

Theoretische Festkörperphysik

TU Berlin, SS 2014

Prof. Dr. T. Brandes

29. April 2014

INHALTSVERZEICHNIS

1. Das Gitter	2
1.1 Bravais-Gitter	2
1.1.1 Einführung	2
1.1.2 Symmetrien	3
1.1.3 Einheitszellen	4
1.2 Kristallstrukturen	4
1.2.1 Die sieben Kristallsysteme und vierzehn Bravais-Gitter	4
1.2.2 Die 230 Kristallgitter	5
1.3 Das reziproke Gitter	5
1.3.1 Definition	5
1.3.2 Fourier-Reihen für Bravaisgitter-periodische Funktionen	7
1.4 Ergänzungen	8
2. Phononen	9
2.1 Born-Oppenheimer-Näherung	9
2.2 Kleine Schwingungen der Ionen	10
2.2.1 Lagrange-Funktion	11
2.2.2 Normalkoordinaten	11
2.2.3 Bemerkungen zur Normalform von L , Hamiltonfunktion H	13
2.2.4 Beispiele	13
2.3 Normalmoden in periodischen Gittern	14
2.3.1 Normalmoden in $d = 1$: Die lineare Kette	14
2.3.2 Normalmoden in Bravais-Gittern: die drei akustischen Zweige	16
2.3.3 Normalmoden in Gittern mit Basis: Die optischen Moden	18
2.4 Quantisierung der Normalmoden: Phononen	18
2.5 Thermodynamik der Gitterschwingungen	20
2.5.1 Thermodynamik eines Oszillators	20
2.5.2 N Harmonische Oszillatoren	21
2.5.3 Beispiele für Phononen-Dispersion	22
2.5.4 Spezifische Wärme	23
2.5.5 Hochtemperatur-Limes	24
2.5.6 Photonen	25
2.6 Van-Hove-Singularitäten	27

3. Festkörper als elastische Medien	28
3.1 Feldtheorie der Gitterschwingungen	28
3.1.1 Das Verschiebungsfeld (displacement field)	28
3.1.2 Potentielle Energie und Verzerrungstensor (strain tensor)	28
3.1.3 Lagrange-Funktion	29
3.1.4 Einschub: Funktionale und Variationsableitungen	30
3.1.5 Bewegungsgleichung des elastischen Mediums	32
3.1.6 Der Spannungstensor	33
3.2 Akustische Normalmoden in eingeschränkten Geometrien: die dünne Platte	34
3.2.1 Scherwellen in dünnen Platten	34
3.2.2 Lamb-Wellen in dünnen Platten	35
3.3 Aktuelle Anwendungen: Nano-elektromechanische Systeme (NEMS) und opto-mechanische Systeme (OMS)	36
4. Elektronen in periodischen Potentialen	38
4.1 Das Bloch-Theorem	38
4.1.1 Blochfunktionen	40
4.1.2 Kramerssches Theorem	40
4.2 Störungstheorie im periodischen Potential	41
4.2.1 Zonenschema	41
4.2.2 Fourier-Zerlegung	41
4.2.3 Erste Ordnung Störungstheorie	42
4.2.4 Störungstheorie an den Stellen der Bragg-Reflexion	42
4.2.5 Beispiel: $d = 1$	43
4.2.6 $d > 1$	44
4.3 Tight-binding Modell	44
4.3.1 Modell in $d = 1$ Dimension	44
4.3.2 Bloch-Funktionen und Wannier-Funktionen	45
4.3.3 Tunnel-Operatoren, Hamiltonian	46
4.4 Die Bloch-Oszillationen	47
4.4.1 Ortsoperator im tight-binding-Modell. Elektrisches Feld	48
4.4.2 Bloch-Oszillationen eines Wellenpaketes	48
4.4.3 Wannier-Stark-Zustände. Propagator	50
4.5 Das Floquet-Theorem	52
4.5.1 Floquet-Operator	52
4.5.2 Zeitperiodische Hamiltonoperatoren	53
4.5.3 Beispiel: Hamiltonian des Zweiniveausystem	53
4.5.4 Wiederholung QM: Störungstheorie für zeitabhängige Hamiltonians	54
4.5.5 Beispiel: Störungstheorie für Zweiniveausystem	55
5. Die Elektronen als Vielteilchensystem	57
5.1 Wiederholung: Fermionen und Bosonen	57
5.2 Das Ideale Fermi-Gas	59
5.2.1 Einteilchenzustandsdichte	60

5.2.2	Tricks mit der Fermi-Funktion	61
5.2.3	Zustandsdichte von Fermi-Gasen	62
5.2.4	Thermodynamik von Fermi-Gasen	63
5.3	Das Molekularfeld	65
5.3.1	Verteilungsfunktion und kinetische Gleichung	65
5.3.2	Response-Funktionen	67
5.3.3	Die ‘random phase approximation’ (RPA)	68
5.3.4	Plasmonen in $d = 3$ (I)	70
5.3.5	Dielektrizitätsfunktion	72
5.3.6	Abgeschirmte Potentiale, Thomas-Fermi-Theorie	73
5.3.7	Plasmonen in $d = 3$ (II)	74
5.4	Linearer Response und quantenmechanische Korrelationsfunktionen	75
5.4.1	Die Theorie der linearen Antwort	75
5.4.2	Wiederholung: zweite Quantisierung	76
5.4.3	Die Lindhard-Funktion	77
5.4.4	Friedel-Oszillationen	79
5.4.5	Dämpfung und Teilchen-Loch-Anregungen im Elektronengas	81
6.	Elektron-Phonon-Wechselwirkung	83
6.1	Das Deformationspotential	83
6.1.1	V_{e-p} bezogen auf ebene Wellen	85
6.1.2	V_{e-p} bezogen auf eine beliebige Einteilchenbasis $ \alpha\rangle$	85
6.1.3	Anwendung: spontane Emission von Phononen	86
6.1.4	Akustische und optische Phononen	87
6.1.5	Ebene Wellen, ‘Überschall-Knall’	87
6.2	Weitere Elektron-Phonon-Kopplungen	87
6.2.1	Piezoelektrische Wechselwirkung	87
6.2.2	Fröhlich-Parameter, Ionenkristalle	89
6.3	Dekohärenz durch Elektron-Phonon-Wechselwirkung	89
6.3.1	Spin-Boson-Modell	89
6.4	Dekohärenz-Modell	90
6.4.1	Fall $N = 1$ Phononen-Mode	91
6.4.2	Berechnung des Influenzfunktional (Fall $N = 1$ Phononen-Mode)	92
6.4.3	$N > 1$ Phonon-Moden	94
6.5	Anhang: Dekohärenz und Messungen (aus dem SKRIPT QM 1)	96
6.5.1	Einführung	96
6.5.2	Verschiedene Arten von Messungen	98
6.5.3	Modell für eine Messung	99
6.5.4	Messung und Verschränkung	100
6.5.5	Information und Kollaps	101

