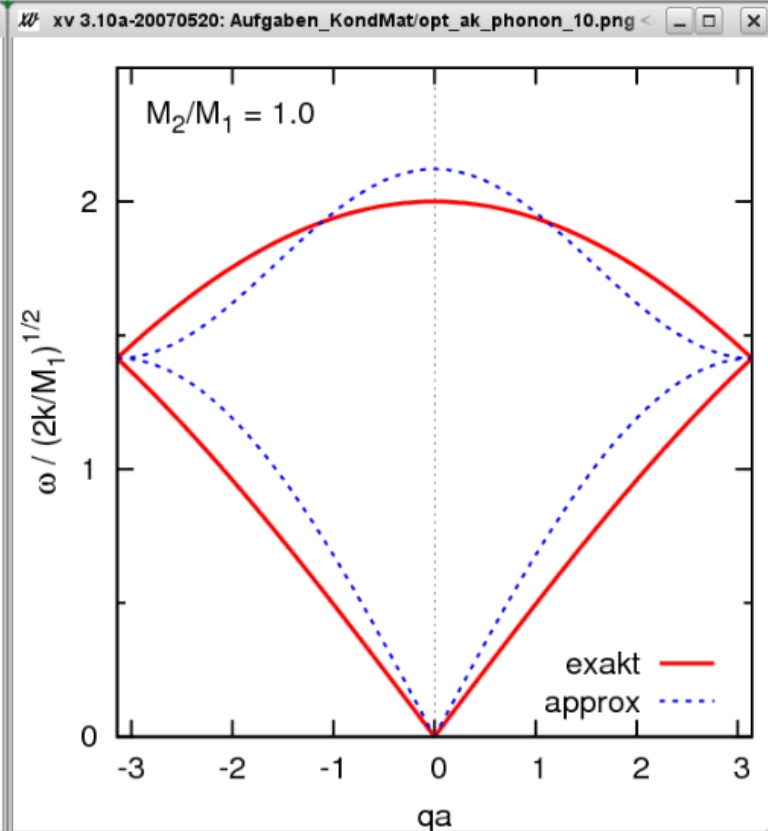
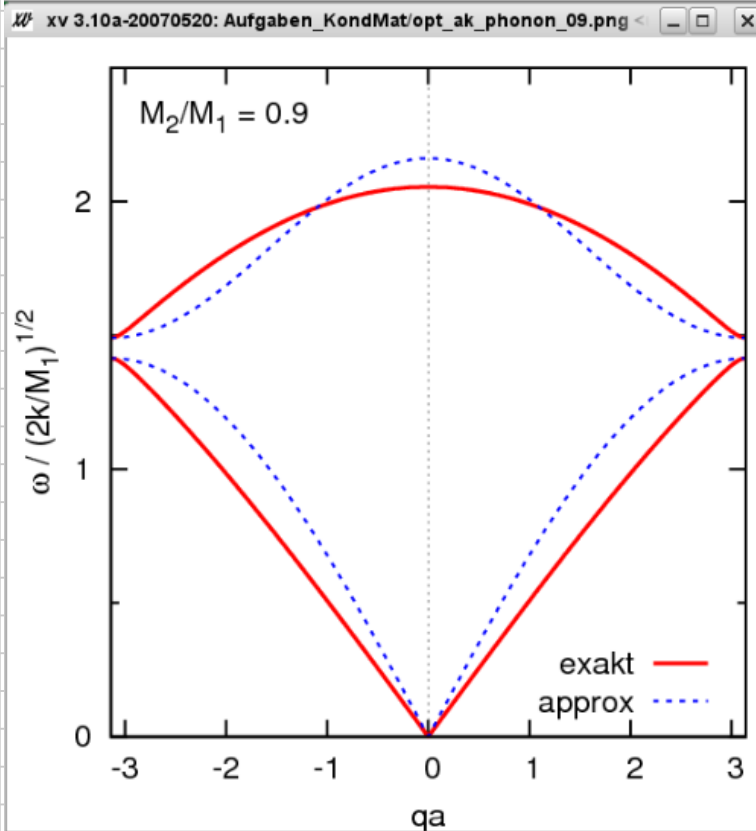
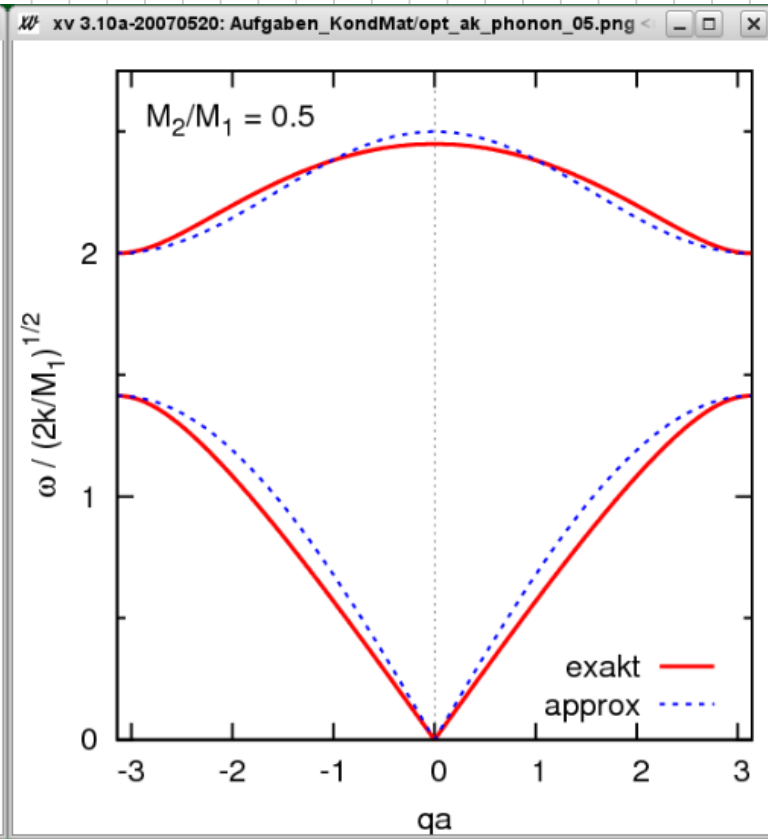
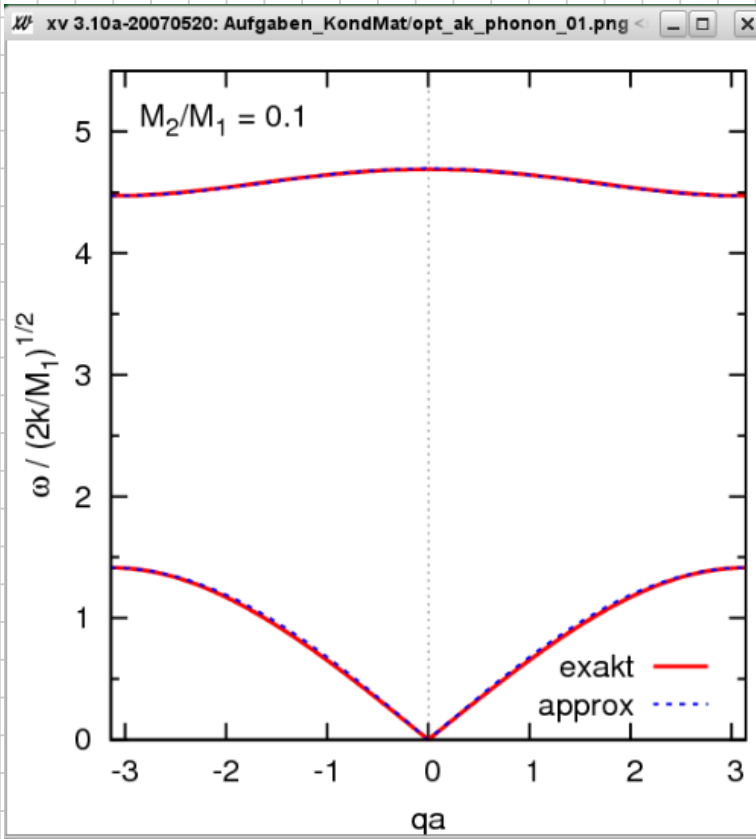
und Wurzel-Singul.

an allen anderen

53 Bandkanten,



Numerische Ergebnisse:



In 3 Dimensionen sind akustische und optische Zweige i.A. nicht energetisch getrennt:

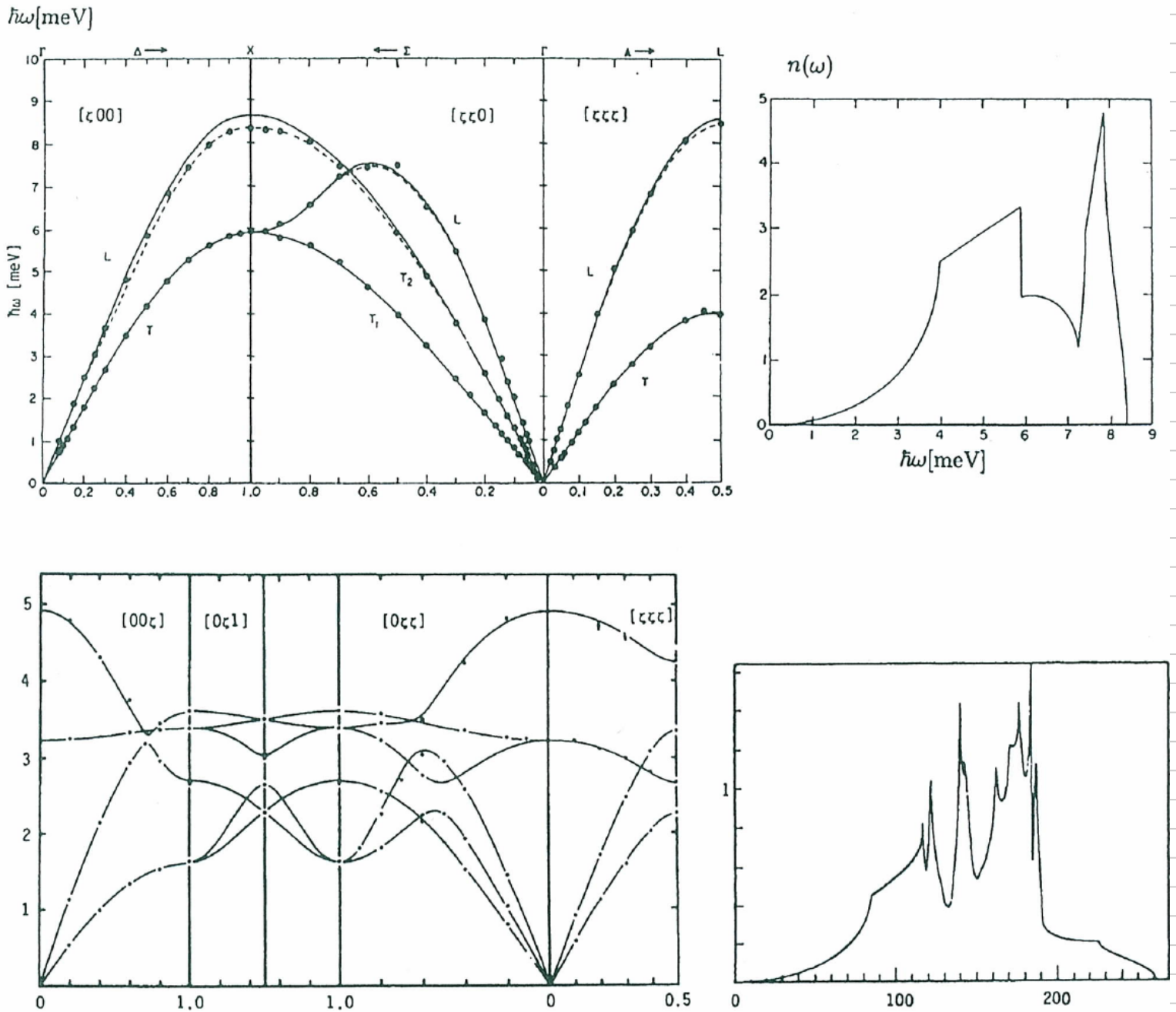


Bild 3.6 Gemessene und gerechnete Phononen-Dispersionsrelationen und -Zustandsdichten für Ar und NaCl (fcc-Gitter mit einatomiger bzw. zweiatomiger Basis)

(aus Czucholl, Theoretische Festkörperphysik, 2. Aufl.)

3.8 Unzulänglichkeiten der harmonischen Näherung

Experimentell wird das Dulong-Petit-Gesetz, das wir bisher stets gefunden hatten, auch bei hohen Temperaturen nicht genau erfüllt.

Hauptgrund: anharmonische Korrekturen.

Ausserdem gilt in harmonischer Näherung für Volumen und Gitterkonstanten: $V(T) = V_0$; $\alpha_l(T) = \alpha_l(0)$
die thermische Ausdehnung wird also nicht erfasst.

Des Weiteren würde man in harm. N. eine unendliche Wärmeleitfähigkeit errechnen, was natürlich wiederum unphysikalisch ist.

Theorie der Kondensierten Materie I

Notiztitel

07.12.2010

3.8.1 Jenseits der harmonischen Näherung

Wir starten wieder mit $\hat{H} = \frac{1}{2} \hat{\vec{p}} \cdot \mathcal{M}_D^{-1} \hat{\vec{p}} + V_f(\vec{R})$,
entwickeln jedoch in 4. Ordnung (bei 3. Ordnung
wäre das Potential nach unten unbeschränkt):

$$B_{\mu\nu} = \frac{\partial^2 V_f}{\partial R_\mu \partial R_\nu}(\vec{R}_0); \quad C_{\mu\nu\sigma} = \frac{\partial^3 V_f}{\partial R_\mu \partial R_\nu \partial R_\sigma}(\vec{R}_0)$$

$$D_{\mu\nu\sigma\tau} = \frac{\partial^4 V_f}{\partial R_\mu \partial R_\nu \partial R_\sigma \partial R_\tau}(\vec{R}_0)$$

Mit der üblichen kanonischen Transformation

$$\hat{\vec{p}}' = \mathcal{M}_D^{-\frac{1}{2}} \hat{\vec{p}}; \quad \hat{\vec{u}}' = \mathcal{M}_D^{\frac{1}{2}} (\vec{R} - \vec{R}_0)$$

und den Definitionen

$$B'_{\mu\nu} = \frac{B_{\mu\nu}}{\sqrt{M_\mu M_\nu}}; \quad C'_{\mu\nu\sigma} = \frac{C_{\mu\nu\sigma}}{\sqrt{M_\mu M_\nu M_\sigma}}; \quad D'_{\mu\nu\sigma\tau} = \frac{D_{\mu\nu\sigma\tau}}{\sqrt{M_\mu M_\nu M_\sigma M_\tau}}$$

gilt:
$$\hat{H} = \frac{1}{2} (\hat{\vec{p}}')^2 + V_f(\vec{R}_0) + \frac{1}{2} B'_{\mu\nu} u'_\mu u'_\nu + \frac{1}{6} C'_{\mu\nu\sigma} u'_\mu u'_\nu u'_\sigma + \frac{1}{24} D'_{\mu\nu\sigma\tau} u'_\mu u'_\nu u'_\sigma u'_\tau + \dots$$

Mit $\mathcal{O} \hat{\vec{u}}' = \mathcal{E}$; $\mathcal{O} \hat{\vec{p}}' = \hat{\vec{\pi}}$ diagonalisieren wir B' :

$$\mathcal{O}_{\mu\mu'} \mathcal{O}_{\nu\nu'} B'_{\mu'\nu'} = (B_D)_{\mu\nu} = \omega_\mu^2 \delta_{\mu\nu}$$

(57)

und erhalten mit $\bar{C}_{\mu\nu\sigma} \equiv \sigma_{\mu\mu'} \sigma_{\nu\nu'} \sigma_{\sigma\sigma'} C_{\mu'\nu'\sigma'}$

$$D_{\mu\nu\sigma\tau} = \sigma_{\mu\mu'} \sigma_{\nu\nu'} \sigma_{\sigma\sigma'} \sigma_{\tau\tau'} D_{\mu'\nu'\sigma'\tau'}$$

die folgende Form des Hamilton-Operators:

$$\hat{H} = \sum_{\mu} \left(\frac{1}{2} \hat{\pi}_{\mu}^2 + \frac{1}{2} \omega_{\mu}^2 \varphi_{\mu}^2 \right) + V_f(|\vec{R}_0|) + \frac{1}{6} \bar{C}_{\mu\nu\sigma} \varphi_{\mu} \varphi_{\nu} \varphi_{\sigma} + \frac{1}{24} \bar{D}_{\mu\nu\sigma\tau} \varphi_{\mu} \varphi_{\nu} \varphi_{\sigma} \varphi_{\tau} + \dots$$

Einstein-Konvention

Schließlich führen wir die üblichen bosonischen

Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren ein:

$$\varphi_{\mu} = \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_{\mu}}} (a_{\mu} + a_{\mu}^{\dagger}); \quad \hat{\pi}_{\mu} = \sqrt{\frac{\hbar\omega_{\mu}}{2}} (a_{\mu} - a_{\mu}^{\dagger}); \quad [a_{\mu}, a_{\nu}^{\dagger}] = \delta_{\mu\nu}$$

und erhalten mit $\bar{\bar{C}}_{\mu\nu\sigma} \equiv \frac{(\hbar/2)^{3/2}}{\sqrt{\omega_{\mu}\omega_{\nu}\omega_{\sigma}}} \bar{C}_{\mu\nu\sigma}$, $\bar{\bar{D}}_{\mu\nu\sigma\tau} = \dots$

$$H = \sum_{\mu} \hbar\omega_{\mu} \left(n_{\mu} + \frac{1}{2} \right) + V_f(|\vec{R}_0|) + \frac{1}{6} \bar{\bar{C}}_{\mu\nu\sigma} (a_{\mu} + a_{\mu}^{\dagger})(a_{\nu} + a_{\nu}^{\dagger})(a_{\sigma} + a_{\sigma}^{\dagger}) + \frac{1}{24} \bar{\bar{D}}_{\mu\nu\sigma\tau} (a_{\mu} + a_{\mu}^{\dagger})(a_{\nu} + a_{\nu}^{\dagger})(a_{\sigma} + a_{\sigma}^{\dagger})(a_{\tau} + a_{\tau}^{\dagger}) \quad (*)$$

Dabei wurden in allen Summen Nullmoden (mit $\omega_{\mu} = 0$) ausgeschlossen.