7.	Supraleitung	103
7.1	Phänomenologie	103
7.1.1	Elektrischer Widerstand	103
7.1.2	Äußeres Magnetfeld H	103
7.1.3	Materialien	104
7.1.4	Isotopen-Effekt	104
7.1.5	Energielücke	104
7.2	Effektive Anziehungskraft zwischen Elektronen	104
7.2.1	Selbstkonsistentes Potential ('Multi-Spezies-RPA')	104
7.2.2	Minimalmodell: Elektronen und Ionen	106
7.2.3	Polaron-Transformation und effektiver Hamiltonian	108
7.3	Das Cooper-Problem	109
7.4	Die BCS-Wellenfunktion	111
7.4.1	Reduzierter Hamiltonoperator	112
7.4.2	Kondensations-Energie	114
7.4.3	Gap-Energie und Einteilchen-Anregungen	114
7.5	Bogoliubov-Transformation	115
7.5.1	Mean-Field-Hamiltonian	115
7.5.2	Quasiteilchen	116
7.5.3	Endliche Temperaturen	118
7.6	Meissner-Effekt, London-Gleichung	119
7.6.1	Stromdichteoperator	119
7.6.2	Londons Annahme	120
7.6.3	Mikroskopische Begründung der Londonschen Vermutung	121
7.7	Wichtige weitere Eigenschaften von Supraleitern	122
7.7.1	Spontan gebrochene globale $U(1)$ -Eichinvarianz	122
7.7.2	Josephson-Effekt	123
7.7.3	Andreev-Reflektion	123
8.	Magnetismus	124
8.1	Freie Elektronen	124
8.1.1	Pauli-Paramagnetismus	124
8.1.2	de-Haas-van-Alphen-Effekt	126
8.1.3	Landau-Diamagnetismus	127
8.2	Atomarer Magnetismus	128
8.2.1	Atom-Modell	128
8.2.2	Ionen mit vollständig gefüllten Schalen	128
8.2.3	Ionen mit unvollständig gefüllten Schalen	129
8.3	Die Austauschwechselwirkung	129
8.3.1	Heitler-London-Theorie des Wasserstoff-Moleküls	130
8.3.2	Austausch und Heisenberg-Hamiltonian	132
8.3.3	Direkter Austausch, Superaustausch, RKKY-Wechselwirkung	133
8.4	Hubbard-Modell	133

8.4.1	$N = 2$ Gitterplätze	134
8.4.2	Starkkopplungs-Limes	136
8.5	Molekularfeldnäherung: Stoner-Theorie	137
8.5.1	Nochmals Austauschwechselwirkung	137
8.5.2	Stoner-Theorie	140

Wiederum verwende ich für dieses Vorlesungsskript eine Reihe von Textbüchern. Im Folgenden sind, wie im Skript selbst, meist nur die AUTORENNAMEN angegeben.

T. Brandes, Berlin 2014.

1. DAS GITTER

Die Festkörpertheorie beginnt traditionsgemäß nicht mit der auf der Hand liegenden, aber viel zu schwierigen Frage, warum Kristallstrukturen existieren. Das ist später eine der Aufgaben der Quanten-Vielteilchenstatistik wechselwirkender Systeme.

Wie in der Thermodynamik, beginnt man - der historischen Entwicklung folgend - mit einer phänomenologischen Beschreibung und Klassifikation dessen, was man vorfindet. Mit dem Konzept des Gitters hat man allerdings bereits früh in der Kristallographie/Chemie einen wichtigen Schritt in die mikroskopische Richtung gemacht ¹.

1.1 Bravais-Gitter

1.1.1 Einführung

Definition Ein **Bravais-Gitter** \mathcal{B} ist ein abstraktes d -dimensionales Punktgitter im \mathbb{R}^d mit Punkten $\mathbf{r} = n_1 \mathbf{a}_1 + \dots + n_d \mathbf{a}_d$: alle Linearkombinationen von l.u. Basisvektoren \mathbf{a}_i mit ganzzahligen Koeffizienten $n_i \in \mathbb{Z}$.

Das sind also abzählbar unendlich viele Punkte. Ränder bzw. endliche Gitter werden erstmal nicht behandelt (Oberflächenphysik, mesoskopische Physik etc.): es geht in der traditionellen FKP um Volumeneffekte (bulk-effects).

- Die Basis $\{\mathbf{a}_i\}$ ist nicht eindeutig! BEISPIEL 2d. Insofern scheint die obige 'basisabhängige' Definition schon mal etwas ungünstig zu sein.
- Die Punkte im Bravais-Gitter sind periodisch angeordnet, das Gitter ist invariant unter einer Translation $T_{\mathbf{R}}$ um einen festen Vektor $\mathbf{R} = m_1 \mathbf{a}_1 + \dots + m_d \mathbf{a}_d \in \mathcal{B}$,

$$\mathbf{r} \in \mathcal{B} \rightsquigarrow T_{\mathbf{R}} \mathbf{r} \in \mathcal{B}. \quad (1.1)$$

- Nicht jedes periodische Punktgitter im \mathbb{R}^d ist jedoch ein Bravais-Gitter: BEISPIEL Graphen ($d = 2$ Bienenwaben-Gitter).

Den letzten Fall ($d = 2$ Bienenwaben-Gitter) kann man auf ein Bravais-Gitter zurückführen, wenn man dessen abstrakte 'Punkte' etwas allgemeiner auffasst ('Bravais-Gitter mit Basis'). Das $d = 2$ Bienenwaben-Gitter ist dann ein Dreiecksgitter mit zwei Basisvektoren $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2$, wobei jeder 'Punkt' aus den zwei 'Unterpunkten' 0 und \mathbf{d} besteht (SKIZZE!)

¹ Das Gesetz der Winkelkonstanz von Steno ist analog zu Daltons Gesetz der multiplen Proportionen ein solcher Schritt

Es lohnt sich also, noch etwas bei den Bravais-Gittern zu bleiben. Wenn wir an tatsächliche Kristalle denken (mineralogische Sammlung von Museen etc.), so fallen *Symmetrien* ins Auge. Weiterhin gibt es offenbar einen Zusammenhang zwischen mikroskopischer Ordnung der Atome/Ionen/Bausteine und dem makroskopischen Erscheinungsbild ('Tracht'). Letzteres macht natürlich nur für endliche Kristalle einen Sinn, das Konzept des Bravais-Gitters ist also hier nur eine Näherung.

Gesetz der Winkelkonstanz, Nicolaus Steno (1636-1686): Bei verschiedenen Individuen derselben Kristallart sind die Winkel zwischen entsprechenden Flächen immer gleich gross.

Dieses Gesetz ist ein früher Hinweis auf die Gitterstruktur fester Kristalle (SKRIPT Kristallograpie Steurer/Weber 2001).

1.1.2 Symmetrien

Bravaisgitter werden in verschiedene Klassen eingeteilt, die sich durch ihre Symmetrieeigenschaften unterscheiden.

Definition Die Gruppe aller Symmetrie-Operationen σ , die ein Bravaisgitter \mathcal{B} invariant lassen, heißt **Raumgruppe** von \mathcal{B} .

Zunächst kann man die Symmetrien in Translationen $T_{\mathbf{R}}$ und Punkttransformationen S einteilen. Letztere sind Symmetrien, die den 'Ursprung' (Punkt 0) des Gitters invariant lassen.