Interpretation: * beschreibt wechselwirkende

Phononen, da H nicht mehr quadratisch in a, a^{\dagger}

ist. Darüber hinaus ist die Teilchenzahl nicht erhalten: es können 3 Phononen erzeugt oder vernichtet oder 1 Photon erzeugt und 2 vernichtet werden (falls Matrixelemente $\neq 0$). Trotzdem gilt Energieerhaltung, da H nicht zeitabhängig ist.

Für genügend tiefe Temperaturen ist eine Störungsentwicklung möglich; diese muss spätestens bei der Schmelztemperatur zusammenbrechen.

9.12.10

3.8.2 Der thermische Ausdehnungskoeffizient

Der thermische Ausdehnungskoeffizient $\bar{\alpha}_N$ und die isotherme Kompressibilität $\kappa_{T,N}$ ergeben sich für ein einkomponentiges System mit den Freiheitsgraden

Druck P und Volumen V zu:

$$\bar{\alpha}_N = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P,N}; \quad \kappa_{T,N}^{-1} = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_{T,N}$$

$$\Rightarrow \bar{\alpha}_N = -\frac{1}{V} \frac{\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{V,N}}{\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_{T,N}} = \kappa_{T,N} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{V,N}$$

Theorie der Kondensierten Materie I

Notiztitel

14.12.2010

Im Prinzip folgen diese Größen mit $P = \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T, N}$ aus der freien Energie $F(T, V, N)$.

Im Folgenden nehmen wir einen Isolator an, für den die elektronischen Beiträge zu K und $\frac{\partial P}{\partial T}$ exponentiell klein sind (bei $T < T_{\text{melt}}$).

Um die phononischen Beiträge zu berechnen, entwickeln wir um eine künstlich veränderte Gleichgewichtslage $V \neq V_0$, was volumenabhängige Eigenfrequenzen $\omega_\mu(V)$ bedingt:

$$\hat{H} = V_f(\vec{R}_0) + \sum_{\mu} \hbar \omega_{\mu}(V) \left(\hat{n}_{\mu} + \frac{1}{2} \right)$$

$$\Rightarrow F(T, V, N) = F_0 + \frac{1}{\beta} \sum_{\mu} \left\{ \ln \left[1 - e^{-\beta \hbar \omega_{\mu}(V)} \right] + \frac{1}{2} \beta \hbar \left[\omega_{\mu}(V) - \omega_{\mu}(V_0) \right] \right\},$$

$$\text{wobei } F_0 = F(0, V_0, N) = V_f(\vec{R}_0) + \sum_{\mu} \frac{1}{2} \hbar \omega_{\mu}(V_0)$$

Mit den Grüneisen-Parametern $\gamma_{\mu} = - \frac{\partial(\ln \omega_{\mu})}{\partial(\ln V)}$

folgt der Druck im Phononensystem als

60

$$P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,N} = \sum_{\mu} \left[\frac{1}{e^{\beta t_{\mu}} - 1} + \frac{1}{2} \right] \frac{t_{\mu} \omega_{\mu}}{V} \gamma_{\mu}$$

$$\text{NR: } \gamma_{\mu} = - \frac{\partial (\ln \omega_{\mu}) / \partial V}{\partial (\ln U) / \partial V} = \frac{\frac{1}{\omega_{\mu}} \frac{\partial \omega_{\mu}}{\partial V}}{\frac{1}{U}} = \frac{U}{\omega_{\mu}} \frac{\partial \omega_{\mu}}{\partial V}$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{V,N} = \frac{k_B}{V} \sum_{\mu} \gamma_{\mu} g(\omega_{\mu}); \quad g(\omega_{\mu}) \equiv \left[\frac{\frac{1}{2} \beta t_{\mu} \omega_{\mu}}{\sinh(\frac{1}{2} \beta t_{\mu} \omega_{\mu})} \right]^2$$

Wegen $C_{V,N} = k_B \sum_{\mu} g(\omega_{\mu})$ kann man umschreiben:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{V,N} = U^{-1} C_{V,N} \langle \gamma_{\mu} \rangle_g; \quad \langle \gamma_{\mu} \rangle_g = \frac{\sum_{\mu} \gamma_{\mu} g(\omega_{\mu})}{g(\omega_{\mu})}$$

↑
eine Art gewichtetes Mittel

Mit der spezifischen Wärme $c_{V,N} \equiv U^{-1} C_{V,N}$ folgt für den thermischen Ausdehnungskoeffizienten insgesamt:

$$\bar{\alpha}_N = \frac{k_{T,N}}{U} C_{V,N} \langle \gamma_{\mu} \rangle_g = k_{T,N} c_{V,N} \langle \gamma_{\mu} \rangle_g$$

Aus dieser Darstellung können wir schon das asymptotische Verhalten für $T \rightarrow 0$ ableiten: da $g(\omega_{\mu}) \xrightarrow{T \rightarrow 0} 0$ (für $\omega_{\mu} > 0$) sollten die $\langle \gamma_{\mu} \rangle_g$ jeweils gegen Konstanten $\neq 0$ laufen. Gleiches gilt für

$$k_{T,N}^{-1} = -U \left(\frac{\partial P}{\partial U} \right)_{T,N} \stackrel{T \rightarrow 0}{\sim} \sum_{\mu} \frac{t_{\mu} \omega_{\mu}}{2U} \gamma_{\mu} \left[1 + \gamma_{\mu} - \frac{\partial \ln(\gamma_{\mu})}{\partial \ln(U)} \right]$$

(6)

Somit folgt für $T \rightarrow 0$: $\bar{\alpha}_n \propto c_{v,n} \propto T^d$

Qualitativ ist der Ausdehnungskoeffizient also durch die spezifische Wärme, quantitativ jedoch durch die Grüneisen-Parameter bestimmt.

3.8.3 Berechnung der Grüneisen-Parameter für Bravais-Gitter mit 1-atomiger Basis

Wir entwickeln jetzt V_f nicht um \vec{R}_0 , sondern um $(1+\epsilon)\vec{R}_0$ mit $\epsilon \ll 1$. Inklusive quadratischer Ordnungen in $\delta\vec{R} \equiv \vec{R} - (1+\epsilon)\vec{R}_0$ erhalten wir:

$$\begin{aligned} V_f(\vec{R}) &= V_f((1+\epsilon)\vec{R}_0 + \delta\vec{R}) \\ &= V_f((1+\epsilon)\vec{R}_0) + \frac{\partial V_f}{\partial \vec{R}}((1+\epsilon)\vec{R}_0) \cdot \delta\vec{R} \\ &\quad + \frac{1}{2} \delta\vec{R} \frac{\partial^2 V_f}{\partial \vec{R}^2}((1+\epsilon)\vec{R}_0) \cdot \delta\vec{R} + \mathcal{O}(\delta\vec{R}^3) \end{aligned}$$

Wir betrachten jetzt die Ordnungen auf der rechten Seite:

0. Ordnung:

$$\begin{aligned} V_f((1+\epsilon)\vec{R}_0) &= V_f(\vec{R}_0) + \epsilon \underbrace{\frac{\partial V_f}{\partial \vec{R}}(\vec{R}_0)}_{\equiv 0 \text{ n.v.}} \cdot \vec{R}_0 + \frac{1}{2} \epsilon^2 \vec{R}_0 \cdot \frac{\partial^2 V_f}{\partial \vec{R}^2}(\vec{R}_0) \cdot \vec{R}_0 + \mathcal{O}(\epsilon^3) \\ &= V_f(\vec{R}_0) + \frac{1}{2} \epsilon^2 \vec{R}_0 \cdot \mathbf{B} \vec{R}_0 + \mathcal{O}(\epsilon^3) \end{aligned}$$

Neben dem linearen verschwindet auch der quadratische Term: $V_f((1+\epsilon)\vec{R}_0) = \underline{V_f(\vec{R}_0)} + \mathcal{O}(\epsilon^3)$

Beweis: $(B \cdot \vec{R}_0)_{\vec{m}} = \sum_{\vec{m}' \in \mathcal{E}'} B_{(\vec{m}) (\vec{m}')} m'_i$

$$= \sum_{\vec{m}' \in \mathcal{E}'} B_{\vec{e} \vec{e}'} (\vec{m} - \vec{m}') m'_i = \sum_{\vec{m}'' \in \mathcal{E}'} B_{\vec{e} \vec{e}'} (\vec{m}'') (m_{\vec{e}'} - m_{\vec{e}''})$$

$$= \sum_{\vec{e}'} m_{\vec{e}'} \left[\sum_{\vec{m}''} B_{\vec{e} \vec{e}'} (\vec{m}'') \right] - \sum_{\vec{e}'} \left[\sum_{\vec{m}''} B_{\vec{e} \vec{e}'} (\vec{m}'') m_{\vec{e}''} \right] = 0 \quad (*)$$

1. Ordnung: $\frac{\partial V_f}{\partial \vec{R}}((1+\epsilon)\vec{R}_0) = \underbrace{\frac{\partial V_f}{\partial \vec{R}}(\vec{R}_0)}_{=0 \text{ n.v.}} + \epsilon \frac{\partial^2 V_f}{\partial \vec{R}^2}(\vec{R}_0) \vec{R}_0 + \mathcal{O}(\epsilon^2)$

$$= \epsilon B \vec{R}_0 + \mathcal{O}(\epsilon^2) = \mathcal{O}(\epsilon^2)$$

Schließlich liefert die 2. Ordnung:

$$\frac{\partial^2 V_f}{\partial R_\mu \partial R_\nu}((1+\epsilon)\vec{R}_0) = \frac{\partial^2 V_f}{\partial R_\mu \partial R_\nu}(\vec{R}_0) + \epsilon \frac{\partial^3 V_f}{\partial R_\mu \partial R_\nu \partial R_\rho}(\vec{R}_0) R_{0\rho} + \mathcal{O}(\epsilon^2)$$

$$= B_{\mu\nu} + \epsilon C_{\mu\nu\rho} R_{0\rho} + \mathcal{O}(\epsilon^2)$$

$$= \underline{B_{\mu\nu}} + \epsilon \underline{B_{\mu\nu}'''} + \mathcal{O}(\epsilon^2); \quad \boxed{B_{\mu\nu}''' = C_{\mu\nu\rho} R_{0\rho}}$$

Insgesamt: $V_f(\vec{R}) = V_f(\vec{R}_0) + \frac{1}{2} \delta \vec{R} \cdot (B + \epsilon B''') \delta \vec{R} + \mathcal{O}(\vec{R}^3) + \mathcal{O}(\epsilon^3)$

Die kanonische Transformation $\hat{\vec{p}} = \frac{\hat{\vec{p}}}{\sqrt{m}}$; $u = \sqrt{m} \delta \vec{R}$

führt also auf einen Hamilton-Operator der Form

63

$$\hat{H} = \frac{1}{2} (\vec{p}')^2 + V_f(\vec{R}_0) + \frac{1}{2} \vec{u}' \cdot B'(\epsilon) \vec{u}' + \mathcal{O}(\vec{u}'^3) + \mathcal{O}(\epsilon^2)$$

$$\text{mit } B'_{\mu\nu}(\epsilon) = \frac{1}{m} [B_{\mu\nu} + \epsilon B_{\mu\nu}^{(1)}] = B'_{\mu\nu}(0) + \frac{\epsilon}{m} B_{\mu\nu}^{(1)}$$

Wir untersuchen jetzt die führenden Effekte einer kleinen Volumenänderung ($\mathcal{O}(\epsilon)$) auf das Spektrum kleiner Schwingungen ($\mathcal{O}(\vec{u}'^2)$).

Dazu führen wir eine kanonische Transformation $\mathcal{O} \vec{u}' = \xi$; $\mathcal{O} \vec{p}' = \pi$ durch, die $B'(0)$ diagonalisiert:

$$\mathcal{O} B'(0) \mathcal{O}^T = B_D(0) = \text{diag}(\omega_1^2(0), \dots, \omega_{nd}^2(0))$$

und definieren analog die Matrix $B_D(\epsilon)$:

$$B_D(\epsilon) \equiv \mathcal{O} B'(\epsilon) \mathcal{O}^T = B_D(0) + \frac{\epsilon}{m} \mathcal{O} B^{(1)} \mathcal{O}^T$$

Achtung: $B_D(\epsilon)$ ist nur in führender Ordnung in ϵ diagonal!

Wir bestimmen die Eigenwerte in Störungstheorie

1. Ordnung:

$$\omega_\mu^2(\epsilon) = \vec{e}_\mu \cdot [B_D(0) + \frac{\epsilon}{m} \mathcal{O} B^{(1)} \mathcal{O}^T] \cdot \vec{e}_\mu + \mathcal{O}(\epsilon^2)$$

$$= \omega_\mu^2(0) + \frac{\epsilon}{m} \vec{v}_\mu^T \cdot B^{(1)} \vec{v}_\mu + \mathcal{O}(\epsilon^2) \quad (\Delta)$$

(64)

Hierbei ist $\vec{v}_\mu = U^T \hat{e}_\mu$ ein Eigenvektor von $B'(0)$

Wegen $U = (1+\epsilon)^d U_0 \rightarrow \ln(U/U_0) = d \ln(1+\epsilon) = d\epsilon + \mathcal{O}(\epsilon^2)$

folgt:
$$\gamma_\mu = - \frac{\partial(\ln w_\mu)}{\partial(\ln U)} = - \frac{1}{2d} \frac{\partial(\ln w_\mu^2)}{\partial \epsilon} = - \frac{\vec{v}_\mu \cdot B'' \vec{v}_\mu}{2w_\mu^2 M d}$$

Somit sind die Grüneisen-Parameter bei 1-atomiger Basis vollständig durch B''' bzw. die kubischen Ableitungen $C_{\mu\nu\sigma}$ des effektiven Potentials $V_f(\vec{R})$ (jenseits der harmonischen Näherung) bestimmt.

Wie in Abschnitt 3.7.4 des van-Dongen-Skripts gezeigt, lässt sich dieses Ergebnis auch für Gitter mit mehratomiger Basis (z.B. hcp oder Diamant) bei gleichen Atommassen.

Theorie der Kondensierten Materie I

Notiztitel

16.12.2010

3.8.4 Elektronischer Beitrag zur thermischen Ausdehnung

Bisher haben wir nur das Phononensystem betrachtet, was nur für Isolatoren gerechtfertigt war. Für **Metalle** müsste man eigentlich mindestens das **Fermium-Modell** verwenden; für eine erste Abschätzung soll uns jedoch das **freie Elektronengas** genügen.

Exkurs Quantengase: Wir betrachten freie Fermionen oder Bosonen mit Masse m und **Spin** S (ganzzahlig für Bosonen, halbganzzahlig für Fermionen; **magnetische Quantenzahl** $\lambda = -S, -S+1, \dots, S$), eingeschlossen in einem hyperkubischen Kasten mit Kantenlänge L :

Energieeigenwerte: $\epsilon_{\vec{k}\lambda} = \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m} \equiv \epsilon_{\vec{k}}$; $\vec{k} = \frac{2\pi}{L} \vec{n}$ ($\vec{n} \in \mathbb{Z}^d$)

Mit den **Besetzungszahlen** $\{n_{\vec{k}\lambda}\}$ für die Mikro-Zustände ergeben sich **Teilchenzahl** und **Energie**

zu:

$$N = \sum_{\vec{k}\lambda} n_{\vec{k}\lambda}; \quad E = \sum_{\vec{k}\lambda} \epsilon_{\vec{k}\lambda} n_{\vec{k}\lambda}$$

66 so dass für die **großkanonische Zustandssumme**

gilt: $Z_{gk} = \sum_{\{n_{\vec{k},\lambda}\}} \exp\left[\beta \sum_{\vec{k},\lambda} (\mu - \epsilon_{\vec{k},\lambda}) n_{\vec{k},\lambda}\right]$

$$= \prod_{\vec{k},\lambda} \left[\sum_{n_{\vec{k},\lambda}} e^{\beta(\mu - \epsilon_{\vec{k},\lambda}) n_{\vec{k},\lambda}} \right]$$

Für Bosonen laufen die Summen über $n_{\vec{k},\lambda} \in \mathbb{N}_0$
für Fermionen nur über $n_{\vec{k},\lambda} \in \{0,1\}$. Es folgt

$$Z_{gk} = \prod_{\vec{k},\lambda} [1 - \xi z e^{-\beta \epsilon_{\vec{k},\lambda}}]^{-\xi}; \quad \xi = \begin{cases} +1 & \text{Bosonen} \\ -1 & \text{Fermionen} \end{cases}$$

Hier gibt $z = e^{\beta\mu}$ die Fugazität an. Das
großkanonische Potential ist also gegeben durch

$$\Omega = -\frac{1}{\beta} \ln Z_{gk} = \frac{\xi}{\beta} \sum_{\vec{k},\lambda} \ln [1 - \xi z e^{-\beta \epsilon_{\vec{k},\lambda}}]$$

Den Druck können wir einerseits allgemein über
 $\Omega = -P V$ ausdrücken. Andererseits gilt speziell
im freien Fall

$$\epsilon_{\vec{k},\lambda} = \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m L^2} = \frac{\hbar^2 \vec{v}^2}{2m} V^{-2/d} \quad \rightarrow \quad \frac{\partial \epsilon_{\vec{k},\lambda}}{\partial V} = -\frac{2}{Vd} \epsilon_{\vec{k},\lambda}$$

$$\Rightarrow P = -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial V}\right)_{T,\mu} = -\sum_{\vec{k},\lambda} \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \epsilon_{\vec{k},\lambda}}\right) \left(\frac{\partial \epsilon_{\vec{k},\lambda}}{\partial V}\right) = \frac{2}{Vd} \sum_{\vec{k},\lambda} \epsilon_{\vec{k},\lambda} \langle n_{\vec{k},\lambda} \rangle = \frac{2U}{Vd}$$

mit der inneren Energie $U = \langle E \rangle$

und der mittleren Besetzungszahl

$$\begin{aligned} \langle n_{\vec{k}, \lambda} \rangle &= \frac{1}{Z_{gr}} \sum_{\{n_{\vec{k}, \lambda}\}} n_{\vec{k}, \lambda} e^{-\beta \sum_{\vec{k}, \lambda} (\mu - \epsilon_{\vec{k}, \lambda}) n_{\vec{k}, \lambda}} \\ &= \frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial \ln Z_{gr}}{\partial \epsilon_{\vec{k}, \lambda}} \right)_{T, \mu} = \frac{z e^{-\beta \epsilon_{\vec{k}, \lambda}}}{1 - z e^{-\beta \epsilon_{\vec{k}, \lambda}}} = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_{\vec{k}, \lambda} - \mu)} - 1} \end{aligned}$$

Es gilt für freie Quantengase also die gleiche Beziehung $PV = \frac{2}{d} U$ wie für klassische Gase im Hochtemperatur-Limes.

16.12.10

Es folgt für Fermionen:

$$\left(\frac{\partial P_{el}}{\partial T} \right)_{V, N} = \frac{2}{d} C_{V, N}^{el} \xrightarrow{T \rightarrow 0} \frac{4\pi^2}{3d} \nu(\epsilon_F) k_B^2 T$$

Für die Zustandsdichte an der Fermikante $\nu(\epsilon_F)$

gilt ferner $\nu(\epsilon_F) = \frac{N_{el} d}{4\epsilon_F}$. Insgesamt erhalten wir

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{V, N} &= \langle \gamma_{\mu} \rangle C_{V, N}^{ph} + \frac{2}{d} C_{V, N}^{el} \\ &\sim k_B N \left[d^2 \langle \gamma_{\mu} \rangle \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^d \Gamma(d+2) \zeta(d+1) + \frac{\pi^2}{3} z \frac{T}{T_F} \right], \end{aligned}$$

wobei $T_F = \epsilon_F / k_B$ die Fermi-Temperatur angibt.

Wegen $\Theta_D / T_F = \mathcal{O}(\sqrt{m_0 / M})$ wird das Verhältnis

68

der elektronischen und phononischen Beiträge also etwa durch $\left(\frac{m_0}{m}\right)^{1/2} \left(\frac{\Theta_D}{T}\right)^{d-1}$ bestimmt.

Fall $d=1$: phononischer Beitrag wichtiger

$d=2$: elektronischer Beitrag überwiegt

für $T < T^* \approx \sqrt{\frac{m_0}{m}} \Theta_D \sim$ wenige Kelvin

$d=3$: $T^* \approx \left(\frac{m_0}{m}\right)^{1/4} \Theta_D$, Elektronen dominieren

also einen ausgedehnten Tieftemperatur-Bereich.

Als Vorfaktor enthält $\bar{\alpha}_n$ noch die Kompressibilität

$$\kappa_{T,N}^{-1} = -V \left[\left(\frac{\partial P_{el}}{\partial V} \right)_{T,N} + \left(\frac{\partial P_{ph}}{\partial V} \right)_{T,N} \right]$$

$\uparrow \propto (N k_B \Theta_D)$, klein

$$\approx - \frac{d+2}{d} z \cdot N \epsilon_F$$

die für Metalle stets durch den elektronischen Beitrag dominiert wird.

Theorie der Kondensierten Materie I

Notiztitel

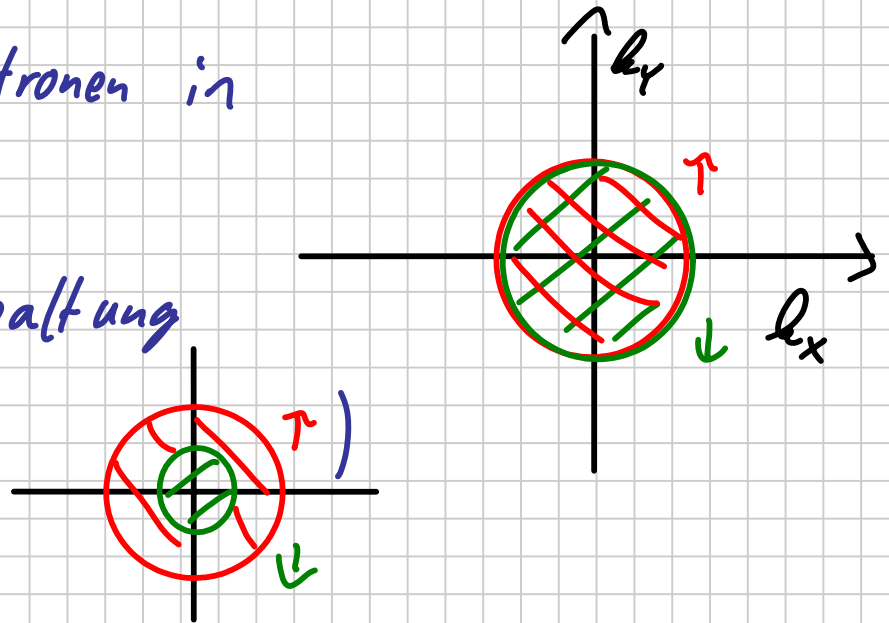
21.12.2010

3.8.5 Nicht-wechselwirkende Fermionen bei tiefen Temperaturen: Sommerfeld-Entwicklung

Pauli-Prinzip: Im Grundzustand besetzen Spin- S -Fermionen die $\frac{N}{2S+1}$ niedrigsten Ortsraum-Eigenzustände (jeweils $(2S+1)$ -fach, in Abwesenheit von Magnetfeldern).

Beispiel: freie Elektronen in 2 Dimensionen

(Mit Zeeman-Aufspaltung im Magnetfeld:



Bei endlichen Temperaturen weicht die Fermi-Funktion $f_F(\epsilon) = [e^{\beta(\epsilon-\mu)} + 1]^{-1}$ die Grenze zwischen besetzten und unbesetzten Zuständen auf.

Quantitativ: am besten über Zustandsdichte $\nu(\epsilon)$; Ergebnisse gelten dann für freie Fermionen

und auch für nicht-ww Elektronen im Kristallgitter (hier für Teilchen- und Energiedichte):

$$\rho = \frac{\langle N \rangle}{V} = \frac{1}{V} \sum_{\vec{k}, \alpha} \langle n_{\vec{k}, \alpha} \rangle = (2s+1) \int_{-\infty}^{\infty} d\epsilon \nu(\epsilon) f_F(\epsilon)$$

$$u = \frac{U}{V} = \frac{\langle H \rangle}{V} = \frac{1}{V} \sum_{\vec{k}, \alpha} \epsilon_{\vec{k}} \langle n_{\vec{k}, \alpha} \rangle = (2s+1) \int_{-\infty}^{\infty} d\epsilon \epsilon \nu(\epsilon) f_F(\epsilon)$$

Allgemein: $\langle g \rangle = (2s+1) \int_{-\infty}^{\infty} d\epsilon g(\epsilon) f_F(\epsilon)$

Fermienergie: maximal besetzte Energie im Grundzustand, entspricht Tieftemperatur limit des chemischen Potentials: $\epsilon_F = \epsilon_{\vec{k}_F}^s = \mu(T=0)$

Für $T=0$: $n_F(\epsilon) \rightarrow \theta(\epsilon_F - \epsilon)$

$$\langle g \rangle / (2s+1) \rightarrow \int_{-\infty}^{\epsilon_F} d\epsilon g(\epsilon)$$

Sommerfeld-Entwicklung: nutze Symmetrie und asymptotisches Verhalten der Fermi-Funktion für $T \rightarrow 0$ für die Tieftemperaturentwicklung von $\int_{-\infty}^{\infty} d\epsilon g(\epsilon) f_F(\epsilon)$:

Definition: $G(\epsilon) \equiv \int_{-\infty}^{\epsilon} d\epsilon' g(\epsilon')$ Stammfunktion (muss existieren!)

Mit Hilfe einer partiellen Integration und Taylor-

71 Entwicklung von G finden wir:

$$\underline{I} = \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon g(\varepsilon) f_F(\varepsilon) \stackrel{\text{P.I.}}{=} \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon G(\varepsilon) \left[-\frac{\partial f_F(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} \right]$$

$$= \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon \left[\sum_{n=0}^{\infty} \frac{(\varepsilon - \mu)^n}{n!} G^{(n)}(\mu) \right] \left(-\frac{\partial f_F}{\partial \varepsilon} \right)$$

↑ n-te Ableitung von G

Summand für $n=0$: $\int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon \left(-\frac{\partial f_F}{\partial \varepsilon} \right) = f_F(-\infty) - f_F(\infty) = 1 - 0 = 1$

Substitution: $x = \beta(\varepsilon - \mu) \Rightarrow dx = \beta d\varepsilon$

$$\leadsto \underline{I} = G(\mu) + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\beta^{-n}}{n!} G^{(n)}(\mu) \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon x^n \frac{\beta}{(e^x + 1)(e^{-x} + 1)}$$

↑ symmetrisch in x

$$= G(\mu) + \sum_{n=1}^{\infty} a_n G^{(2n)}(\mu) (k_B T)^{2n}$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon g(\varepsilon) f_F(\varepsilon) = \int_{-\infty}^{\mu} d\varepsilon g(\varepsilon) + \sum_{n=1}^{\infty} a_n g^{(2n-1)}(\mu) (k_B T)^{2n}$$

Dabei gilt für die Sommerfeld-Koeffizienten

$$a_n = \int_{-\infty}^{\infty} dx \frac{x^{2n}}{(2n)!} \left[-\frac{d}{dx} \frac{1}{e^x + 1} \right] = 2 \int_0^{\infty} dx \dots$$

$$\stackrel{\text{P.I.}}{=} 2 \int_0^{\infty} dx \frac{x^{2n-1}}{(2n-1)!} \frac{1}{e^x + 1} = 2 \int_0^{\infty} dx \frac{x^{2n-1}}{(2n-1)!} \frac{e^{-x}}{e^{-x} + 1}$$

↑ geom. Reihe

$$= 2 \sum_{m=1}^{\infty} (-1)^{m-1} \int_0^{\infty} dx \frac{x^{2n-1}}{(2n-1)!} e^{-mx}$$

$$= 2 \sum_{m=1}^{\infty} \frac{(-1)^{m-1}}{m^{2n}} \frac{1}{(2n-1)!} \int_0^{\infty} dt t^{2n-1} e^{-t}$$

$t = mx \Rightarrow dt = m dx$

Definition der Gamma-Funktion
 $\Gamma(z) = \int_0^{\infty} dt t^{z-1} e^{-t}$

$$= 2 \sum_{m=1}^{\infty} \frac{(-1)^{m-1}}{m^{2n}} \underbrace{\frac{\Gamma(2n)}{(2n-1)!}}_{=1}$$

$$= 2 \left[\sum_{m=1}^{\infty} \frac{1}{m^{2n}} - 2 \sum_{m=1}^{\infty} \frac{1}{(2m)^{2n}} \right]$$

$$= 2 \left[1 - 2^{1-2n} \right] \sum_{m=1}^{\infty} \frac{1}{m^{2n}}$$

Definition der Zeta-Funktion $\zeta(z) = \sum_{m=1}^{\infty} \frac{1}{m^z}$

$$= 2(1 - 2^{1-2n}) \zeta(2n)$$

Funktionswerte: $\zeta(2) = \frac{\pi^2}{6}$, $\zeta(4) = \frac{\pi^4}{90}$; $\zeta(n) \xrightarrow{n \rightarrow \infty} 1$

$$\Rightarrow a_1 = 2(1 - \frac{1}{2}) \zeta(2) = \zeta(2) = \frac{\pi^2}{6}$$

$$a_2 = 2(1 - \frac{1}{8}) \zeta(4) = \frac{7}{4} \zeta(4) = \frac{7\pi^4}{360}$$

$$a_n \xrightarrow{n \rightarrow \infty} 2$$

Achtung: Die Entwicklung ist um $\mu = \mu(T)$, für eine volle Tieftemperaturentwicklung bei fester Dichte bzw. Teilchenzahl muss μ mit entwickelt werden:

$$\mu(T) = \epsilon_F + b_2 (\hbar_B T)^2 + b_4 (\hbar_B T)^4 + \mathcal{O}(T^6)$$

Dabei ergeben sich die Koeffizienten aus der Selbstkonsistenzbedingung $n(T) \stackrel{!}{=} n(0) = \int_{-\infty}^{\epsilon_F} d\epsilon \nu(\epsilon)$

In allen Sommerfeld-Entwicklungen ist dabei um ϵ_F zu entwickeln, z.B.

$$n(T) = \int_{-\infty}^{\mu} d\epsilon \nu(\epsilon) + \sum_{n=1}^{\infty} a_n \nu^{(2n-1)}(\mu) (\hbar_B T)^2$$

$$\nu(\epsilon) = \nu(\epsilon_F) + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(\epsilon - \epsilon_F)^n}{n!} \nu^{(n)}(\epsilon_F)$$

$$\Rightarrow \int_{-\infty}^{\mu} d\epsilon \nu(\epsilon) = \int_{-\infty}^{\epsilon_F} d\epsilon \nu(\epsilon) + \int_{\epsilon_F}^{\mu} d\epsilon \nu(\epsilon)$$

$$= n(T=0) + \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(\mu - \epsilon_F)^{n+1}}{(n+1)!} \nu^{(n)}(\epsilon_F)$$

Trick: die Ergebnisse der Sommerfeld-Entwicklung für $n(T)$ lassen sich mit $\nu(\epsilon) \rightarrow \tilde{\nu}(\epsilon) = \epsilon \nu(\epsilon)$ auf

(74) die Entwicklung für $u(T)$ übertragen. 21.12.2010

Theorie der Kondensierten Materie I

Notiztitel

11.01.2011

4 Elektronen im periodischen Potential

- Annahmen:
- starres Gitter (BO 0. Ordnung in $\frac{m}{M}$)
 - keine Elektron-Elektron-Wechselwirkung

$$H = \sum_{i=1}^{N_e} \frac{\vec{p}_i^2}{2m} + \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{n=1}^N v(\vec{r}_i - \vec{R}_n)$$

Es ist keineswegs offensichtlich, dass die Vernachlässigung der Coulomb-Wechselwirkungen zwischen den Elektronen sinnvoll sein kann (Begründung später).

Beachte: wir lassen zu, dass $v(\vec{r})$ ein effektives Potential ist, was von der nackten Coulomb-WW abweicht.

In jedem Fall hat das Einteilchen-Potential (für Elektron i) $V(\vec{r}) = \sum_n v(\vec{r} - \vec{R}_n)$ die Periodizität des Gitters; dabei setzt sich der Beitrag $v(\vec{r} - \vec{R}_n)$ der n-ten Einheitszelle bei Gittern mit einer Basis aus r Summanden zusammen: $v(\vec{r} - \vec{R}_n) = \sum_{\mu=1}^r \tilde{v}(\vec{r} - \vec{R}_n - \vec{R}_{\mu})$.

75

Ohne ee-WW zerfällt der Hamilton-Operator in eine Summe von Einteilchen-Operatoren:

$$H = \sum_i H_i; \quad H_i = \frac{\vec{p}_i^2}{2m} + V(\vec{r}_i)$$

Deswegen kann die Gesamt-Wellenfunktion als antisymmetrisiertes Produkt von Einteilchen-Wf. geschrieben werden (Slater-Determinante). Deswegen reicht es im Weiteren, ein Elektron zu betrachten.