Definition Die Gruppe aller Punkttransformationen von \mathcal{B} heißt **Punktgruppe** von \mathcal{B} .

Es gilt

Satz 1. Jede Symmetrie-Operation σ eines Bravaisgitters \mathcal{B} kann man als Produkt einer Translation mit einer Punkttransformation S schreiben.

Zum Beweis ASHCROFT/MERMIN (AM) schreibt man einfach $\sigma = T_{\mathbf{R}}T_{-\mathbf{R}}\sigma$ mit $\mathbf{R} = \sigma(0)$. Dann läßt $S \equiv T_{-\mathbf{R}}\sigma$ den Ursprung invariant.

Die Punkttransformationen werden eingeteilt in Drehungen, Inversionen und Spiegelungen. BEISPIEL kubisches Bravaisgitter, Drehungen um verschiedene Achsen.

Mögliche Rotationssymmetrien in $d = 3$ Bravaisgittern \mathcal{B} : Die Rotationen werden durch Drehmatrizen O dargestellt, die sich auf die Normalform

$$AOA^{-1} = \begin{pmatrix} \cos \phi & -\sin \phi & 0 \\ \sin \phi & \cos \phi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (1.2)$$

bringen lassen. Allerdings hat O wegen $O\mathbf{r} \in \mathcal{B}$ für $\mathbf{r} \in \mathcal{B}$ nur ganzzahlige Komponenten, also

$$\begin{aligned} \text{Tr}O &= \text{Tr}AOA^{-1} = 2 \cos \phi + 1 \in \mathbb{Z} \rightsquigarrow 2 \cos \phi \in \{-2, 1, 0, 1, 2\} \\ &\rightsquigarrow \phi \in \{0, \frac{\pi}{3}, \frac{\pi}{2}, \frac{2\pi}{3}, \pi\} \end{aligned} \quad (1.3)$$

Es gibt also nur endlich viele Rotationssymmetrien für Bravaisgitter! Die entsprechenden Symmetrien werden als

$$1, D_6, D_4, D_3, D_2. \quad (1.4)$$

bezeichnet, es gilt $(D_n)^n = 1$.

1.1.3 Einheitszellen

Wegen der Translationssymmetrie kann man ein Bravais-Gitter \mathcal{B} aus einer **primitiven Einheitszelle** durch einfache Translationen $T_{\mathbf{R}}$, $\mathbf{R} \in \mathcal{B}$ ohne Überlappungen oder Leerstellen vollständig aufbauen. Die primitive Einheitszelle ist allerdings nicht eindeutig bestimmt. Häufig wählt man das von den Basisvektoren \mathbf{a}_i aufgespannte Parallelepiped.

Eine weitere Möglichkeit ist die folgende:

Definition Die **Wigner-Seitz-Zelle** eines Bravais-Gitter \mathcal{B} ist um einen Punkt 0 aus \mathcal{B} zentriert und besteht aus allen Punkten, deren Abstand zu 0 kleiner ist als zu allen anderen Punkten $\mathbf{R} \in \mathcal{B}$.

1.2 Kristallstrukturen

Wir betrachten jetzt allgemein periodische Strukturen in $d = 3$ Raumdimensionen und versuchen eine Definition:

Definition Ein **Kristall** ist ein Bravais-Gitter \mathcal{B} , dessen abstrakte Punkte eine weitere innere Struktur haben.

Die innere Struktur bezieht sich auf die bereits oben erwähnten Bravais-Gitter mit Basis, die z.B. die Position der Atome innerhalb einer primitiven Einheitszelle von \mathcal{B} beschreiben.

1.2.1 Die sieben Kristallsysteme und vierzehn Bravais-Gitter

Satz 2. *In $d = 3$ gibt es genau sieben verschiedene Punktgruppen. Jedes Bravais-Gitter \mathcal{B} gehört zu einer dieser Punktgruppen.*

Entsprechend spricht man von den **sieben Kristallsystemen** ($d = 3$).

Satz 3. *In $d = 3$ gibt es genau vierzehn verschiedene Raumgruppen. Jedes Bravais-Gitter \mathcal{B} gehört zu einer dieser Raumgruppen.*

Entsprechend gibt es vierzehn verschiedene Arten von Bravais-Gittern ($d = 3$).

Beide ohne Beweis. AM: Frankheim (1842) gab zunächst 15 Möglichkeiten an, Bravais (1845) gab dann als erster die korrekten 14 Möglichkeiten an.

1.2.2 Die 230 Kristallgitter

Kristalle sind Bravais-Gitter mit einer Basis, die die innere Struktur der (abstrakten) Bravais-Gitterpunkte beschreibt. Die Symmetrieeigenschaften dieser inneren Struktur führt dazu, dass es wesentlich mehr Typen von Kristallgittern gibt als es Typen von Bravais-Gittern gibt. Wie bei den Bravais-Gittern unterscheidet man zwischen kristallographischen Punktgruppen, die jeweils einen Punkt invariant lassen (keine Translation), und den kristallographischen Raumgruppe, die auch Translationen zulassen.

Satz 4. *Es gibt 32 kristallographische Punktgruppen und 230 kristallographische Raumgruppen.*

(ohne Beweis).

1.3 Das reziproke Gitter

Das reziproke Gitter spielt eine zentrale Rolle bei der physikalischen und mathematischen Analyse Gitter-periodischer Strukturen, z.B. bei der Röntgenbeugung an Kristallen oder der Fourier-Entwicklung periodischer Funktionen. Wir wiederholen zunächst unsere Definition, die wir in den mathematischen Methoden (SKRIPT SS 2008) kennengelernt hatten:

1.3.1 Definition

LITERATUR: N. W. Ashcroft, N. D. Mermin, 'Solid State Physics'. E. Klingbeil, 'Tensorrechnung für Ingenieure'.

Im R^3 sei \mathbf{g}_i die (kovariante) Basis eines Gitters \mathcal{B} aus Punkten $\mathbf{R} = n^i \mathbf{g}_i$ mit ganzen Zahlen n^i . Solch ein Gitter wird auch als **Bravais-Gitter** bezeichnet. Es ist ein Gitter im *Ortsraum*.

Bei der Analyse von Bravais-Gittern benutzt man häufig Streuexperimente (z.B. mit Photonen, Neutronen, Elektronen etc.), die einer Fourieranalyse mit ebenen Wellen

$$\Psi_{\mathbf{K}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{K}\mathbf{r}} \quad (1.5)$$

entsprechen. Man definiert das **reziproke Gitter** \mathcal{R} als die Menge aller \mathbf{K} mit

$$\Psi_{\mathbf{K}}(\mathbf{r}) = \Psi_{\mathbf{K}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}), \quad \mathbf{R} \in \mathcal{B}, \quad (1.6)$$

denn für solche \mathbf{K} -(Differenz)vektoren man bekommt konstruktive Interferenz (von-Laue-Bedingung).