4.1 Elektron im periodischen Potential, Bloch-Theorem

Wir betrachten die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung für ein Elektron:

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

wobei $V(\vec{r})$ translationsinvariant ist bezüglich Gittervektoren: $V(\vec{r}) = V(\vec{r} + \vec{R}) \quad \forall \vec{R} \in \mathcal{L}$

Wir definieren nun einen Translationsoperator $T_{\vec{R}}$

durch $T_{\vec{R}} f(\vec{r}) := f(\vec{r} + \vec{R})$

(76) für jede Funktion $f(\vec{r})$. Jedes $T_{\vec{R}}$ vertauscht

mit dem Hamilton-Operator: $[T_{\vec{R}}, H] = 0$

Beweis:
$$\begin{aligned} T_{\vec{R}} H \psi(\vec{r}) &= T_{\vec{R}} \left(\frac{\vec{p}^2}{2m} + V(\vec{r}) \right) \psi(\vec{r}) \\ &= \left(\frac{\vec{p}^2}{2m} + V(\vec{r} + \vec{R}) \right) \psi(\vec{r} + \vec{R}) \\ &\stackrel{n.V.}{=} \left(\frac{\vec{p}^2}{2m} + V(\vec{r}) \right) \psi(\vec{r} + \vec{R}) = H T_{\vec{R}} \psi(\vec{r}) \end{aligned}$$

Die Translationsoperatoren vertauschen auch untereinander: $[T_{\vec{R}}, T_{\vec{R}'}] = 0$, da $T_{\vec{R}} T_{\vec{R}'} = T_{\vec{R} + \vec{R}'} = T_{\vec{R}'} T_{\vec{R}}$

Also müssen* die gesuchten Eigenfunktionen von H als gemeinsame Eigenfunktionen von \hat{H} und **allen** $T_{\vec{R}}$ gewählt werden können:

$$H \psi(\vec{r}) = \epsilon \psi(\vec{r}); \quad T_{\vec{R}} \psi(\vec{r}) = c(\vec{R}) \psi(\vec{r}) \quad \forall \vec{R}$$

wobei $\psi(\vec{r})$ die gemeinsamen Eigenfunktionen bezeichnet und $c(\vec{R})$ die Eigenwerte von $T_{\vec{R}}$. Letztere erfüllen:

$$c(\vec{R})c(\vec{R}') = c(\vec{R} + \vec{R}'); \quad c(\vec{R})c(-\vec{R}) = 1; \quad c(2\vec{R}) = c^2(\vec{R})$$

Außerdem folgt aus der Normierung:

$$\begin{aligned} 1 = \int d^3r |\psi(\vec{r})|^2 &= \int d^3r' |\psi(\vec{r}' + \vec{R})|^2 = \int d^3r |c(\vec{R})|^2 |\psi(\vec{r})|^2 \\ &= |c(\vec{R})|^2 \end{aligned}$$

womit insgesamt folgt: $c(\vec{R}) = c_{\vec{k}}(\vec{R}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}}$ für ein \vec{k} .

↑ Quantenzahl

(77)

Für die Wellenfunktion mit Quantenzahl \vec{k} gilt somit:

$$\Psi_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \Psi_{\vec{k}}(\vec{r})$$

Folglich ist $u_{\vec{k}}(\vec{r}) := e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}} \Psi_{\vec{k}}(\vec{r})$ eine gitterperiodische Funktion (wie auch schon $|\Psi_{\vec{k}}(\vec{r})|^2$). Also lassen sich die (normierten) Eigenfunktionen eines Einteilchen-Hamilton-Operators mit gitterperiodischem Potential

darstellen als
$$\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} u_{\vec{k}}(\vec{r}),$$

d.h. als Produkt aus einer ebenen Welle und einer gitterperiodischen Funktion, dem sogenannten Bloch-Faktor $u_{\vec{k}}(\vec{r})$. Diese Aussage ist als **Bloch-Theorem** bekannt.

Bei einem endlichen System setzt die angenommene Gitterperiodizität periodische Randbedingungen voraus:

$$\Psi(\vec{r} + N_{\alpha} \vec{a}_{\alpha}) = \Psi(\vec{r}),$$

wobei \vec{a}_{α} , $\alpha = 1, \dots, d$ die Einheitszelle aufspannen

und $N = \prod_{\alpha=1}^d N_{\alpha}$. Damit sind die \vec{k} -Werte

quantisiert:
$$\vec{k} = \sum_{\alpha=1}^d \frac{n_{\alpha}}{N_{\alpha}} \vec{b}_{\alpha}; \quad n_{\alpha} \in \mathbb{Z}$$

Sie können auf die erste Brillouin-Zone beschränkt werden, da mit $\vec{k} = \vec{k}' + \vec{G}$, $\vec{k} \in 1. \text{BZ}$ $\vec{G} \in \bar{\Gamma}$ gilt: $e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} = e^{i\vec{G}(\vec{r}+\vec{R})}$ ist gitterperiodisch.

Der Vollständigkeit halber geben wir noch einen expliziten Ausdruck für den Translationsoperator an:

$$T_{\vec{R}} f(\vec{r}) = f(\vec{r} + \vec{R}) \stackrel{\text{Taylor}}{=} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} (\vec{R} \cdot \vec{\nabla})^n f(\vec{r}) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \left(\frac{i}{\hbar} \vec{R} \cdot \vec{p} \right)^n f(\vec{r}) = \exp\left(\frac{i}{\hbar} \vec{R} \cdot \vec{p}\right) f(\vec{r})$$

Wegen der Bedeutung des Bloch-Theorems besprechen wir noch einen zweiten Beweis, ohne Translationsoperatoren:

Das gitterperiodische Potential lässt sich nach reziproken Gittervektoren entwickeln: $V(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} V_{\vec{G}} e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}}$

$$\text{mit } V_{\vec{G}} = \frac{1}{V_{\text{PEZ}}} \int_{\text{PEZ}} d^3r V(\vec{r}) e^{-i\vec{G}\cdot\vec{r}}$$

Die Wellenfunktion setzen wir ebenfalls als Fourier-Reihe an:

$$\psi(\vec{r}) = \sum_{\vec{q}} c_{\vec{q}} e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}}; \quad \vec{q} = \sum_{\alpha=1}^d \frac{n_{\alpha}}{N_{\alpha}} \vec{b}_{\alpha}; \quad n_{\alpha} \in \mathbb{Z}$$

Einsetzen in die Schrödinger-Gleichung liefert:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}^2 + V(\vec{r}) \right) \psi(\vec{r}) = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}^2 + \sum_{\vec{G}} V_{\vec{G}} e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} \right) \sum_{\vec{q}} c_{\vec{q}} e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}}$$

$$= \sum_{\vec{q}} \left(\frac{\hbar^2 \vec{q}^2}{2m} + \sum_{\vec{G}} V_{\vec{G}} e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} \right) c_{\vec{q}} e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}}$$

$$= \sum_{\vec{q}} \frac{\hbar^2 \vec{q}^2}{2m} c_{\vec{q}} e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} + \sum_{\vec{q}, \vec{G}} V_{\vec{G}} e^{i(\vec{G}+\vec{q})\cdot\vec{r}} c_{\vec{q}}$$

$$= \sum_{\vec{q}} \left(\frac{\hbar^2 \vec{q}^2}{2m} c_{\vec{q}} + \sum_{\vec{G}} V_{\vec{G}} c_{\vec{q}-\vec{G}} \right) e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} = \epsilon \sum_{\vec{q}} c_{\vec{q}} e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}}$$

Also gilt:
$$\sum_{\vec{q}} \left[\left(\frac{\hbar^2 \vec{q}^2}{2m} - \epsilon \right) c_{\vec{q}} + \sum_{\vec{G}} V_{\vec{G}} c_{\vec{q}-\vec{G}} \right] e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} = 0$$

Da die Funktionen $e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}}$ ein Orthonormalsystem bilden,

folgt:
$$\left[\left(\frac{\hbar^2 \vec{q}^2}{2m} - \epsilon \right) c_{\vec{q}} + \sum_{\vec{G}} V_{\vec{G}} c_{\vec{q}-\vec{G}} \right] = 0 \quad \forall \vec{q}$$

Zu jedem \vec{q} existiert nun ein eindeutiges $\vec{k} \in 1. \text{BZ}$ und ein eindeutiger reziproker Gitterv. \vec{G} mit $\vec{q} = \vec{k} - \vec{G}$

$$\leadsto \left(\frac{\hbar^2}{2m} (\vec{k} - \vec{G})^2 - \epsilon \right) c_{\vec{k}-\vec{G}} + \sum_{\vec{G}} V_{\vec{G}-\vec{G}} c_{\vec{k}-\vec{G}} = 0$$

Dies ist für jedes $\vec{k} \in 1. \text{BZ}$ ein eigenes, unabhängiges lineares Gleichungssystem, entkoppelt von anderen $\vec{k} \in 1. \text{BZ}$.

Daher gibt es ein vollständiges System aus Eigenlösungen

der Form
$$\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} c_{\vec{k}-\vec{G}} e^{i(\vec{k}-\vec{G})\cdot\vec{r}} = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \sum_{\vec{G}} c_{\vec{k}-\vec{G}} e^{-i\vec{G}\cdot\vec{r}}$$

80

\Leftrightarrow Bloch-Theorem

\uparrow ebene Welle

\uparrow gitterper. Funktion

Theorie der Kondensierten Materie I

Notiztitel

13.01.2011

Aus der Schrödinger-Gleichung kann man eine partielle Differentialgleichung für die Bloch-Faktoren herleiten:

$$\begin{aligned} H \Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) &= \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}^2 + V(\vec{r}) \right) \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{\vec{k}}(\vec{r}) \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \left(-k^2 + 2i\vec{k}\cdot\vec{\nabla} + \vec{\nabla}^2 \right) \frac{1}{\sqrt{V}} u_{\vec{k}}(\vec{r}) \\ &\stackrel{!}{=} \varepsilon \Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \varepsilon \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{\vec{k}}(\vec{r}) \end{aligned}$$

$$\Leftrightarrow \boxed{h(\vec{k}) u_{\vec{k}}(\vec{r}) = \left[\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{1}{i} \vec{\nabla} + \vec{k} \right)^2 + V(\vec{r}) \right] u_{\vec{k}}(\vec{r}) = \varepsilon u_{\vec{k}}(\vec{r})}$$

Weil $u_{\vec{k}}(\vec{r})$ periodisch ist, handelt es sich um eine Randwertaufgabe (auf der EZ) für jeden Parameter \vec{k}
 \rightarrow diskrete Eigenwerte $\varepsilon_n(\vec{k})$ und Eigenfunktionen $u_{n\vec{k}}(\vec{r})$. Diese können auf der EZ orthonormiert

$$\text{werden: } \frac{1}{V_{PEZ}} \int_{V_{PEZ}} d^3r u_{n\vec{k}}^*(\vec{r}) u_{n'\vec{k}'}(\vec{r}) = \delta_{nn'}$$

Damit erfüllen die Bloch-Funktionen $\Psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{n\vec{k}}(\vec{r})$:

$$\int_V d^3r \Psi_{n\vec{k}}^*(\vec{r}) \Psi_{n'\vec{k}'}(\vec{r})$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{1}{V} \sum_{\vec{R}} \int_{PEZ} d^3r e^{-i\vec{k} \cdot (\vec{R} + \vec{r})} u_{n\vec{k}}^*(\vec{R} + \vec{r}) e^{i\vec{k}' \cdot (\vec{R} + \vec{r})} u_{n'\vec{k}'}(\vec{R} + \vec{r}) \\
&= \frac{1}{V} \sum_{\vec{R}} e^{i(\vec{k}' - \vec{k}) \cdot \vec{R}} \frac{1}{V_{PEZ}} \int_{PEZ} d^3r u_{n\vec{k}}^*(\vec{r}) u_{n'\vec{k}'}(\vec{r}) = \delta_{\vec{k}\vec{k}'} \delta_{nn'}
\end{aligned}$$

und sind somit orthonormal (auf \vec{k} -Deltafunktion).

Offensichtlich gibt es 2 Quantenzahlen: (i) den Wellenvektor aus der 1. BZ und (ii) den **Bandindex** n .

Im Unterschied zu den Phononen gibt es beim elektronischen Problem stets unendlich viele Bänder.

Vollständigkeitsrelation:
$$\sum_n u_{n\vec{k}}^*(\vec{r}) u_{n\vec{k}}(\vec{r}') = V_{PEZ} \delta(\vec{r} - \vec{r}')$$

4.2 Näherung fast freier Elektronen

Wir gehen nun vom Grenzfall freier Elektronen aus und betrachten das Gitterpotential als Störung.

Dabei gehen wir von der fouriertransformierten SG aus:

$$\left(\frac{\hbar^2}{2m} (\vec{k} - \vec{G}_0)^2 - \epsilon \right) c_{\vec{k} - \vec{G}_0} + \sum_{\vec{G}} V_{\vec{G} - \vec{G}_0} c_{\vec{k} - \vec{G}} = 0$$

In 0. Näherung $V_{\vec{G} - \vec{G}_0} = 0 \quad \forall \vec{G}, \vec{G}_0$ erhält man:

$$\epsilon_{\vec{G}_0}^{(0)}(\vec{k}) \equiv \epsilon_{\vec{k}-\vec{G}_0}^{(0)} = \frac{\hbar^2}{2m} (\vec{k} - \vec{G}_0)^2 \quad \left(\begin{array}{l} \text{alle Koeffizienten} \\ \text{entkoppelt} \end{array} \right)$$

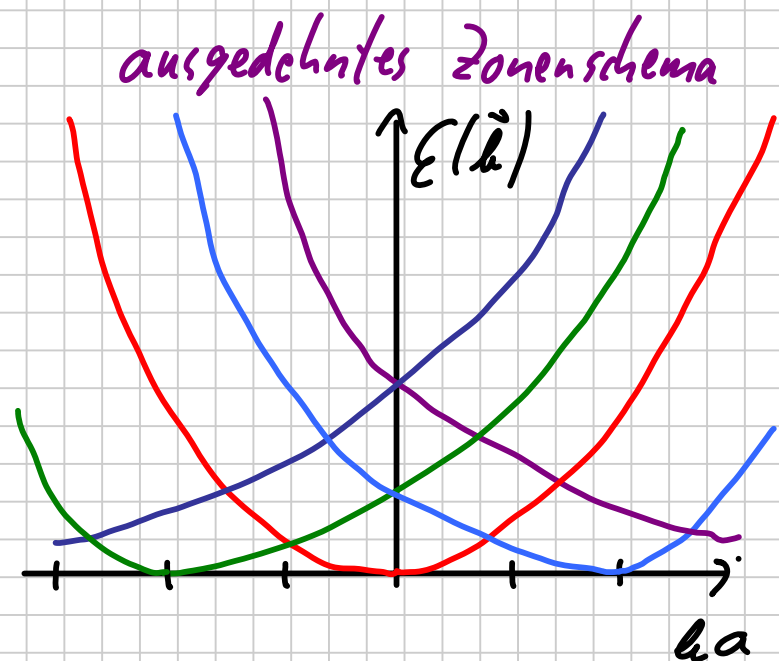
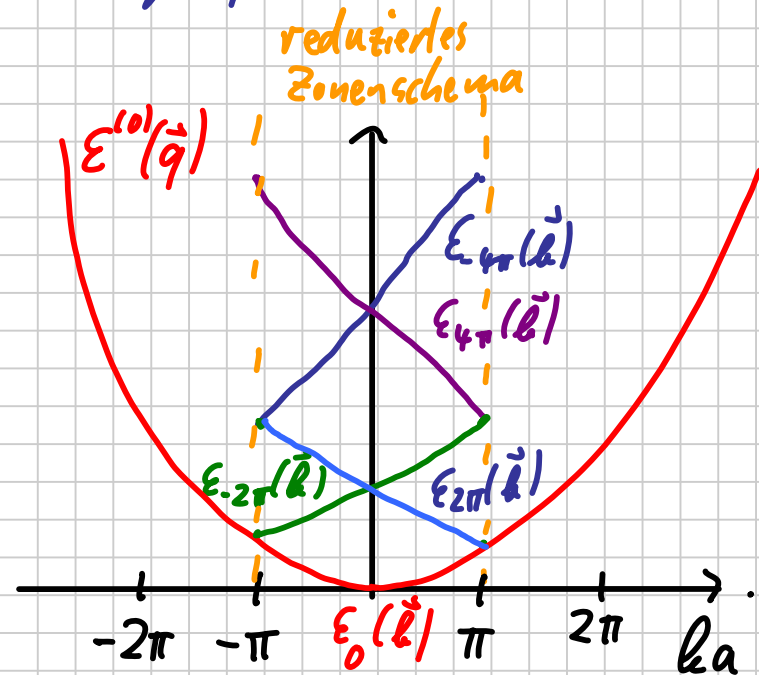
Band, das durch \vec{G}_0 selektiert wird

Zugehöriger Eigenzustand: $c_{\vec{k}-\vec{G}_0} = 1$ für $\vec{k}=\vec{k}_0$, $c_{\vec{k}-\vec{G}} = 0 \forall \vec{G} \neq \vec{G}_0, \vec{k} \neq \vec{k}_0$

Dies entspricht (wieder) dem freien Fall mit quadratischer

Dispersion $\epsilon_{\vec{G}_0}^{(0)}(\vec{k}) = \epsilon^{(0)}(\vec{k}-\vec{G}_0) = \epsilon^{(0)}(\vec{q}) = \frac{\hbar^2 \vec{q}^2}{2m}$ und ebenen Wellen $\psi_{\vec{q}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{q}\vec{r}}$ als Eigenfunktionen.

Letztere lässt sich als $\psi_{\vec{G}_0}(\vec{k}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{-i\vec{G}_0\vec{r}} e^{i\vec{k}\vec{r}}$ in gitterperiodischen Anteil und ebene Welle mit $\vec{k} \in 1. \text{BZ}$ zerlegen, wobei die Gittervektoren (noch) beliebig sind.



Jetzt endliches Potential! Dabei wählen wir den Potentialnullpunkt so, dass die 0. Fourierkomponente verschwindet:

$$V_0 = \frac{1}{V_{PEZ}} \int_{PEZ} d^3r V(\vec{r}) = 0$$

83

Dann folgt aus der fouriertransformierten SG:

$$(\varepsilon_{\vec{k}-\vec{G}_0}^{(0)} - \varepsilon) C_{\vec{k}-\vec{G}_0} = - \sum_{\vec{G} \neq \vec{G}_0} V_{\vec{G}-\vec{G}_0} C_{\vec{k}-\vec{G}} \quad (*)$$

Das Potential koppelt jetzt die Koeffizienten. Trotzdem ist eine Klassifikation der Zustände nach der Hauptkomponente \vec{G}_0 weiter sinnvoll.