Das reziproke Gitter ist ein Gitter im *k-Raum*. Seine \mathbf{K} -Vektoren müssen also

$$e^{i\mathbf{K}\mathbf{R}} = 1, \quad \mathbf{R} \in \mathcal{B} \rightsquigarrow \mathbf{K}\mathbf{R} = 2\pi m \quad (1.7)$$

mit einer ganzen Zahl m erfüllen. Wir definieren die kontravariante Basis \mathbf{g}^i des reziproken Gitters mit $\mathbf{g}_i \mathbf{g}^j = \delta_i^j$ und schreiben die \mathbf{K} -Vektoren als

$$\mathbf{K} = 2\pi k_i \mathbf{g}^i \rightsquigarrow \mathbf{K}\mathbf{R} = 2\pi k_i \mathbf{g}^i n^j \mathbf{g}_j = 2\pi k_i n^i, \quad (1.8)$$

wobei der Faktor 2π herausgezogen wurde, so dass die kovarianten Koeffizienten von \mathbf{k} also 2π mal eine ganze Zahl k_i sein müssen, damit m eine ganze Zahl ist.

Die kontravariante Basis erhält man mittels Kreuzprodukt (AUFGABE),

$$\mathbf{g}^1 = \frac{\mathbf{g}_2 \times \mathbf{g}_3}{\mathbf{g}_1(\mathbf{g}_2 \times \mathbf{g}_3)}, \quad \mathbf{g}^2 = \frac{\mathbf{g}_3 \times \mathbf{g}_1}{\mathbf{g}_1(\mathbf{g}_2 \times \mathbf{g}_3)}, \quad \mathbf{g}^3 = \frac{\mathbf{g}_1 \times \mathbf{g}_2}{\mathbf{g}_1(\mathbf{g}_2 \times \mathbf{g}_3)}. \quad (1.9)$$

Wir haben also zusammenfassend

$$\mathbf{R} = n^i \mathbf{g}_i \in \mathcal{B}, \quad \text{Gitter im Ortsraum} \quad (1.10)$$

$$\mathbf{K} = 2\pi k_i \mathbf{g}^i \in \mathcal{R}, \quad \text{reziprokes Gitter} \quad (1.11)$$

Groß-/Kleinschreibweise bei Vektoren: Großbuchstaben bezeichnen Gittervektoren (ganzzahlige Linearkombinationen von Basisvektoren). Kleinbuchstaben bezeichnen 'kontinuierliche' Vektoren.

Die Vektoren des reziproken Gitters können als Linearformen aufgefasst werden: sie wirken auf Vektoren des Gitters im Ortsraum gemäß Gl. (1.7) als spezielle Linearformen, $\mathbf{R} \rightarrow \mathbf{KR} = 2\pi m$. Die kontravariante Basis \mathbf{g}^i ist also eine Basis des Raums (Dualraum), der dual zu dem von der kovarianten Basis \mathbf{g}_i aufgespannten Raum ist.

In der Festkörperphysik definiert man den Faktor 2π oft auch in die Basis $\mathbf{b}^i \equiv 2\pi \mathbf{g}^i$ hinein und die kovarianten Koeffizienten von \mathbf{k} ohne den Faktor 2π . Dann gilt für die Basis des reziproken Gitters

$$\mathbf{b}^1 = 2\pi \frac{\mathbf{g}_2 \times \mathbf{g}_3}{\mathbf{g}_1(\mathbf{g}_2 \times \mathbf{g}_3)}, \quad \mathbf{b}^2 = 2\pi \frac{\mathbf{g}_3 \times \mathbf{g}_1}{\mathbf{g}_1(\mathbf{g}_2 \times \mathbf{g}_3)}, \quad \mathbf{b}^3 = 2\pi \frac{\mathbf{g}_1 \times \mathbf{g}_2}{\mathbf{g}_1(\mathbf{g}_2 \times \mathbf{g}_3)}, \quad (1.12)$$

mit der Metrik

$$\mathbf{b}^i \mathbf{g}_j = 2\pi \delta_{ij} \quad (1.13)$$

und den Komponenten der \mathbf{K} -Vektoren

$$\mathbf{K} = k_1 \mathbf{b}^1 + k_2 \mathbf{b}^2 + k_3 \mathbf{b}^3, \quad k_i \in \mathbb{Z}. \quad (1.14)$$

Man erkennt daran direkt: Das reziproke Gitter ist selber wieder ein Bravaisgitter. Es gilt weiterhin (ÜBUNG)

Satz 5. *Das reziproke Gitter eines reziproken Gitters \mathcal{R} eines Bravaisgitters \mathcal{B} ist das Bravaisgitters \mathcal{B} selbst. Das Volumen einer primitiven Einheitszelle von \mathcal{R} ist $(2\pi)^3/v$, wenn v das Volumen einer primitiven Einheitszelle von \mathcal{B} ist.*

Eine weitere wichtige Definition ist

Definition Die Wigner-Seitz-Zelle des reziproken Gitters \mathcal{R} heißt **erste Brillouin-Zone** von \mathcal{R} .

1.3.2 Fourier-Reihen für Bravaisgitter-periodische Funktionen

Wir erinnern uns an die (komplexen) Fourier-Reihen in einer Dimension ((SKRIPT Mathematische Methoden SS 2008): Man definiert die komplexe Fourier-Reihen einer periodischen Funktion $f(x) = f(x + 2L)$ auf dem Intervall $[-L, L]$ als

$$f(x) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} c_n e^{i\frac{n\pi}{L}x}, \quad c_n = \frac{1}{2L} \int_{-L}^L dx f(x) e^{-i\frac{n\pi}{L}x}. \quad (1.15)$$

mit komplexen Koeffizienten c_n . Man bezeichnet diese Darstellung von $f(x)$ dann als Entwicklung nach ebenen (laufenden) Wellen.

Satz 6. *Ein Funktion $f(\mathbf{r})$ im Ortsraum habe die Periodizität eines Bravais-Gitters \mathcal{B} , $f(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = f(\mathbf{r})$ für $\mathbf{R} \in \mathcal{B}$. Dann gilt die Fourierdarstellung (Summe über das reziproke Gitter \mathcal{R}),*

$$f(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{K} \in \mathcal{R}} f_{\mathbf{K}} e^{i\mathbf{K}\mathbf{r}}, \quad f_{\mathbf{K}} = \frac{1}{v} \int_C d\mathbf{r} e^{-i\mathbf{K}\mathbf{r}} f(\mathbf{r}) \quad (1.16)$$

Das Integral läuft über eine (beliebige) primitive Einheitszelle C von \mathcal{B} mit Volumen v .

Zum Beweis sieht man zunächst, dass wegen $f(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = f(\mathbf{r})$ die Beziehung $e^{i\mathbf{K}\mathbf{R}} = 1$ gelten muss, d.h. es muss $\mathbf{K} \in \mathcal{R}$ gelten. Weiterhin bilden die Funktionen

$$\phi_{\mathbf{K}}(\mathbf{r}) \equiv \frac{1}{\sqrt{v}} e^{i\mathbf{K}\mathbf{r}} \quad (1.17)$$

ein vollständiges Orthonormalsystem auf einer EZ von \mathcal{B} mit Volumen v :

$$\begin{aligned} \int_C d\mathbf{r} \phi_{\mathbf{K}}^*(\mathbf{r}) \phi_{\mathbf{K}'}(\mathbf{r}) &= \frac{1}{v} \int_C d\mathbf{r} e^{i(\mathbf{K}' - \mathbf{K})\mathbf{r}} \\ &= \int_0^1 dx \int_0^1 dy \int_0^1 dz e^{2\pi i(\delta k_x x + \delta k_y y + \delta k_z z)} = \delta_{\mathbf{K}', \mathbf{K}}, \end{aligned} \quad (1.18)$$

wobei wir das Volumenintegral auf den Einheitswürfel transformiert haben ($\mathbf{r} = x\mathbf{g}_1 + y\mathbf{g}_2 + z\mathbf{g}_3$) und dadurch das Volumen v losgeworden sind. Daraus folgt insbesondere schon der Fourier-Koeffizient $f_{\mathbf{K}}$ in Gl. (1.16). Die Vollständigkeit ist, wenn man mathematisch korrekt sein will, etwas schwieriger zu beweisen (Hilberträume, Weierstraßscher Approximationssatz etc. siehe SKRIPT Quantenmechanik). Wir erkennen aber aus Gl. (1.16) direkt, dass

$$f(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{K} \in \mathcal{R}} \frac{1}{v} \int_C d\mathbf{r}' e^{-i\mathbf{K}\mathbf{r}'} f(\mathbf{r}') e^{i\mathbf{K}\mathbf{r}} = \int d\mathbf{r}' \left[\chi_C(\mathbf{r}) \frac{1}{v} \sum_{\mathbf{K} \in \mathcal{R}} e^{i\mathbf{K}(\mathbf{r} - \mathbf{r}')} \right] f(\mathbf{r}') \quad (1.19)$$

gelten muss, wobei die charakteristische Funktion von $\chi_C(\mathbf{r})$ den Wert eins für $\mathbf{r} \in C$ hat und Null sonst.

Die eckige Klammer muss die Deltafunktion $\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ ergeben - die Integration auf der rechten Seite reproduziert dann gerade $f(\mathbf{r})$, d.h.

$$\chi_C(\mathbf{r}') \times \frac{1}{v} \sum_{\mathbf{K} \in \mathcal{R}} e^{i\mathbf{K}(\mathbf{r}-\mathbf{r}')} = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'), \quad (1.20)$$

wobei die charakteristische Funktion von C den Wert eins für $\mathbf{r} \in C$ hat und Null sonst. Wir können in dieser Formel $\chi_C(\mathbf{r}')$ loswerden, indem wir sie um $\mathbf{R} \in \mathcal{B}$ verschieben und über das ganze Bravais-Gitter \mathcal{B} summieren:

$$\sum_{\mathbf{R} \in \mathcal{B}} \chi_C(\mathbf{r}' + \mathbf{R}) \times \frac{1}{v} \sum_{\mathbf{K} \in \mathcal{R}} e^{i\mathbf{K}(\mathbf{r}-\mathbf{r}'+\mathbf{R})} = \sum_{\mathbf{R} \in \mathcal{B}} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}' + \mathbf{R}) \quad (1.21)$$

Wegen $e^{i\mathbf{K}\mathbf{R}} = 1$ und $\sum_{\mathbf{R} \in \mathcal{B}} \chi_C(\mathbf{r}' + \mathbf{R}) = 1$ (\mathbf{r}' muss ja in genau einer der um \mathbf{R} verschobenen Zellen liegen) gilt also die wichtige Formel (Umbenennung $\mathbf{r} - \mathbf{r}' \rightarrow \mathbf{r}$)

$$\frac{1}{v} \sum_{\mathbf{K} \in \mathcal{R}} e^{i\mathbf{K}\mathbf{r}} = \sum_{\mathbf{R} \in \mathcal{B}} \delta(\mathbf{r} + \mathbf{R}). \quad (1.22)$$

Der Satz kann auf periodische Funktionen im \mathbf{k} -Raum übertragen werden (d Dimensionen):

Satz 7. Eine Funktion $g(\mathbf{k})$ im \mathbf{k} -Raum habe die Periodizität eines reziproken Gitters \mathcal{R} , $g(\mathbf{k} + \mathbf{K}) = g(\mathbf{k})$ für $\mathbf{K} \in \mathcal{R}$. Dann gilt die Fourierdarstellung (Summe über das Bravais-Gitter \mathcal{B} als reziprokes Gitter von \mathcal{R}),

$$g(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{R} \in \mathcal{B}} g_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}}, \quad g_{\mathbf{R}} = \frac{v}{(2\pi)^d} \int_C d\mathbf{k} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{R}} g(\mathbf{k}) \quad (1.23)$$

Das Integral läuft über eine (beliebige) primitive Einheitszelle C von \mathcal{R} mit Volumen $(2\pi)^d/v$, also z.B. die erste Brillouin-Zone.

Weiterhin gilt die entsprechende Formel

$$\frac{v}{(2\pi)^d} \sum_{\mathbf{R} \in \mathcal{B}} e^{i\mathbf{R}\mathbf{k}} = \sum_{\mathbf{K} \in \mathcal{R}} \delta(\mathbf{k} + \mathbf{K}). \quad (1.24)$$

1.4 Ergänzungen

In der Vorlesung werden wir *Quasikristalle* aus Zeitgründen nicht behandeln.

2. PHONONEN

(MADELUNG I) Einen realen Festkörper nähert man in der theoretischen Beschreibung meist durch ein System aus Ionen n und (Valenz)-Elektronen e , die inneren Elektronen der Atome betrachtet man also meist gar nicht. Selbst in dieser Näherung läßt sich die Schrödingergleichung mit dem Hamiltonoperator

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_e + \mathcal{H}_n + \mathcal{H}_{en} \quad (2.1)$$

natürlich nicht exakt lösen. Hierbei beschreibt \mathcal{H}_e den elektronischen Anteil inkl. Wechselwirkungen zwischen den Valenzelektronen, \mathcal{H}_n den ionischen Anteil, und \mathcal{H}_{en} die Wechselwirkung zwischen Valenzelektronen und Ionen.

2.1 Born-Oppenheimer-Näherung

In der folgenden **Born-Oppenheimer-Näherung** werden wir benutzen, dass das Massenverhältnis

$$\frac{m}{M} \ll 1 \quad (2.2)$$

aus Elektronen- und Ionenmasse sehr klein ist. Wir betrachten eine (abstrakte) Ortsdarstellung mit $q \equiv \{\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N\}$ für die Elektronen und $X \equiv \{\mathbf{X}_1, \dots, \mathbf{X}_N\}$ für die Ionen (entsprechend die Impulse p and P ,

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}(q, p; X, P) = \mathcal{H}_e(q, p) + \mathcal{H}_n(X, P) + \mathcal{H}_{en}(q, X). \quad (2.3)$$

Der Spin ist hier nicht berücksichtigt. Zur Lösung der SG $\mathcal{H}\Psi = \mathcal{E}\Psi$ betrachten wir den Ansatz

$$\Psi(q, X) = \psi_e(q, X)\phi_n(X), \quad (2.4)$$

bei dem der elektronische Anteil die SG

$$[\mathcal{H}_e(q, p) + \mathcal{H}_{en}(q, X)]\psi_e(q, X) = E(X)\psi_e(q, X) \quad (2.5)$$

erfüllt, in der X als externe klassische Variable auftritt. Die Eigenwerte $E(X)$ müssen dann auch von X abhängen, und wir bekommen

$$\begin{aligned} \mathcal{H}\psi_e\phi_n &\equiv [\mathcal{H}_e + \mathcal{H}_n + \mathcal{H}_{en}]\psi_e\phi_n \\ &= [\mathcal{H}_n + E(X)]\psi_e\phi_n \quad (?) = \mathcal{E}\psi_e\phi_n \end{aligned} \quad (2.6)$$