Für das Band zu \vec{G}_0 fordern wir also

$$|C_{\vec{k}-\vec{G}_0}| = \mathcal{O}(1); \quad |C_{\vec{k}-\vec{G}}| \leq \mathcal{O}(V) \quad \forall \vec{G} \neq \vec{G}_0$$

und spalten die Koeffizientengleichung entsprechend auf:

$$\begin{aligned} (\varepsilon_{\vec{k}-\vec{G}}^{(0)} - \varepsilon) C_{\vec{k}-\vec{G}} &= - \sum_{\vec{G}' \neq \vec{G}} V_{\vec{G}'-\vec{G}} C_{\vec{k}-\vec{G}'} \\ &= - V_{\vec{G}_0-\vec{G}} C_{\vec{k}-\vec{G}_0} - \sum_{\vec{G}' \neq \vec{G}_0, \vec{G}} V_{\vec{G}'-\vec{G}} C_{\vec{k}-\vec{G}'} \\ &\approx - V_{\vec{G}_0-\vec{G}} C_{\vec{k}-\vec{G}_0} \\ \Rightarrow C_{\vec{k}-\vec{G}} &\approx \frac{V_{\vec{G}_0-\vec{G}}}{\varepsilon - \varepsilon_{\vec{k}-\vec{G}_0}^{(0)}} C_{\vec{k}-\vec{G}_0} \quad \forall \vec{G} \neq \vec{G}_0 \end{aligned}$$

$\mathcal{O}(V)$
 \downarrow
 $\mathcal{O}(1)$

$\mathcal{O}(V)$
 \downarrow
 $\mathcal{O}(V)$

Einsetzen in * liefert:

$$(\varepsilon - \varepsilon_{\vec{k}-\vec{G}_0}^{(0)}) C_{\vec{k}-\vec{G}_0} = \sum_{\vec{G}} \frac{V_{\vec{G}-\vec{G}_0} V_{\vec{G}_0-\vec{G}}}{\varepsilon - \varepsilon_{\vec{k}-\vec{G}}^{(0)}} C_{\vec{k}-\vec{G}_0}$$

und somit

$$E = \epsilon_{\vec{k}-\vec{G}_0}^{(0)} + \sum_{\vec{G} \neq \vec{G}_0} \frac{|V_{\vec{G}-\vec{G}_0}|^2}{E - \epsilon_{\vec{k}-\vec{G}}^{(0)}}$$

Diese Selbstkonsistenzgleichung entspricht der quantenmechanischen Brillouin-Wigner-Störungsreihe bis zur 2. Ordnung in V .

Wenn **keine Entartung** vorliegt, kann auf der rechten Seite die gesuchte Energie E durch ihre 0. Näherung $\epsilon_{\vec{k}-\vec{G}_0}$ ersetzt werden, was der Rayleigh-Schrödinger-Störungsreihe bis zu 2. Ordnung entspricht:

$$E = \epsilon_{\vec{k}-\vec{G}_0}^{(0)} + \sum_{\vec{G} \neq \vec{G}_0} \frac{|V_{\vec{G}-\vec{G}_0}|^2}{\epsilon_{\vec{k}-\vec{G}_0}^{(0)} - \epsilon_{\vec{k}-\vec{G}}^{(0)}}$$

Im Allgemeinen werden die Eigenenergien also um Terme der Größenordnung $\frac{V^2}{\Delta E}$ modifiziert, wobei ΔE der Energieabstand benachbarter Bänder ist.

Es gibt jedoch stets spezielle Punkte in der Brillouinzone (insbesondere ihre Randpunkte), bei denen **Entartung** vorliegt:

$$\epsilon_{\vec{k}-\vec{G}_0}^{(0)} = \epsilon_{\vec{k}-\vec{G}_1}^{(0)} \quad (\text{für } \vec{k} = \vec{k}_d)$$

In ihrer Umgebung darf man die Ersetzung $E \rightarrow \epsilon_{\vec{k}-\vec{G}_0}^{(0)}$

für den entsprechenden Term nicht vornehmen:

$$\varepsilon(\vec{k}) = \varepsilon_{\vec{k}-\vec{G}_0}^{(0)} + \frac{|V_{\vec{G}_1-\vec{G}_0}|^2}{\varepsilon(\vec{k}) - \varepsilon_{\vec{k}-\vec{G}_1}^{(0)}} + \sum_{\vec{G} \neq \vec{G}_0, \vec{G}_1} \frac{|V_{\vec{G}-\vec{G}_0}|^2}{\varepsilon_{\vec{k}-\vec{G}_0}^{(0)} - \varepsilon_{\vec{k}-\vec{G}}^{(0)}}$$

Für $\vec{k} \approx \vec{k}_0$ vernachlässigen wir den letzten Term

und erhalten: $(\varepsilon(\vec{k}) - \varepsilon_{\vec{k}-\vec{G}_0}^{(0)})(\varepsilon(\vec{k}) - \varepsilon_{\vec{k}-\vec{G}_1}^{(0)}) \approx |V_{\vec{G}_1-\vec{G}_0}|^2$

$$\leadsto \boxed{\varepsilon_{\pm}(\vec{k}) = \frac{1}{2} \left[\varepsilon_{\vec{k}-\vec{G}_0}^{(0)} + \varepsilon_{\vec{k}-\vec{G}_1}^{(0)} \pm \sqrt{(\varepsilon_{\vec{k}-\vec{G}_0}^{(0)} - \varepsilon_{\vec{k}-\vec{G}_1}^{(0)})^2 + 4|V_{\vec{G}_0-\vec{G}_1}|^2} \right]}$$

Genau am Entartungspunkt spaltet sich die Dispersion

also **linear** in V auf: $\varepsilon_{\pm}(\vec{k}_0) = \varepsilon_{\vec{k}_0-\vec{G}_0}^{(0)} \pm |V_{\vec{G}_0-\vec{G}_1}|$

und es entsteht eine **Energielücke** $\Delta\varepsilon = 2|V_{\vec{G}_0-\vec{G}_1}|$

Beispiel: freie und quasifreie Elektronen auf dem kubischen Gitter (siehe z.B. Czocholl, S. 105)

Theorie der Kondensierten Materie I

Notiztitel

20.01.2011

4.3 \vec{k} -Störungsrechnung, effektiver Massentensor und Gruppengeschwindigkeit

Wir wollen nun die \vec{k} -Abhängigkeit der Bandstruktur insbesondere in der Umgebung von lokalen Maxima und Minima untersuchen. Dazu schreiben wir die DGL für die Bloch-Faktoren

$$\left[\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{1}{i} \vec{\nabla} + \vec{k} \right)^2 + V(\vec{r}) \right] u_{n\vec{k}}(\vec{r}) = \epsilon_n u_{n\vec{k}}(\vec{r})$$

um: $\left[\frac{\vec{p}^2}{2m} + V(\vec{r}) + \frac{\hbar}{m} (\vec{k} \cdot \vec{p}) \right] u_{n\vec{k}}(\vec{r}) = \left[\epsilon_n(\vec{k}) - \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m} \right] u_{n\vec{k}}(\vec{r})$

und betrachten den Term $\vec{k} \cdot \vec{p}$ als Störung (was zunächst für $|\vec{k}| \ll |\vec{G}|$ gerechtfertigt ist).

In 0. Ordnung in \vec{k} hat man eine übliche SG:

$$\left[\frac{\vec{p}^2}{2m} + V(\vec{r}) \right] u_{n\vec{0}}(\vec{r}) = \epsilon_n(\vec{0}) u_{n\vec{0}}(\vec{r})$$

Für den Fall, dass **keine Entartung** vorliegt, kann man nun mit Rayleigh-Schrödinger-Störungsrechnung 2. Ordnung finden (siehe Aufgabe 14), mit $\langle \vec{r} | n, \vec{k} \rangle = u_{n\vec{k}}(\vec{r})$

87

$$\begin{aligned}
 \epsilon_n(\vec{k}) - \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m} &= \epsilon_n(\vec{0}) + \frac{\hbar^2}{m^2} \sum_{n' \neq n} \frac{\langle n\vec{0} | \vec{k} \cdot \vec{p} | n'\vec{0} \rangle \langle n'\vec{0} | \vec{k} \cdot \vec{p} | n\vec{0} \rangle}{\epsilon_n(\vec{0}) - \epsilon_{n'}(\vec{0})} \\
 &= \epsilon_n(\vec{0}) + \frac{\hbar^2}{m^2} \sum_{\alpha\alpha'} k_\alpha k_{\alpha'} \sum_{n' \neq n} \frac{\langle n\vec{0} | p_\alpha | n'\vec{0} \rangle \langle n'\vec{0} | p_{\alpha'} | n\vec{0} \rangle}{\epsilon_n(\vec{0}) - \epsilon_{n'}(\vec{0})}
 \end{aligned}$$

Damit gilt für den Tensor der (inversen) effektiven Masse:

$$\begin{aligned}
 \left(\frac{1}{m^*(n)} \right)_{\alpha\alpha'} &\equiv \frac{1}{\hbar^2} \left. \frac{\partial^2 \epsilon_n(\vec{k})}{\partial k_\alpha \partial k_{\alpha'}} \right|_{\vec{k}=\vec{0}} \\
 &= \frac{1}{m} \delta_{\alpha\alpha'} + \frac{2}{m^2} \sum_{n' \neq n} \frac{\langle n\vec{0} | p_\alpha | n'\vec{0} \rangle \langle n'\vec{0} | p_{\alpha'} | n\vec{0} \rangle}{\epsilon_n(\vec{0}) - \epsilon_{n'}(\vec{0})}
 \end{aligned}$$

In 2. Ordnung gilt somit $\epsilon_n(\vec{k}) = \epsilon_n(\vec{0}) + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\alpha'} \left(\frac{1}{m_n^*} \right)_{\alpha\alpha'} \hbar^2 k_\alpha k_{\alpha'}$

was den Ausdruck für freie Elektronen verallgemeinert.

Achtung: $\left(\frac{1}{m_n^*} \right)$ ist i. A. anisotrop und kann negative Eigenwerte haben.

Problem: für höhere Bänder entstehen die Extrema am Γ -Punkt ($\vec{k} = 0$) durch Entartung, die obige Ableitung ist dann eigentlich nicht gültig!

Eine analoge Störungsrechnung kann für $\vec{k} \neq 0$ durchgeführt werden (siehe Aufgabe 14).

20.1.11

Bemerkung: die von freien Elektronen bekannte Beziehung $\vec{p}|\vec{k}\rangle = \hbar\vec{k}|\vec{k}\rangle$ findet in der schwächeren Form $\hbar\vec{k} = \hbar\vec{k}\langle\vec{k}|\vec{k}\rangle = \langle\vec{k}|\vec{p}|\vec{k}\rangle$ eine Entsprechung bei Elektronen im Gitter:

$$\vec{v}_{\vec{k}} \epsilon_n(\vec{k}) = \frac{\hbar}{m} \langle \psi_{n\vec{k}} | \vec{p} | \psi_{n\vec{k}} \rangle$$

Die Blochfunktionen sind aber i. A. gerade **keine** Eigenzustände des Impulsoperators \vec{p} .

Trotzdem können wir $\frac{1}{\hbar}\vec{v}_{\vec{k}} \epsilon_n(\vec{k})$ als **Gruppengeschwindigkeit** interpretieren. Dazu beschreiben wir ein Wellenpaket als Überlagerung von Blochfunktionen in der Umgebung eines festen \vec{k} :

$$\begin{aligned} \Psi(\vec{r}, t) &= \sum_{\vec{k}} a_{\vec{k}} \psi_{n(\vec{k}+\vec{k}_0)}(\vec{r}) e^{-i\epsilon_n(\vec{k}+\vec{k}_0)t/\hbar} \\ &= \sum_{\vec{k}} a_{\vec{k}} \psi_{n(\vec{k}+\vec{k}_0)}(\vec{r}) e^{i[\underbrace{(\vec{k}+\vec{k}_0)\vec{r} - \epsilon_n(\vec{k}+\vec{k}_0)t/\hbar}_{\approx \epsilon_n(\vec{k}) + \vec{k}_0 \cdot \vec{v}_{\vec{k}} \epsilon_n(\vec{k})}]} \\ &\approx e^{i(\vec{k}_0\vec{r} - \epsilon_n(\vec{k}_0)t/\hbar)} \psi_{n\vec{k}_0}(\vec{r}) \sum_{\vec{k}} a_{\vec{k}} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{r} - \vec{v}_{\vec{k}} \epsilon_n(\vec{k}_0)t/\hbar)} \end{aligned}$$

Der letzte Faktor entspricht einer Modulation, die sich mit der Geschwindigkeit $\frac{1}{\hbar}\vec{v}_{\vec{k}} \epsilon_n(\vec{k})$ bewegt.

Theorie der Kondensierten Materie I

Notiztitel

25.01.2011

Kramers-Theorem: Falls das Potential Inversions-Symmetrie hat, gilt das auch für die Bandstruktur: $\epsilon_n(-\vec{k}) = \epsilon_n(\vec{k})$

Beweis: der Paritätsoperator P (mit $P\phi(\vec{r}) = \phi(-\vec{r})$)

vertauscht n, v mit dem Hamilton-Operator

$$\rightarrow H P \psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = H \psi_{n\vec{k}}(-\vec{r}) \stackrel{n.v.}{=} P H \psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = \epsilon_{n\vec{k}}(\vec{r}) P \psi_{n\vec{k}}(\vec{r})$$

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

Also ist $P \psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} \psi_{n\vec{k}}(-\vec{r})$ Eigenfunktion von H

und Translationsoperator $T_{\vec{R}}$ zum Energie eigenwert $\epsilon_n(\vec{k})$

bzw. Wellenvektor $-\vec{k}$, d.h. $\epsilon_n(-\vec{k}) = \epsilon_n(\vec{k}) \quad \square$

Analog zu zeigen (Aufg. 15): falls die orthogonale Matrix

D eine Symmetrieoperation des Gitters ist, gilt

$$\epsilon_n(D\vec{k}) = \epsilon_n(\vec{k})$$

(Zusätzlich gilt immer: $\epsilon_n(\vec{k} + \vec{G}) = \epsilon_n(\vec{k}) \forall \vec{G} \in \vec{\Lambda}$).

4.4 Modell starker Bindung (tight-binding-Modell), Wannier-Zustände

Die im letzten Abschnitt verwendete Annahme eines schwachen Gitterpotentials ist für Elektronen im Festkörper (im Gegensatz zu kalten Atomen in optischen Gittern) i.A. fragwürdig. Das komplementäre Modell starker Bindung geht vom atomaren Grenzfall (am Platz \vec{R}) aus:

$$H_{\text{at}, \vec{R}} \psi_n(\vec{r} - \vec{R}) = E_n \psi_n(\vec{r} - \vec{R}); \quad H_{\text{at}, \vec{R}} = \frac{\vec{p}^2}{2m} + v(\vec{r} - \vec{R})$$

Der Index n steht dabei für einen vollen Satz von Quantenzahlen $n = (\tilde{n}, l, m, \sigma)$ des atomaren Problems, das als gelöst vorausgesetzt wird (Atomphysik).

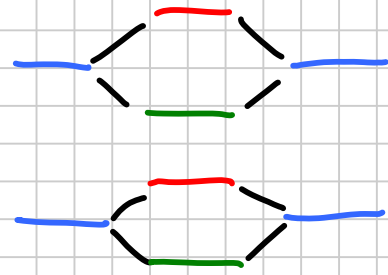
Der volle Hamilton-Operator für ein Elektron im Festkörper lässt sich nun darstellen als:

$$H = \frac{\vec{p}^2}{2m} + \sum_{\vec{R}} v(\vec{r} - \vec{R}) = H_{\text{at}, \vec{R}} + \Delta V_{\vec{R}}(\vec{r})$$

$$\Delta V_{\vec{R}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{R}' \neq \vec{R}} v(\vec{r} - \vec{R}')$$

Der Einfluss der „anderen“ Atome ($\vec{R}' \neq \vec{R}$) soll also
⑨ als Störung betrachtet werden.

Grundidee: bringt man zwei identische Atome zusammen, spaltet jedes der Niveaus in je einen bindenden und einen antibindenden Zustand auf. Analog



erwartet man für N Atome je N Niveaus, die im thermodynamischen Limes Energiebänder bilden.

Zur Konstruktion eines Ansatzes für die Wellenfunktion nehmen wir zunächst an, dass die atomaren Wellenfunktionen so schnell abfallen, dass sie in dem Bereich mit $\Delta V_{\vec{R}}(\vec{r}) \neq 0$ schon verschwinden:

$$H \psi_n(\vec{r} - \vec{R}) = H_{at, \vec{R}} \psi_n(\vec{r} - \vec{R}) + \underbrace{\Delta V_{\vec{R}}(\vec{r})}_{\approx 0} \psi_n(\vec{r} - \vec{R}) \approx E_n \psi_n(\vec{r} - \vec{R})$$

Dann lassen sich Bloch-Zustände konstruieren:

$$\psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \psi_n(\vec{r} - \vec{R}) \quad (*)$$

Diese erfüllen Periodizitätsbedingung und SG:

$$\psi_{n\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \psi_{n\vec{k}}(\vec{r}); \quad H \psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) \approx E_n \psi_{n\vec{k}}(\vec{r})$$

Man erhält im atomaren Limes also dispersionslose Bänder, was für innere Rumpf-Zustände eine brauchbare Näherung ist.