Das Fragezeichen deutet an, was wir gerne hätten: da \mathcal{H}_n und $E(X)$ nur von den Ionen-Koordinaten abhängen, hätte man gerne eine Gleichung wie

$$[\mathcal{H}_n + E(X)] \phi_n(X) = \mathcal{E} \phi_n(X), \quad (2.7)$$

da man dann am Ziel wäre. Der Operator \mathcal{H}_n enthält jedoch die Impulse P , die auf X in $\psi_e(q, X)$ wirken, d.h.

$$\begin{aligned} \mathcal{H} \psi_e \phi_n &= \psi_e [\mathcal{H}_n + E(X)] \phi_n + [\mathcal{H}_n \psi_e \phi_n - \psi_e \mathcal{H}_n \phi_n] \\ &= \mathcal{E} \psi_e \phi_n + [\mathcal{H}_n \psi_e \phi_n - \psi_e \mathcal{H}_n \phi_n]. \end{aligned} \quad (2.8)$$

Bis auf den unterstrichenen Term hat man es also fast geschafft. Wenn man diesen Term vernachlässigt, hat man die zwei separaten SG der Born-Oppenheimer-Näherung,

$$\begin{aligned} [\mathcal{H}_e(q, p) + \mathcal{H}_{en}(q, X)] \psi_e(q, X) &= E(X) \psi_e(q, X) \quad \text{elektronischer Anteil} \\ [\mathcal{H}_n + E(X)] \phi_n(X) &= \mathcal{E} \phi_n(X) \quad \text{Ionen-Anteil.} \end{aligned} \quad (2.9)$$

Deren Bedeutung ist die folgende:

- Der elektronische Anteil wird berechnet, als wären die Ionen vollkommen fest.
- Die Eigenwerte der Energie $E(X)$ im elektronischen Anteil stellt eine potentielle Energie für die Ionen dar.

Anschaulich macht das Sinn, weil die Ionen wegen ihrer großen Masse 'wesentlich langsamer' als die Elektronen sind. Begründung für die Vernachlässigung des unterstrichenen Terms (Adiabatizität, geometrische Phase) : siehe SKRIPT Statistische Physik 2007 sowie VL Scherz bzw. Lehrbücher.

2.2 Kleine Schwingungen der Ionen

Im Folgenden betrachten wir nur die Ionen und nehmen die Eigenwerte der Energie $E(X)$ im elektronischen Anteil als gegeben. Die Ionen-SG

$$[\mathcal{H}_n + E(X)] \phi_n(X) = \mathcal{E} \phi_n(X) \quad (2.10)$$

ist immer noch viel zu kompliziert wegen die Ion-Ion-Wechselwirkung und der komplizierten Energielandschaft, die durch $E(X)$ definiert wird.

In realen Kristallen gibt es aber anschaulich wohldefinierte Ruhelagen R_n der Ionen, um die die potentielle Energie entwickelt werden kann. Wir beschreiben die Bewegung der Ionen in der **Näherung der kleinen Schwingungen** um diese Ruhelagen. Kleine (harmonische) Schwingungen sind ein aus der klassischen Mechanik wohlbekanntes Problem, das wir deshalb hier kurz wiederholen (MECHANIK-Skript 2008).

Kleine Schwingungen spielen eine wichtige Rolle als Modellsystem nicht nur in der Mechanik, sondern auch in anderen Gebieten der Physik, z.B. Molekül- und Festkörperphysik, Quantenmechanik, bis hin zu modernen Quantenfeldtheorien. Das zugrundeliegende mechanische Problem ist letztendlich das eines Systems von mit Federn gekoppelten Massen, deren Bewegung (die relativ komplex aussehen kann) man durch geschickte Koordinatenwahl auf Überlagerungen von *Eigenschwingungen* reduzieren kann.

2.2.1 Lagrange-Funktion

Wir betrachten ein System, dessen potentielle Energie V sich in generalisierten Ortskoordinaten x_1, \dots, x_f um ein lokales Minimum und den Punkt \mathbf{x}_0 entwickeln lässt,

$$V(\mathbf{x}) = V(\mathbf{x}_0) + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^f \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j} \right) q_i q_j + O(q_k^3), \quad \mathbf{q} \equiv \mathbf{x} - \mathbf{x}_0, \quad (2.11)$$

wobei die q_i die Komponenten des Vektors \mathbf{q} sind, der die Auslenkungen aus der Ruhelage \mathbf{x}_0 angibt. Da es sich um ein lokales Minimum handelt, verschwinden die ersten Ableitungen.

Man nähert jetzt die potentielle Energie V quadratisch, indem man alle höheren Terme der Taylor-Entwicklung vernachlässigt, und schreibt

$$V(\mathbf{x}) = V(\mathbf{x}_0) + \frac{1}{2} \mathbf{q}^T \underline{\underline{V}} \mathbf{q}, \quad \mathbf{q} \equiv \mathbf{x} - \mathbf{x}_0, \quad (2.12)$$

mit der *Matrix* $\underline{\underline{V}}$ der zweiten Ableitungen des Potentials an der Stelle \mathbf{x}_0 . Da $V(\mathbf{x}_0)$ eine feste Konstante ist, hängt der Wert der potentiellen Energie also nur von den *kleinen Auslenkungen* q_i ab und wird durch die obige *quadratische Form* $\frac{1}{2} \mathbf{q}^T \underline{\underline{V}} \mathbf{q}$ mit der symmetrischen Matrix $\underline{\underline{V}}$ definiert. Im Folgenden lassen wir die Konstante $V(\mathbf{x}_0)$ weg, da die EL-Bewegungsgleichungen der Koordinaten q_i von ihr natürlich nicht abhängen.

Entsprechend setzt man für die *kinetische Energie* einen Ausdruck an, der quadratisch in den verallgemeinerten Geschwindigkeiten \dot{q}_i ist,

$$T = \frac{1}{2} \dot{\mathbf{q}}^T \underline{\underline{T}}(\mathbf{q}) \dot{\mathbf{q}}, \quad (2.13)$$

was für alle praktischen Fälle hinreichend allgemein ist. Damit schreiben wir die Lagrange-Funktion unseres Systems als

$$L = \frac{1}{2} \dot{\mathbf{q}}^T \underline{\underline{T}} \dot{\mathbf{q}} - \frac{1}{2} \mathbf{q}^T \underline{\underline{V}} \mathbf{q}, \quad (2.14)$$

wobei wir hier und im Folgenden die Striche unter T und V weglassen und damit jeweils die $f \times f$ Matrizen der quadratischen Formen der kinetischen und potentiellen Energie bezeichnen.

Physikalisch beschreibt diese Lagrange-Funktion ein **System von f gekoppelten linearen harmonischen Oszillatoren**, wie wir im Folgenden sehen werden.

2.2.2 Normalkoordinaten

Ziel ist es, durch Einführung neuer Koordinaten die Lagrange-Funktion und damit die Bewegungsgleichungen nochmals wesentlich zu vereinfachen. Wir führen neue Koordinaten $\mathbf{Q} = (Q_1, \dots, Q_f)^T$ ein,

$$\mathbf{q} = A\mathbf{Q}, \quad A \equiv (\mathbf{a}_1, \dots, \mathbf{a}_f). \quad (2.15)$$

Hierbei ist A eine reguläre Matrix aus Spaltenvektoren \mathbf{a}_i , die als Vektoren der **Normalmoden (Eigenmoden)** bezeichnet wird. Es gilt z.B.

$$\mathbf{Q} = (1, 0, \dots, 0)^T \rightsquigarrow \mathbf{q} = \mathbf{a}_1, \quad \mathbf{Q} = (0, 1, \dots, 0)^T \rightsquigarrow \mathbf{q} = \mathbf{a}_2, \quad (2.16)$$

d.h. Q_1 entspricht der ersten Normalmode, Q_2 der zweiten usw. Wir bestimmen die Vektoren der Normalmoden so, dass die Lagrangefunktion und damit die Bewegungsgleichungen in den neuen Koordinaten \mathbf{Q} *entkoppeln*, d.h.

$$L = \frac{1}{2} \dot{\mathbf{q}}^T T \dot{\mathbf{q}} - \frac{1}{2} \mathbf{q}^T V \mathbf{q} = \frac{1}{2} \dot{\mathbf{Q}}^T \dot{\mathbf{Q}} - \frac{1}{2} \mathbf{Q}^T D \mathbf{Q} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^f \left(\dot{Q}_i^2 - \lambda_i Q_i^2 \right), \quad (2.17)$$

wobei $D = \text{diag}(\lambda_1, \dots, \lambda_f)$ eine zu bestimmende Diagonalmatrix ist. In den neuen Koordinaten \mathbf{Q} entkoppeln die Euler-Lagrange-Gleichungen zweiter Art,

$$\ddot{Q}_i(t) + \lambda_i Q_i(t) = 0, \quad (2.18)$$

was sofort in der Form

$$Q_i(t) = \alpha_i e^{i\omega_i t} + \beta_i e^{-i\omega_i t}, \quad \omega_i^2 = \lambda_i \quad (2.19)$$

mit den jeweils zwei Konstanten α_i, β_i , die z.B. durch die Anfangsbedingung festgelegt werden, gelöst wird. Zur Lösung benötigen wir also nur die Diagonalmatrix D und die Matrix A der Normalmoden, ohne dann noch weitere Differentialgleichungen lösen zu müssen: damit ist das Problem auf ein reines Lineare-Algebra-Problem reduziert.

Wir bestimmen die Normalmoden \mathbf{a}_i durch Einsetzen von $\mathbf{q} = A\mathbf{Q}$ in die Lagrange-Funktion,

$$L = \frac{1}{2} \dot{\mathbf{Q}}^T A^T T A \dot{\mathbf{Q}} - \frac{1}{2} \mathbf{Q}^T A^T V A \mathbf{Q}, \quad (2.20)$$

es müssen also die **simultanen Ähnlichkeitstransformationen**

$$A^T T A = 1 \quad (2.21)$$

$$A^T V A = D \quad (2.22)$$

gelten, aus denen sofort

$$A^T V A = A^T T A D \rightsquigarrow V A = T A D \quad (2.23)$$

folgt, denn A und damit A^T soll nicht-singulär sein. Die letzte Matrix-Gleichung können wir als **verallgemeinertes Eigenwertproblem** aufschreiben,

$$V \mathbf{a}_i = \lambda_i T \mathbf{a}_i \quad (2.24)$$

$$V(\mathbf{a}_1, \dots, \mathbf{a}_f) = T(\lambda_1 \mathbf{a}_1, \dots, \lambda_f \mathbf{a}_f) \Leftrightarrow V A = T A D, \quad A \equiv (\mathbf{a}_1, \dots, \mathbf{a}_f). \quad (2.25)$$

Die positiven Wurzeln der Eigenwerte λ_i werden als **Eigenfrequenzen** ω_i bezeichnet,

$$\omega_i = \sqrt{\lambda_i}, \quad (2.26)$$

vgl Gl. (2.19). Damit die Gleichung $V\mathbf{a}_i = \lambda_i T\mathbf{a}_i$ nichttriviale ($\mathbf{a}_i \neq 0$) Lösungen hat, muss die Determinante des zugehörigen linearen Gleichungssystems verschwinden, d.h.

$$\det(V - \lambda T) = 0. \quad (2.27)$$

Das ist analog zur üblichen Bestimmung von Eigenwerten einer Matrix V , nur dass hier statt der sonst üblichen Einheitsmatrix 1 die Matrix T auftritt. Die Lösungsstrategie ist also analog zur üblichen Bestimmung von Eigenwerten und Eigenvektoren: Wir finden zunächst die Eigenfrequenzen, d.h. die Lösungen λ_i von $\det(V - \lambda_i T) = 0$, und benutzen diese zum Bestimmen der Normalmoden, d.h. der Eigenvektoren \mathbf{a}_i in $V\mathbf{a}_i = \lambda_i T\mathbf{a}_i$.

AUFGABE: Zeige, dass für positiv definites T die Eigenfrequenzen reell sind.

2.2.3 Bemerkungen zur Normalform von L , Hamiltonfunktion H

Die neuen Koordinaten $\mathbf{Q} = (Q_1, \dots, Q_f)^T$ in der Lagrangefunktion L , Gl. (2.17), sind insofern abstrakt, als dass sie die physikalische Dimension $\text{kg}^{1/2} \text{m}$ haben, aber so etwas kennen wir ja bereits von anderen kanonischen Transformationen. Die zugehörige Hamiltonfunktion H erhalten wir mittels der kanonischen Impulse

$$P_i = \frac{\partial L}{\partial \dot{Q}_i} = \dot{Q}_i \quad (2.28)$$

als

$$H = \sum_{i=1}^f \left(\frac{1}{2} P_i^2 + \frac{1}{2} \omega_i^2 Q_i^2 \right). \quad (2.29)$$

Wir erkennen, dass es sich hierbei um ein System von f entkoppelten harmonischen Oszillatoren mit Masse 1 handelt. Das Entscheidende sind natürlich die Bewegungsgleichungen (EL oder Hamilton), deren Lösung wir wegen der Entkopplung immer sofort hinschreiben können, vgl. Gl. (2.19). Die Standard-Form Gl. (2.29) spielt eine zentrale Rolle bei der Beschreibung kleiner Schwingungen in der Quantenmechanik. Dort entsprechen die ω_i den Eigenfrequenzen der f **Phononenmoden**.