Eine bessere Näherung erhält man mit dem Ansatz
 (*) durch das Ritzsche Variationsprinzip:

$$E_n(\vec{k}) \approx \frac{\langle \Psi_{n\vec{k}} | H | \Psi_{n\vec{k}} \rangle}{\langle \Psi_{n\vec{k}} | \Psi_{n\vec{k}} \rangle}$$

Wichtig: die Wellenfunktionen sind nicht orthonormiert:

$$\begin{aligned} \langle \Psi_{n\vec{k}} | \Psi_{n'\vec{k}} \rangle &= \frac{1}{N} \sum_{\vec{R}_1, \vec{R}_2} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_1 - \vec{R}_2)} \int d^3r \Psi_n^*(\vec{r} - \vec{R}_1) \Psi_{n'}(\vec{r} - \vec{R}_2) \\ &= \sum_{\vec{R}} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}} \int d^3r \Psi_n^*(\vec{r} - \vec{R}) \Psi_{n'}(\vec{r}) \\ &= \delta_{nn'} + \sum_{\vec{R} \neq \vec{0}} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}} \alpha_{nn'}(\vec{R}) \end{aligned}$$

mit dem direkten Überlapp $\alpha_{nn'}(\vec{R}) = \int d^3r \Psi_n^*(\vec{r} - \vec{R}) \Psi_{n'}(\vec{r})$.

Es verbleibt die Berechnung des Matrixelements im Zähler:

$$\begin{aligned} \langle \Psi_{n\vec{k}} | H | \Psi_{n\vec{k}} \rangle &= E_n \langle \Psi_{n\vec{k}} | \Psi_{n\vec{k}} \rangle \\ &+ \frac{1}{N} \sum_{\vec{R}_1, \vec{R}_2} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_1 - \vec{R}_2)} \int d^3r \Psi_n^*(\vec{r} - \vec{R}_2) \sum_{\vec{R}_3 \neq \vec{R}_1} v(\vec{r} - \vec{R}_3) \Psi_n(\vec{r} - \vec{R}_1) \end{aligned}$$

Im Integranden steht ein Produkt von drei Funktionen, die jeweils (mehr oder weniger) um ein Zentrum \vec{R}_i

(93) lokalisiert sind. Falls alle Positionen paarweise

verschieden sind, sind daher für alle \vec{r} mindestens

je 2 Faktoren klein:

1) $\vec{R}_1 \neq \vec{R}_2 \neq \vec{R}_3 \neq \vec{R}_1$ Dreizentren-Integral, Beitrag
 $\int d^3r \psi_n^*(\vec{r}-\vec{R}_2) v(\vec{r}-\vec{R}_3) \psi_n(\vec{r}-\vec{R}_1) \approx 0$ vernachlässigbar

2) $\vec{R}_1 = \vec{R}_2 \neq \vec{R}_3$: Erwartungswert des Beitrags

$$\beta := \frac{1}{N} \sum_{\vec{R}_1} \int d^3r \psi_n^*(\vec{r}-\vec{R}_1) \Delta V_{\vec{R}_1}(\vec{r}) \psi_n(\vec{r}-\vec{R}_1) = \int d^3r \psi_n^*(\vec{r}) \Delta V_0(\vec{r}) \psi_n(\vec{r})$$

aller anderen Atome zum Potential am ausgewählten Gitterplatz, den man o.B.d.A. zu $\vec{0}$ wählen kann.

3) $\vec{R}_2 = \vec{R}_3 \neq \vec{R}_1$ Dann gilt

$$\begin{aligned} & \frac{1}{N} \sum_{\vec{R}_1 \neq \vec{R}_2} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_1 - \vec{R}_2)} \int d^3r \psi_n^*(\vec{r}-\vec{R}_2) v(\vec{r}-\vec{R}_2) \psi_n(\vec{r}-\vec{R}_1) \\ &= \sum_{\vec{R} \neq \vec{0}} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}} \underbrace{\int d^3r \psi_n^*(\vec{r}-\vec{R}) v(\vec{r}-\vec{R}) \psi_n(\vec{r})}_{=: \lambda_n(\vec{R})} \end{aligned}$$

Insgesamt erhalten wir für die Bandstruktur in Tight-Binding-Näherung (wobei die \vec{R} -Summen oft auf

nächste und ggf. übernächste Nachbarn beschränkt

werden):

$$E_n(\vec{k}) = E_n + \frac{\beta_n + \sum_{\vec{R} \neq \vec{0}} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}} \lambda_n(\vec{R})}{1 + \sum_{\vec{R} \neq \vec{0}} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}} \alpha_{nn}(\vec{R})}$$

Theorie der Kondensierten Materie I

Notiztitel

27.01.2011

Bisher: Konstruktion von „Bloch-Funktionen“ (als Ansatz für Lösungen der SG) aus atomaren Wellenfunktionen $\psi_n(\vec{r})$. **Problem:** Die atomaren WF zu verschiedenen Gitterplätzen sind nicht orthogonal aufeinander (direkter Überlapp) \leadsto keine Orthonormalbasis.

Geht man umgekehrt von den echten Bloch-Funktionen $\psi_{n\vec{k}}(\vec{r})$ als Lösungen der SG aus, kann man eine orthonormale Basis aus lokalisierten Zuständen konstruieren, die **Wannier-Funktionen** $w_n(\vec{r}-\vec{R})$:

$$w_n(\vec{r}-\vec{R}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{k}} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}} \psi_{n\vec{k}}(\vec{r})$$

Diese sind tatsächlich orthonormal ($\vec{k}, \vec{k}' \in 1. \text{BZ}$):

$$\int d^3r w_n^*(\vec{r}-\vec{R}_1) w_e(\vec{r}-\vec{R}_2) = \frac{1}{N} \sum_{\vec{k}, \vec{k}'} e^{i(\vec{k}\cdot\vec{R}_1 - \vec{k}'\cdot\vec{R}_2)}$$

$$\int d^3r \psi_{n\vec{k}}^*(\vec{r}) \psi_{e\vec{k}'}(\vec{r})$$

$$= \frac{1}{N} \sum_{\vec{k}} e^{i\vec{k}\cdot(\vec{R}_1 - \vec{R}_2)} \int_{\vec{k}, \vec{k}'} \delta_{\vec{k}, \vec{k}'} \delta_{ne'} = \delta_{\vec{R}_1, \vec{R}_2} \delta_{ne'}$$

Umgekehrt lassen sich Bloch-Funktionen als Linear-

95

Kombination von Wannier-Funktionen darstellen:

$$\Psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} w_n(\vec{r}-\vec{R})$$

Analog zum obigen TB-Ansatz erhalten wir (mit $\alpha=0$) die Dispersionsrelationen:

$$\epsilon_n(\vec{k}) = \tilde{E}_n + \sum_{\vec{R} \neq 0} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} \tilde{\lambda}_n(\vec{R})$$

$$\text{mit } \tilde{E}_n = \int d^3r w_n^*(\vec{r}) \left(\frac{\hat{p}^2}{2m} + \sum_{\vec{R}} v(\vec{r}-\vec{R}) \right) w_n(\vec{r})$$

$$\text{und } \tilde{\lambda}_n(\vec{R}) = \int d^3r w_n^*(\vec{r}-\vec{R}) v(\vec{r}-\vec{R}) w_n(\vec{r})$$

Konsistent mit der Vernachlässigung von Dreizentren-Beiträgen wird erwartet, dass die $\tilde{\lambda}_n(\vec{R})$ für große $|\vec{R}|$ schnell abfallen. Einfachste und oft benutzte TB-Annahme:

$$\tilde{\lambda}_n(\vec{R}) = \begin{cases} -t & \text{für } \vec{R} \text{ nächster-Nachbar-Vektor} \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (*)$$

Den Parameter t nennt man auch **Hüpf-Matrix-Element** („hopping“): es entspricht der Amplitude dafür, dass ein Elektron von einem Gitterplatz

96

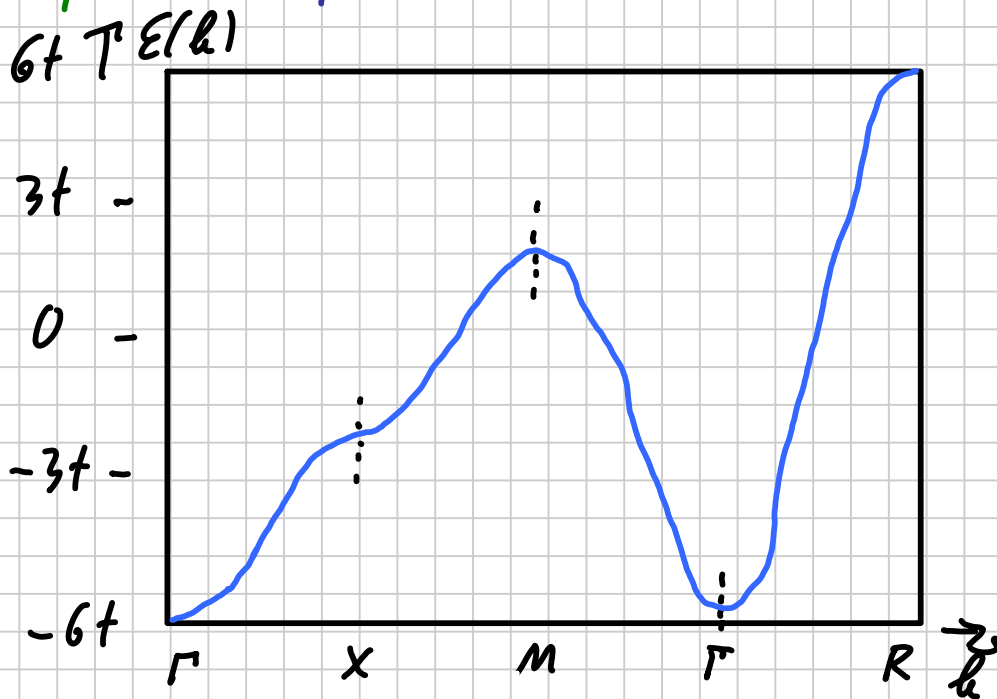
zum anderen (hier zum nächsten Nachbarn) übergeht.

Die Annahme eines isotropen $\vec{t}(\vec{R})$ (gleiches t in alle Raumrichtungen) entspricht s-artigen (räumlich isotropen) Wannier-Funktionen.

Für ein hyperkubisches Gitter erhält man aus *:

$$\epsilon(\vec{k}) = \epsilon_0 - 2t \sum_{\alpha=1}^d \cos(k_{\alpha} a)$$

Beispiel: einfach kubisches Gitter



Eine Entwicklung um den Gamma-Punkt liefert:

$$\epsilon(\vec{k}) = \epsilon_0 - 2dt + ta^2|\vec{k}|^2 + \mathcal{O}(k^4)$$

und somit eine effektive Masse $m^* = \frac{\hbar^2}{2a^2t}$, die

97 für $t \rightarrow 0$ divergiert.

Theorie der Kondensierten Materie I

Notiztitel

01.02.2011

Problem: Um die Wannier-Funktionen und damit die Hüpfamplituden *ab initio* zu berechnen, müsste man die Bloch-Zustände kennen und damit das 1-Teilchen-Problem im vorgegebenen Potential $V(\vec{r})$ schon gelöst haben.

1. Ausweg: Betrachte lokale Energien \tilde{E}_n und Hüpfamplituden $t_{\vec{R}\vec{R}'}$ als Parameter im Modell-Hamilton-

Operator
$$H = \sum_{n\vec{R}} \tilde{E}_n |\vec{n}\vec{R}\rangle \langle \vec{n}\vec{R}| + \sum_{n,\vec{R},\vec{R}'} t_{\vec{R}\vec{R}'}^{(n)} |\vec{n}\vec{R}\rangle \langle \vec{n}\vec{R}'|$$

z.B. mit
$$t_{\vec{R}\vec{R}'}^{(n)} = \begin{cases} -t_n & \text{für } \vec{R}, \vec{R}' \text{ nächste Nachbarn} \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$$

Hierbei ist in Ortsdarstellung $w_n(\vec{r}-\vec{R}) = \langle \vec{r} | \vec{n}\vec{R} \rangle$. Die Parameter können (für die unteren Bänder) ggf. an experimentelle Daten gefittet werden (unter Berücksichtigung der vorgegebenen Gitterstruktur).

2. Ausweg: Approximation der Wannier-Funktionen

(i) nutze atomare Wellenfunktionen: $w_n(\vec{r}-\vec{R}) = \varphi_n(\vec{r}-\vec{R})$

98

Dann entspricht der Bandindex den atomaren Quantenzahlen, aber: keine Orthonormierung (s.o.)

(ii) LCAO-Methode: „linear combination of atomic orbitals“:
$$\psi_n(\vec{r}-\vec{R}) = \sum_{n \in U} a_n \varphi_n(\vec{r}-\vec{R})$$

(iii) Numerische Bandstruktur-Methoden:

a) Zellenmethode

b) Entwicklung nach ebenen Wellen

c) Augmented Plane Waves (APW), nutzt Muffin-Tin-Potential (konstant außerhalb von Kugeln)

d) Green-Funktions-Methode (KKR)

e) Orthogonalized Plane Waves (OPW)

f) Pseudopotential-Methoden: ersetzen singuläres Coulomb-Potential im Rumpf durch glatte, energieabhängige Pseudopotentiale.

Grundsätzliche Komplikationen:

- Potential singular für $\vec{r} \rightarrow \vec{R} \rightarrow$ starke Oszillationen der Wellenfunktionen (Wannier oder Bloch)
- komplizierte Symmetrie (nicht sphärisch)

Aber: große Bedeutung, da im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie (DFT) anwendbar auch für wechselwirkende Systeme (mit e-e-WW).

Tight-Binding-Zustandsdichte für das hyperkubische Gitter

Aus der TB-Dispersion mit Hüpfern nur zwischen nächsten Nachbarn $\epsilon(\vec{k}) = -2t \sum_{\alpha=1}^d \cos(k_{\alpha} a)$ folgt

die Zustandsdichte pro Spinfreiheitsgrad $\sigma \in \{\uparrow, \downarrow\}$

$$\nu = \frac{1}{V} \int_{\vec{k} \in \Omega} \delta(\epsilon - \epsilon(\vec{k})) = \frac{1}{(2\pi)^d} \int_{\text{1.BZ}} d^d k \delta(\epsilon - \epsilon(\vec{k}))$$

Zur expliziten Berechnung führen wir die Fourier-Transformierte $\tilde{\nu}(\eta)$ der Zustandsdichte ein:

$$\tilde{\nu}(\eta) = \int_{-\infty}^{\infty} d\epsilon \nu(\epsilon) e^{i\epsilon\eta}; \quad \nu(\epsilon) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\eta \tilde{\nu}(\eta) e^{-i\epsilon\eta}$$

Diese kann nämlich auf eine wohlbekannte spezielle Funktion zurückgeführt werden:

$$\tilde{v}(\eta) = \frac{1}{(2\pi)^d} \int_{\text{1.BZ}} d^d k \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon \delta(\varepsilon - \varepsilon(k)) e^{i\varepsilon\eta}$$

$$= \frac{1}{(2\pi)^d} \int_{\text{1.BZ}} d^d k e^{i\eta\varepsilon(k)}$$

$$= \prod_{\alpha=1}^d \left[\frac{1}{2\pi} \int_{-\pi/a}^{\pi/a} dk_{\alpha} e^{-2i\eta \cos(k_{\alpha} a)} \right]$$

$$= \left[\frac{1}{2\pi a} \int_{-\pi}^{\pi} dk e^{-2i\eta \cos(k)} \right]^d$$

$$\stackrel{\cos(-k) = \cos(k)}{=} \left[\frac{1}{\pi a} \int_{-\pi}^{\pi} dk e^{-2i\eta \cos(k)} \right]^d$$

$$= \left[\frac{1}{a} J_0(-2\eta) \right]^d \stackrel{J_0(-x) = J_0(x)}{=} \left[\frac{1}{a} J_0(2\eta) \right]^d$$

mit der Bessel-Funktion 1. Gattung J_0 .

Durch inverse FT erhalten wir nun die Zustandsdichte:

$$v(\varepsilon) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\eta \left[\frac{1}{a} J_0(2\eta) \right]^d e^{-i\varepsilon\eta}$$

$$= \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} d\eta \left[\frac{1}{a} J_0(2\eta) \right]^d \cos(\varepsilon\eta)$$

$$= \frac{1}{2\pi t} \int_0^{\infty} dx \left[\frac{1}{a} J_0(x) \right]^d \cos\left(\frac{\varepsilon}{2t} x\right)$$

Exkurs Besselfunktion: Die Besselsche DGL

$$x^2 \frac{d^2 y}{dx^2} + x \frac{dy}{dx} + (x^2 - n^2) y = 0$$

ist eine lineare gewöhnliche Differentialgleichung 2. Ordnung, die u.a. den radialen Anteil der Laplace-Gleichung bei zylindrischer Symmetrie darstellt. Sie hat stets 2 linear unabhängige Lösungen: (i) für n nicht-ganzzahlig sind dies J_n und J_{-n} , (ii) für n ganzzahlig tritt neben J_n auch die Bessel-Funktion 2. Gattung Y_n , die auch Weber-Funktion genannt wird.

Darstellung:
$$J_n(x) = \sum_{r=0}^{\infty} \frac{(-1)^r \left(\frac{x}{2}\right)^{2r+n}}{\Gamma(n+r+1)r!}$$

$$Y_n(x) = \lim_{p \rightarrow n} \frac{J_p(x) \cos(p\pi) - J_{-p}(x)}{\sin(p\pi)}$$

□

Zustandsdichte der linearen Kette ($d=1$): hierfür lässt sich ein einfacher analytischer Ausdruck angeben:

$$\nu(\epsilon) = \frac{1}{2\pi t a} \int_0^{\infty} dx J_0(x) \cos\left(\frac{\epsilon}{2t} x\right)$$

$$= \frac{\Theta(2t - |\epsilon|)}{2\pi t a \sqrt{1 - (\epsilon/2t)^2}} = \frac{\Theta(2t - |\epsilon|)}{\pi a \sqrt{(2t)^2 - \epsilon^2}}$$

mit Wurzel-Singularitäten an beiden Bandkanten.

Beachte auch: Symmetrie $\nu(-\epsilon) = \nu(\epsilon) \rightarrow$ perfect nesting!

Bevor wir explizit $d=2$ und $d=3$ ansprechen, wollen wir eine allgemeine Beziehung zwischen Zustandsdichten für den Fall separabler Dispersionen herleiten.

$$\text{Sei } \varepsilon(\vec{k}) = \varepsilon_{\parallel}(\vec{k}_{\parallel}) + \varepsilon_{\perp}(k_{\perp})$$

$$\Rightarrow \nu(\varepsilon) = \frac{1}{V} \sum_{\vec{k}} \delta(\varepsilon - \varepsilon(\vec{k}))$$

$$= \frac{1}{L_{\perp}} \sum_{k_{\perp}} \frac{1}{V_{\parallel}} \sum_{\vec{k}_{\parallel}} \delta(\varepsilon - \underbrace{\varepsilon_{\perp}(k_{\perp})}_{=\varepsilon} - \varepsilon_{\parallel}(\vec{k}_{\parallel}))$$

$$= \frac{1}{L_{\perp}} \sum_{k_{\perp}} \nu_{\parallel}(\varepsilon - \varepsilon_{\perp}(k_{\perp}))$$

$$= \int d\varepsilon_{\perp} \frac{1}{L_{\perp}} \sum_{k_{\perp}} \nu_{\parallel}(\varepsilon - \varepsilon_{\perp}) \delta(\varepsilon_{\perp} - \varepsilon_{\perp}(k_{\perp}))$$

$$= \int d\varepsilon_{\perp} \nu_{\parallel}(\varepsilon - \varepsilon_{\perp}) \nu_{\perp}(\varepsilon_{\perp})$$

Die Zustandsdichte in d Dimensionen ergibt sich also als **Faltung** einer $d-1$ -dimensionalen Zustandsdichte mit einer 1d-Zustandsdichte.

Für hyperkubisches Gitter: Iteration möglich!

Theorie der Kondensierten Materie I

Notiztitel

03.02.2011

Zustandsdichte des Quadratgitters ($d=2$)

Mithilfe der Formel 6.672.2 aus Gradstein+Kryshik

können wir ν durch die Legendre-Funktion $P_{-\frac{1}{2}}(x)$ ausdrücken:

$$\begin{aligned}\nu(\epsilon) &= \frac{1}{2\pi t a^2} \int_0^\infty dx [J_0(x)]^2 \cos\left(\frac{\epsilon}{2t} x\right) \\ &= \frac{1}{4\pi t a^2} P_{-\frac{1}{2}}\left(\frac{1}{2}\left(\frac{\epsilon}{2t}\right)^2 - 1\right) \Theta(4t - |\epsilon|)\end{aligned}$$

Mit Abramowitz+Stegun, Formel 8.13.8:

$$P_{-\frac{1}{2}}(x) = \frac{2}{\pi} K\left(\sqrt{\frac{1-x}{2}}\right) \quad (|x| < 1)$$

erhalten wir eine Verbindung auch zum vollständigen elliptischen Integral der 1. Art $K(k)$:

$$\nu(\epsilon) = \frac{1}{2t(\pi a)^2} K\left(\sqrt{1 - \left(\frac{\epsilon}{4t}\right)^2}\right) \Theta(4t - |\epsilon|)$$

Daher folgt mit

$$K(k) \sim \begin{cases} \frac{\pi}{2} \left(1 + \frac{1}{4} k^2 + \frac{9}{64} k^4 + \dots\right) & (k \downarrow 0) \\ \frac{1}{2} \ln\left(\frac{16}{1-k^2}\right) & (k \uparrow 1) \end{cases}$$

das asymptotische Verhalten

$$\nu(\epsilon) \sim \begin{cases} \frac{1}{4\pi t a^2} \left[1 + \frac{1}{2} \left(1 - \frac{|\epsilon|}{4t}\right)\right] & \left(\frac{|\epsilon|}{4t} \uparrow 1\right) \\ \frac{1}{2t(\pi a)^2} \ln\left(\frac{16t}{|\epsilon|}\right) & (|\epsilon| \downarrow 0) \end{cases}$$

104

Zustandsdichte des einfach-kubischen Gitters ($d=3$)

Hierfür lässt sich der allgemeine Ausdruck

$$\nu(\epsilon) = \frac{1}{2\pi t a^3} \int_0^\infty dx [\mathcal{J}_0(x)]^3 \cos\left(\frac{\epsilon}{2t} x\right)$$

nicht ohne weiteres vereinfachen. Allerdings ist eine Analyse an den Bandkanten möglich:

$$\nu(\epsilon) \sim \frac{\sqrt{6t - |\epsilon|} \Theta(6t - |\epsilon|)}{4\pi^2 t^{3/2} a^3} \quad (|\epsilon| \nearrow 6t)$$

sowie an den van-Hove-Singularitäten

$$\nu(\epsilon) \sim \nu(2t) - \frac{3\sqrt{|\epsilon| - 2t} \Theta(|\epsilon| - 2t)}{4\pi^2 a^3 t} \quad (|\epsilon| \searrow 2t)$$

Zustandsdichte im Limes $d \rightarrow \infty$

Zuletzt betrachten wir noch den Fall hoher Dimensionalität $d \rightarrow \infty$ (bzw. allgemeiner: hoher Koordinationszahl $Z \rightarrow \infty$), in dem die **Dynamische Molekularfeld-Theorie** für wechselwirkende Elektronen exakt wird.

Wir entwickeln für kleine x :

$$[\mathcal{J}_0(x)]^d = \exp[d \ln[\mathcal{J}_0(x)]] = \exp\left\{d \ln\left[\sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-\frac{1}{4}x^2)^n}{(n!)^2}\right]\right\}$$

$$= e^{d \ln[1 - \frac{1}{4}x^2 + \frac{1}{64}x^4 + \dots]} = e^{-d(\frac{1}{4}x^2 + \frac{1}{64}x^4 + \dots)}$$

$$\uparrow \ln(1+x) = x - \frac{x^2}{2} + \mathcal{O}(x^3)$$

105

Mit der Definition $\bar{\nu}(\epsilon) \equiv a^d \nu(\epsilon)$ erhalten wir:

$$\begin{aligned}\bar{\nu}(\epsilon) &= \frac{1}{4\pi t} \int_{-\infty}^{\infty} dx [\bar{\rho}_0(x)]^d e^{-it \frac{\epsilon}{2t} x} \\ &= \frac{1}{4\pi t} \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-i \frac{\epsilon}{2t} x - \frac{1}{4} dx^2 - \frac{1}{64} dx^4 - \dots}\end{aligned}$$

Jetzt substituieren wir $x \equiv \frac{2}{\sqrt{d}} y$ und reskalieren die Hüpfamplitude $t \equiv \frac{t^*}{\sqrt{2d}} (= \frac{t^*}{\sqrt{2}})$. Es folgt für $d \rightarrow \infty$:

$$\bar{\nu}(\epsilon) = \frac{1}{\pi \sqrt{2} t^*} \int_{-\infty}^{\infty} dy e^{-i\sqrt{2} \epsilon y / t^* - y^2 - y^4 / (4d) + \dots}$$

$\xrightarrow{d \rightarrow \infty} 0$

$$\sim \frac{1}{\pi \sqrt{2} t^*} \int_{-\infty}^{\infty} dy e^{-(y + i \frac{\epsilon}{\sqrt{2} t^*})^2 - \frac{\epsilon^2}{24 t^{*2}}}$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2\pi} t^*} e^{-\frac{1}{2} (\epsilon / t^*)^2} \quad (*)$$

Die Zustandsdichte erhält also die Form einer Gauss-Funktion mit den Eigenschaften

$$\int_{-\infty}^{\infty} d\epsilon \bar{\nu}(\epsilon) = 1, \quad \langle \epsilon \rangle = 0, \quad \sqrt{\langle \epsilon^2 \rangle} = t^*,$$

die auch in endlichen Dimensionen exakt erfüllt sind ($\langle \epsilon^2 \rangle = 2 t^2$). Speziell ist allerdings, dass für $d = \infty$ die Bandkanten im Unendlichen liegen.

* folgt auch aus dem Zentralen Grenzwertsatz.

Kontrollrechnung, in Vorlesung übersprungen:

Das Verhalten der Zustandsdichten an den Bandkanten lässt sich auch gut mit der Faltungformel herleiten. Wir entwickeln dazu zunächst die 1-d-Zustandsdichte:

$$\begin{aligned} \bar{\nu}_1(\epsilon) &= \frac{1}{\pi} \left((2t)^2 - \epsilon^2 \right)^{-\frac{1}{2}} = \frac{1}{2\pi t} \left(1 - \left(\frac{\epsilon}{2t} \right)^2 \right)^{-\frac{1}{2}} \\ &= \frac{1}{2\pi t} \left(\underbrace{\left(1 - \frac{\epsilon}{2t} \right)}_x \left(1 + \frac{\epsilon}{2t} \right) \right)^{-\frac{1}{2}} = \frac{1}{2\pi t} \left[x (2-x) \right]^{-\frac{1}{2}} \\ &= \frac{1}{2\pi t} \frac{1}{\sqrt{x}} \frac{1}{\sqrt{2-x}} = \frac{1}{2\pi t} \frac{1}{\sqrt{x}} \left(\frac{1}{\sqrt{2}} + \frac{x}{2\sqrt{2}^3} + \mathcal{O}(x^2) \right) \\ &= \frac{1}{2\sqrt{2}\pi t} \left(\frac{1}{\sqrt{x}} + \frac{\sqrt{x}}{4} \right) + \mathcal{O}(x^{3/2}) \quad (x = 1 - |\frac{\epsilon}{2t}|) \\ &\equiv \bar{\nu}_1^{(1)}(\epsilon) + \bar{\nu}_1^{(2)}(\epsilon) + \mathcal{O}(x^{3/2}) \end{aligned}$$

mit $\bar{\nu}_1^{(1)}(\epsilon) = \frac{1}{2\sqrt{2}\pi t} \left(1 - |\frac{\epsilon}{2t}| \right)^{-\frac{1}{2}}$; $\bar{\nu}_1^{(2)}(\epsilon) = \frac{1}{8\sqrt{2}\pi t} \left(1 - |\frac{\epsilon}{2t}| \right)^{\frac{1}{2}}$

$$\bar{\nu}_2^{(1)}(\epsilon) = \int_{-\infty}^{\infty} d\epsilon' \bar{\nu}_1^{(1)}(\epsilon') \bar{\nu}_1^{(1)}(\epsilon - \epsilon')$$

$$\Delta\epsilon \equiv 4t - |\epsilon|$$

$$= \frac{1}{8\pi^2 t^2} \int_0^{\sqrt{\epsilon/2t}} 2t dx' \frac{1}{\sqrt{x'}} \left(\frac{\Delta\epsilon}{2t} - x' \right)^{-\frac{1}{2}}$$

$$= \frac{1}{4\pi^2 t} \int_0^{\sqrt{\epsilon/2t}} 2 dy \left(\frac{\Delta\epsilon}{2t} - y^2 \right)^{-\frac{1}{2}}$$

$$\begin{aligned} y &= \sqrt{x'} \\ dy &= \frac{dx'}{2\sqrt{x'}} \end{aligned}$$

(107)

$$y = \sqrt{\frac{\Delta E}{2t}} \sin \varphi \rightarrow dy = \sqrt{\frac{\Delta E}{2t}} \cos \varphi d\varphi$$

$$= \frac{1}{2\pi^2 t} \int_0^{\pi/2} \frac{\sqrt{\frac{\Delta E}{2t}} \cos(\varphi) d\varphi}{\sqrt{\frac{\Delta E}{2t}} \sqrt{1 - \sin^2(\varphi)}} = \frac{1}{4\pi t}$$

$$\nu_1^{(2)}(\epsilon) = 2 \int_{-\infty}^{\infty} d\epsilon' \nu_1^{(1)}(\epsilon') \nu_1^{(2)}(\epsilon - \epsilon')$$

$$= \frac{1}{16\pi^2 t^2} \int_0^{\Delta E/2t} 2t dx' \frac{1}{\sqrt{x'}} \left(\frac{\Delta E}{2t} - x'\right)^{1/2}$$

$$= \frac{1}{4\pi^2 t} \int_0^{\sqrt{\Delta E/2t}} dy \left(\frac{\Delta E}{2t} - y^2\right)^{1/2}$$

$$y = \sqrt{\frac{\Delta E}{2t}} \tilde{y} \rightarrow dy = \sqrt{\frac{\Delta E}{2t}} d\tilde{y}$$

$$= \frac{\Delta E}{8\pi^2 t^2} \int_0^1 d\tilde{y} \sqrt{1 - \tilde{y}^2}$$

= $\frac{\pi}{4}$ (Fläche von $\frac{1}{4}$ Einheitskreis)

$$= \frac{\Delta E}{32\pi t^2}$$

Dies stimmt offensichtlich mit der aus $K(h^2)$ gewonnenen Entwicklung überein.

Fermi-Fläche und Perfect Nesting

Im Zusammenhang mit Zustandsdichten haben wir bereits Flächen konstanter Energie eingeführt.

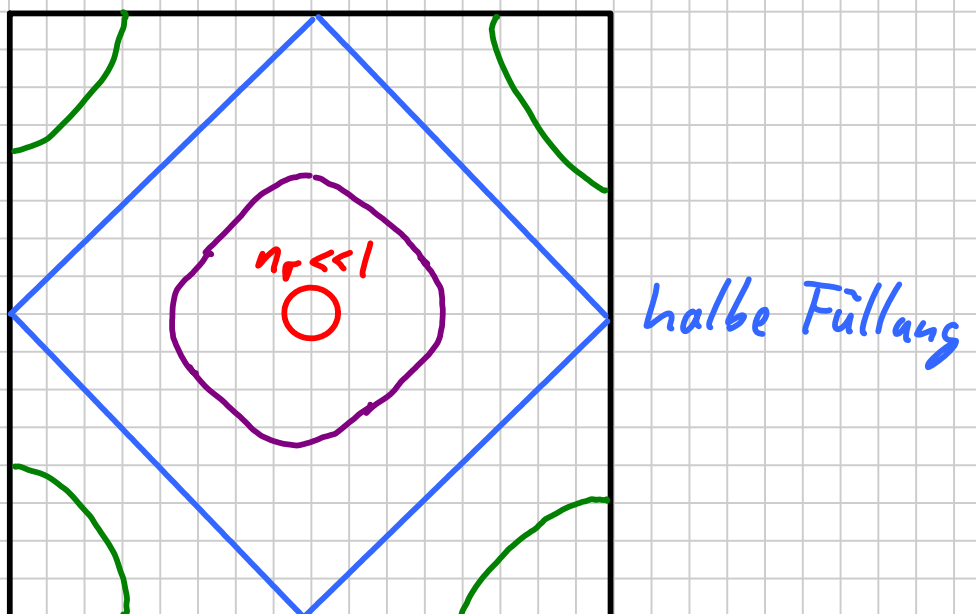
$$S(E) = \{ \vec{k} \mid \epsilon_n(\vec{k}) = E \}$$

Besonders wichtig ist die Fermi-Fläche $S(E_F)$, die für $T \rightarrow 0$ besetzte von unbesetzten Zuständen im k -Raum trennt.

Freier Fall: ohne Gitterpotential sind die Fermi-Flächen (Hyper-) Kugeln, wobei der Radius durch den Fermi-Wellenvektor k_F mit $\frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} = E_F$ gegeben ist.

Für Elektronen im Gitter gilt das nur noch im Grenzfall $n_f \ll 1$; i.A. ist die Struktur der FF kompliziert, insbesondere, wenn sie die Grenzen der BZ schneidet.

Beispiel: TB, $d=2$
(Quadratgitter):



Es ist kein Zufall, dass die Fermi-Fläche bei halber Füllung ($n_0 = \frac{1}{2}$) eine hohe Symmetrie aufweist: dies ist für alle Gitter mit Perfect Nesting der Fall.

Perfect Nesting: $\epsilon_n(\vec{k}) = -\epsilon_n\left(\frac{\pi}{a}\mathbb{1}_d - \vec{k}\right)$

Beispiel hypercubisches Gitter, TB:

$$\epsilon_n(\vec{k}) = -t_n \sum_{\alpha} \cos(k_{\alpha} a)$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow \epsilon_n\left(\frac{\pi}{a}\mathbb{1}_d - \vec{k}\right) &= -t_n \sum_{\alpha} \cos(\pi - k_{\alpha} a) \\ &= -t_n \sum_{\alpha} -\cos(k_{\alpha} a) = -\epsilon_n(\vec{k}) \end{aligned}$$

↑ bei Inversions-symmetrie auch positives Vorzeichen

Konsequenzen von Perfect Nesting:

1. Da jeder positiven Energie eine negative zugeordnet ist, ist die Zustandsdichte für das Band n symmetrisch: $\nu_n(\epsilon) = \nu_n(-\epsilon)$
2. Für das halbgefüllte Band liegt das chemische Potential bei allen Temperaturen mittig: $\mu(T) = \epsilon_F = 0$.
3. Dann ist die Fermi-Fläche invariant unter einer Verschiebung $\vec{k} \rightarrow \frac{\pi}{a}\mathbb{1}_d - \vec{k}$, was zu Instabilitäten führt: Antiferromagnetismus, Ladungsdichtewelle...

5 Elektronen im Magnetfeld

Wir betrachten nun (weiter nicht-wechselwirkende) Elektronen, auf die (neben einem skalaren Potential $V(\vec{r})$) auch ein Magnetfeld \vec{B} wirkt, das wir als statisch und homogen annehmen. Damit wird in minimaler Kopplung zum einen der Impuls modifiziert:

$$\vec{p} \rightarrow \vec{p} - \frac{e}{c} \vec{A}(\vec{r})$$

Zum anderen ist mit dem Spin \vec{S} des Elektrons ein magnetisches Moment $\vec{\mu}$ verbunden, das zu einem

Dipol-Term führt: $H_{\text{dipol}} = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = -g \frac{e}{2mc} \vec{S} \cdot \vec{B} \approx \mu_B \vec{\sigma} \cdot \vec{B} *$

mit dem Bohr-Magneton $\mu_B = \frac{e\hbar}{2mc}$, dem g -Faktor

$g = 2,002... \approx 2$ und dem Vektor von Pauli-Matrizen

$$\vec{S} = \frac{\hbar}{2} \vec{\sigma}; \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad \sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}$$

5.1 Pauli-Paramagnetismus

Im ersten Schritt zeigen wir, dass der Spin-Anteil

* zu einer paramagnetischen Antwort führt.



Wir wählen $\vec{B} = B \hat{e}_z$ als Quantisierungsachse und erhalten als Einteilchen-Energien modifizierte Dispersionen:

$$\epsilon_{n\sigma}(\vec{k}) = \epsilon_n(\vec{k}) + \sigma \mu_B B \quad (\sigma \in \{1, -1\})$$

Großkanonische Zustandssumme und Potential lauten dann (mit der Fugazität $z = e^{\beta\mu}$):

$$Z_{gk} = \prod_{\vec{k}, n, \sigma} [1 + z e^{-\beta \epsilon_{n\sigma}(\vec{k})}]$$

$$\Omega = -\frac{1}{\beta} \sum_{\vec{k}, n, \sigma} \ln [1 + z e^{-\beta (\epsilon_n(\vec{k}) + \sigma \mu_B B)}]$$

Die Magnetisierung $\vec{m} = m \hat{e}_z$ folgt als Ableitung:

$$m = -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial B}\right)_{T, V, \mu} = -\mu_B \sum_{\vec{k}, n} [f_F(\epsilon_n(\vec{k}) + \mu_B B) - f_F(\epsilon_n(\vec{k}) - \mu_B B)]$$

$$= -2\mu_B^2 B \sum_{\vec{k}, n} f_F'(\epsilon_n(\vec{k})) + \mathcal{O}(B^3)$$

$$= -2\mu_B^2 B \int_{-\infty}^{\infty} d\epsilon \bar{\nu}(\epsilon) f_F'(\epsilon) + \mathcal{O}(B^3)$$

$$\stackrel{\text{P.I.}}{=} 2\mu_B^2 B \int_{-\infty}^{\infty} d\epsilon \bar{\nu}'(\epsilon) f_F(\epsilon) + \mathcal{O}(B^3)$$

Aus der Sommerfeld-Entwicklung folgt mit

$$\mu(T) = \epsilon_F - \frac{\pi^2}{6} \frac{\nu'(\epsilon_F)}{\nu(\epsilon_F)} (k_B T)^2 + \mathcal{O}(T^4)$$

für das magnetische Moment:

(112)

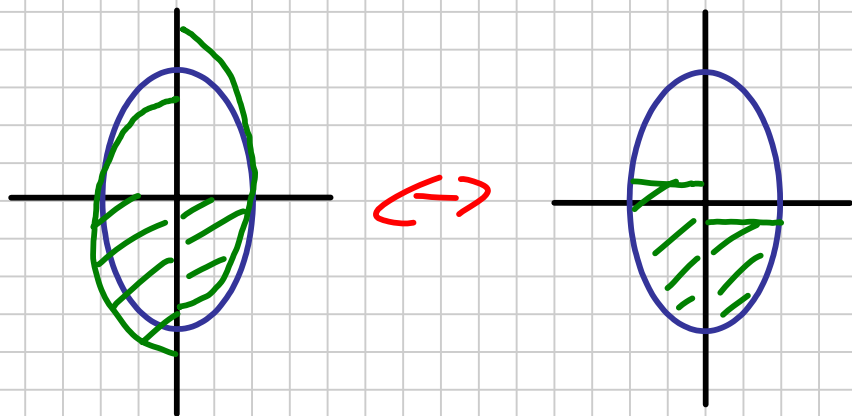
$$\begin{aligned}
m &= 2\mu_B^2 B \left[\int_{-\infty}^{\mu} d\varepsilon \bar{\nu}'(\varepsilon) + \frac{\pi^2}{6} \bar{\nu}''(\varepsilon) (k_B T)^2 + \mathcal{O}(B^2) + \mathcal{O}(T^4) \right] \\
&= 2\mu_B^2 B \bar{\nu}(\varepsilon_F) \left\{ 1 + \frac{\pi^2}{6} \left[\frac{\nu''(\varepsilon_F)}{\nu(\varepsilon_F)} - \left(\frac{\nu'(\varepsilon_F)}{\nu(\varepsilon_F)} \right)^2 \right] (k_B T)^2 + \dots \right\} \\
&= 2\mu_B^2 B \bar{\nu}(\varepsilon_F) \left\{ 1 + \frac{\pi^2}{6} \left[\frac{\nu''(\varepsilon_F)}{\nu(\varepsilon_F)} - \left(\frac{\nu'(\varepsilon_F)}{\nu(\varepsilon_F)} \right)^2 \right] (k_B T)^2 + \dots \right\}
\end{aligned}$$

Damit ist der Spinanteil der *isothermen magnetischen Suszeptibilität* gegeben durch

$$\chi_{T, \nu, N} = \left(\frac{\partial m}{\partial B} \right)_{T, \nu, N} = 2\mu_B^2 \bar{\nu}(\varepsilon_F) \left\{ 1 + \frac{\pi^2}{6} \frac{d^2(\ln(\nu))}{d\varepsilon^2}(\varepsilon_F) (k_B T)^2 + \dots \right\}$$

1. Interpretation: nur Elektronen nahe der Fermi-Kante, mit Dichte $2\bar{\nu}(\varepsilon_F) k_B T$ tragen zur Suszeptibilität bei, und zwar mit einem Faktor $\mu_B^2 / k_B T$ pro Spin (Curie-Gesetz).

2. Interpretation:



Spezialfall freie Elektronen:

$$\chi_{T, \nu, N} = \mu_B^2 \bar{\nu}(\varepsilon_F) \left[1 - \frac{(d-2)\pi^2}{12 \varepsilon_F^2} (k_B T)^2 + \dots \right]$$

$$= \nu \frac{\mu_B^2 \sqrt{\varepsilon_F}}{2\pi^2} \left(\frac{2m_0}{\hbar^2} \right)^{3/2} \left[1 - \frac{\pi^2}{12(\beta\varepsilon_F)^2} + \dots \right] \quad (d=3)$$

Theorie der Kondensierten Materie I

Notiztitel

15.02.2011

5.2 Landau-Diamagnetismus freier Elektronen

Wir betrachten weiter ein Magnetfeld in z-Richtung und wählen die Landau-Eichung:

$$\vec{A} = (0, Bx, 0) \Rightarrow \vec{B} = (0, 0, B); \quad \vec{\nabla} \cdot \vec{A} = 0 \Rightarrow \vec{p} \cdot \vec{A} = \vec{A} \cdot \vec{p}$$

Außerdem vernachlässigen wir jetzt den Spin (siehe 5.1) und betrachten (weiterhin) ein einziges Elektron:

$$\begin{aligned} H_i &= \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) - \frac{eB}{mc} p_y x + \frac{e^2 B^2}{2mc^2} x^2 \\ &= \frac{p_x^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega_0^2 \left(x - \frac{p_y}{m\omega_0} \right)^2 + \frac{p_z^2}{2m} \end{aligned}$$

mit der Zyklotron-Frequenz $\omega_0 = \frac{eB}{mc}$

Da p_y, p_z mit H vertauschen, können wir für diese Richtungen ebene Wellen ansetzen:

$$\psi(\vec{r}) = c \varphi(x) e^{ik_y y} e^{ik_z z}$$

Einsetzen in die Schrödinger-Gleichung liefert:

$$\begin{aligned} H \psi(\vec{r}) &= \left(\frac{p_x^2}{2m} + \frac{m}{2} \omega_0^2 \left(x - \frac{\hbar k_y}{m\omega_0} \right)^2 + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m} \right) c \varphi(x) e^{ik_y y} e^{ik_z z} \\ &= E c \varphi(x) e^{ik_y y} e^{ik_z z} \end{aligned}$$

Dies entspricht gerade der SG eines verschobenen

114

eindimensionalen harmonischen Oszillators. Wenn wir eine unendliche Ausdehnung in x -Richtung annehmen, folgt: $\psi(x) = \phi_n\left(\frac{x-x_0}{\lambda}\right)$ mit $x_0 = \frac{\hbar k_y}{m\omega_0} = \frac{\hbar c k_y}{eB}$

und der magnetischen Länge $\lambda = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega_0}} = \sqrt{\frac{\hbar c}{eB}}$

Die Energie-Eigenwerte $E_{n, k_y, k_z} = \hbar\omega_0\left(n + \frac{1}{2}\right) + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m}$

sind bezüglich der Quantenzahl k_y entartet, womit die durch die Eichung gebrochene Symmetrie $x \leftrightarrow y$ wieder hergestellt ist. Der Entartungsgrad im endlichen System bestimmt sich aus der Forderung, dass die Mittelpunkte x_0 im System liegen: $0 \leq x_0 = \frac{\hbar k_y}{m\omega_0} \leq L_x$

Bei periodischen Randbedingungen in y -Richtung gilt außerdem: $k_y = \frac{2\pi l_y}{L_y}$; $l_y \in \mathbb{N}$

$$\leadsto \frac{2\pi\hbar l_y}{m\omega_0 L_y} \leq L_x \quad (\Leftrightarrow) \quad l_y \leq \frac{m\omega_0 L_x L_y}{2\pi\hbar} = \frac{eB}{c} \frac{L_x L_y}{\hbar}$$

Entartungsgrad eines Landau-Niveaus

Thermodynamik: für das großkanonische Potential ergibt

$$\text{sich: } \phi = -2k_B T \sum_{\alpha} \ln(1 + e^{-\beta(\epsilon_{\alpha} - \mu)})$$

$$= -2k_B T \frac{L_z}{2\pi\hbar} \int dk_z \frac{eB}{c} \frac{L_x L_y}{2\pi\hbar} \sum_{n=0}^{\infty} \ln(1 + e^{-\beta(\epsilon_n - \mu)})$$

(115)

$$= - \frac{k_B T V |e| B}{2 \pi^2 \hbar^2 c} \sum_{n=0}^{\infty} \underbrace{\left(d\epsilon_z \ln \left[1 + e^{-\beta (\hbar \omega_0 (n + \frac{1}{2}) + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m} - \mu)} \right] \right)}_{\equiv g(\mu - \hbar \omega_0 (n + \frac{1}{2}))}$$

$$\text{mit } g(\mu - x) = \int d\epsilon_z \ln \left(1 + e^{\beta (\mu - x - \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m})} \right)$$

Die Summe über die diskreten Landau-Niveaus nähern wir mit der verallg. Euler-McLaurin-Summenformel

$$\sum_{n=0}^{\infty} F(n + \frac{1}{2}) \approx \int_0^{\infty} F(x) dx + \frac{1}{24} F'(0)$$

(für eine genauere Behandlung siehe von-Dongen-Skript 5.2)

$$\begin{aligned} \Rightarrow \sum_{n=0}^{\infty} g(\mu - \hbar \omega_0 (n + \frac{1}{2})) &= \int_0^{\infty} g(\mu - \hbar \omega_0 x) dx + \frac{1}{24} \frac{d}{dx} g(x) \Big|_{x=0} \\ &= \frac{1}{\hbar \omega_0} \int_{-\infty}^{\mu} dy g(y) - \frac{\hbar \omega_0}{24} \frac{d}{dy} g(y) \Big|_{\mu} \end{aligned}$$

mit $y = \mu - \hbar \omega_0 x$. Für das großkanonische Potential folgt:

$$\phi = \frac{k_B T m}{2 \pi^2 \hbar^3} V \left[\int_{-\infty}^{\mu} dy g(y) - \frac{(\hbar \omega_0)^2}{24} \frac{d}{dy} g(y) \Big|_{\mu} \right]$$

Da der erste Term magnetfeldunabhängig ist, muss er dem freien Fall entsprechen:

$$\phi = \phi_0(T, \mu) - \frac{\hbar^2 e^2 B^2}{24 m^2 c^2} \frac{\partial^2}{\partial \mu^2} \phi_0(T, \mu)$$

(116) mit $\phi_0(T, \mu) = \frac{k_B T m}{2 \pi^2 \hbar^3} V \int_{-\infty}^{\mu} dy g(y)$

$$= \frac{\mu_B T m}{2\pi^2 \hbar^3} V \int_{-\infty}^{\infty} dy \int d\vec{k}_z \ln \left(1 + e^{\beta(y - \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m})} \right)$$

Die Magnetisierung lässt sich nun berechnen als:

$$M = - \frac{\partial \Phi}{\partial B} = \frac{e^2 \hbar^2}{12 m^2 c^2} B \frac{\partial^2 \Phi_0}{\partial \mu^2}$$

womit für die Suszeptibilität gilt:

$$\chi_{\text{Landau}} = \frac{\partial M}{\partial B} = \frac{1}{3} \mu_B^2 \frac{\partial^2 \Phi_0}{\partial \mu^2}$$

Zur Auswertung der 2. Ableitung verwenden wir den freien Ausdruck für Φ_0 :

$$\Phi_0 = -2 k_B T \sum_{\vec{k}} \ln (1 + e^{-\beta(\epsilon_{\vec{k}} - \mu)})$$

$$\Rightarrow \frac{\partial \Phi_0}{\partial \mu} = -2 \sum_{\vec{k}} \frac{e^{-\beta(\epsilon_{\vec{k}} - \mu)}}{1 + e^{-\beta(\epsilon_{\vec{k}} - \mu)}} = -2 \sum_{\vec{k}} f(\epsilon_{\vec{k}})$$

$$\Rightarrow \frac{\partial^2 \Phi_0}{\partial \mu^2} = -2 \sum_{\vec{k}} \frac{df}{d\epsilon} \Big|_{\epsilon_{\vec{k}}} \xrightarrow{T \rightarrow 0} -2 \bar{\nu}_0(\epsilon_F)$$

Die Landau-Suszeptibilität ist also negativ, d.h. diamagnetisch. Für $T \rightarrow 0$ gilt: $\chi_{\text{Landau}} = -\frac{1}{3} \chi_{\text{Pauli}}$

$$\Rightarrow \chi_{\text{gesamt}} = \chi_{\text{Landau}} + \chi_{\text{Pauli}} = \frac{2}{3} \chi_{\text{Pauli}}$$

Volle Berücksichtigung der diskreten Struktur \rightarrow

117 Oszillationen in $\frac{1}{B}$: de Haas-van-Alphen-Effekt!

6 Elektron-Elektron-Wechselwirkung

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

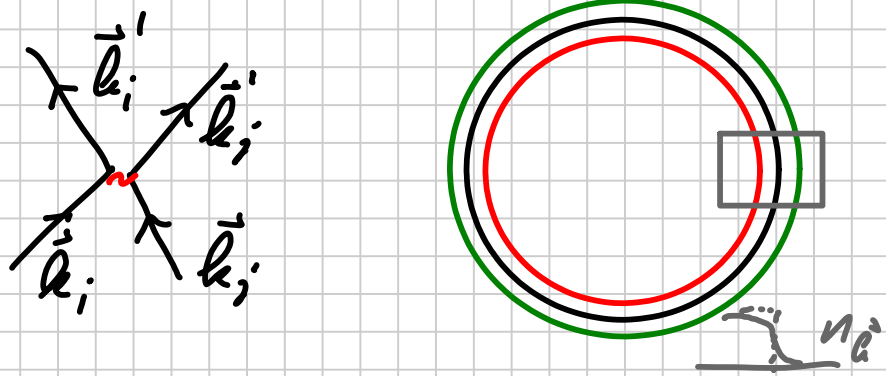
$$H = - \underbrace{\sum_{i=1}^{N_e} \frac{\vec{p}_i^2}{2m}}_T + \sum_{i=1}^{N_e} V(\vec{r}_i) + \underbrace{\sum_{i < j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}}_U$$

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)

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

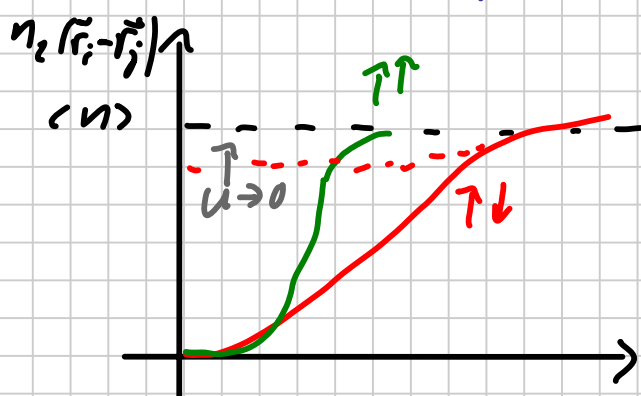
Annahme: Grundzustand Ψ_0 nicht entartet.

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):

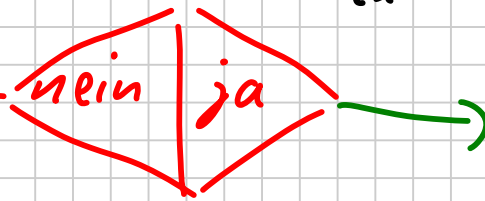
$$E_{xc}[n] \approx \int d^3r n(\vec{r}) v_{xc}^{LDA}(n(\vec{r})),$$

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.