2.2.4 Beispiele

2.2.4.1 Gekoppelte Massenpunkte

Wir betrachten das System mit

$$L = \frac{1}{2} m_1 \dot{q}_1^2 + \frac{1}{2} m_2 \dot{q}_2^2 - \left[\frac{1}{2} k q_1^2 + \frac{1}{2} k q_2^2 + \frac{1}{2} k (q_1 - q_2)^2 \right] \quad (2.30)$$

$$(2.31)$$

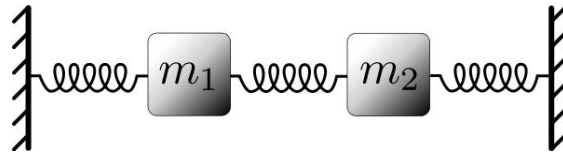


Fig. 2.1: Normalmoden ©WIKIPEDIA http://en.wikipedia.org/wiki/Normal_mode

also

$$T = \begin{pmatrix} m_1 & 0 \\ 0 & m_2 \end{pmatrix}, \quad V = k \begin{pmatrix} 2 & -1 \\ -1 & 2 \end{pmatrix}. \quad (2.32)$$

Für den einfacheren Spezialfall $m_1 = m_2$ finden wir die Eigenfrequenzen aus

$$\det(V - \lambda T) = 0 \rightsquigarrow \begin{vmatrix} 2k - m\lambda & -k \\ -k & 2k - m\lambda \end{vmatrix} = 0 \quad (2.33)$$

$$\rightsquigarrow (-2k + m\lambda)^2 - k^2 = 0 \rightsquigarrow -2k + m\lambda = \pm k \quad (2.34)$$

$$\rightsquigarrow \lambda_1 = \frac{k}{m}, \quad \lambda_2 = 3\frac{k}{m}. \quad (2.35)$$

Die Eigen(winkel)frequenzen ω_i sind also

$$\omega_1 = \sqrt{\frac{k}{m}}, \quad \omega_2 = \sqrt{3\frac{k}{m}}. \quad (2.36)$$

Das stimmt mit dem überein, was wir in MM bereits direkt durch Lösung der gekoppelten Bewegungsgleichungen mittels **Exponentialansatz** berechnet hatten. Die zugehörigen Normalmoden (Eigenmoden) \mathbf{a}_i finden wir als **Eigenvektoren von $V - \lambda_i T$** , d.h.

$$(V - \lambda_1 T)\mathbf{a}_1 = 0 \rightsquigarrow \mathbf{a}_1 = \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad \text{zu } \omega_1^2 \quad (2.37)$$

$$(V - \lambda_2 T)\mathbf{a}_2 = 0 \rightsquigarrow \mathbf{a}_2 = \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix}, \quad \text{zu } \omega_2^2. \quad (2.38)$$

AUFGABE:

- Bestimmen Sie für das obige Beispiel die Lösung des Anfangswertproblems $x_1(t=0) = x_{10}$, $x_2(t=0) = x_{20}$, $\dot{x}_1(t=0) = v_{10}$, $\dot{x}_2(t=0) = v_{20}$.
- Bestimmen Sie mit der obigen Methode die Eigenfrequenzen und Normalmoden eines linearen dreiatomigen ‘Federmodell-Moleküls’.

2.3 Normalmoden in periodischen Gittern

2.3.1 Normalmoden in $d = 1$: Die lineare Kette

Wir betrachten eine lineare Kette von N identischen Massepunkten der Masse M an den Stellen $x_n \equiv na$, $n = 1, 2, \dots, N$. Die Auslenkung des n -ten Massepunktes sei durch

die Variable u_n beschrieben. Die harmonische potentielle Energie sei

$$U = \frac{1}{2}K \sum_{n=1}^N [u_n - u_{n+1}]^2, \quad (2.39)$$

wobei wir periodische **Born-von Karman** Randbedingungen,

$$u_1 = u_{N+1} \quad (2.40)$$

fordern. Die Bewegungsgleichungen sind

$$M\ddot{u}_n = -K [2u_n - u_{n-1} - u_{n+1}]. \quad (2.41)$$

Wir lösen sie mit dem Ansatz

$$u_n(t) = ce^{inka-i\omega t} \quad (2.42)$$

mit dem eindimensionalen **Wellenvektor** k , was durch Einsetzen zunächst zu

$$\omega = \omega(k) = \sqrt{\frac{2K(1 - \cos ka)}{M}} = 2\sqrt{\frac{K}{M}} \left| \sin\left(\frac{1}{2}ka\right) \right|, \quad \text{Dispersionsrelation} \quad (2.43)$$

führt. Die Randbedingung liefert weiterhin

$$e^{iNka} = 1 \rightsquigarrow ka = 2\pi \frac{l}{N}, \quad l \in \mathbb{Z}. \quad (2.44)$$

führt. Es gibt allerdings nur N verschiedene Werte von k , die zu verschiedenen Lösungen $u_n(t)$ führen, denn mit ka führt auch $ka \pm 2\pi$, $ka \pm 4\pi$ etc. auf dieselbe Lösung. Wir bezeichnen die Werte von k , die auf verschiedene Lösungen führen, als k_j mit dem Index $j \in \mathbb{Z}$. Üblicherweise wählt man die k_j so, dass sie in der 1. Brillouin-Zone des reziproken Gitters liegen, hier also dem Intervall

$$\frac{-\pi}{a} \leq k \leq \frac{\pi}{a}, \quad \text{1. Brillouin-Zone} \quad (2.45)$$

Die N Werte von k sind dann (wir nehmen N als gerade Zahl an)

$$k_j = \frac{2\pi}{a} \left(\frac{-N/2 + j}{N} \right), \quad j = 1, 2, \dots, N. \quad (2.46)$$

Jeder dieser **Wellenvektoren** k_j gehört zu einer entsprechenden **Eigenfrequenz** $\omega_j \equiv \omega(k_j)$. Je größer N , desto dichter liegen die verschiedenen k_j -Werte und ω_j -Werte. Im Limes $N \rightarrow \infty$ erhält man eine glatte **Dispersionskurve** $\omega = \omega(k)$.

Jeder der **Wellenvektoren** k_j gehört zu einer entsprechenden **Eigenfrequenz** $\omega_j \equiv \omega(k_j)$. Es gibt also, wie es sein muss, eine Basis aus N linear unabhängigen **Normalmoden** (Eigenmoden) mit je zwei linear unabhängigen, reellen Lösungsvektoren \mathbf{u}_j , \mathbf{v}_j mit Komponenten

$$(\mathbf{u}_j)_n = \cos(k_j n a - \omega_j t), \quad (\mathbf{v}_j)_n = \sin(k_j n a - \omega_j t). \quad (2.47)$$

AUFGABEN:

1. Wir definieren die Zustandsdichte der Eigenfrequenzen in $d = 1$ als

$$\nu_N(\omega) \equiv \frac{1}{L} \sum_{j=1}^N \delta(\omega - \omega_j). \quad (2.48)$$

mit $L \equiv Na$ der Länge des Systems. Berechne $\lim_{N \rightarrow \infty} \nu_N(\omega)$.

2. Berechne die Eigenfrequenzen und Normalmoden der obigen linearen Kette direkt durch Diagonalisierung der Matrix der potentiellen Energie in der Lagrange-Funktion (ohne Benutzung der Bewegungsgleichungen).

2.3.2 Normalmoden in Bravais-Gittern: die drei akustischen Zweige

(ASHCROFT/MERMIN) Wir betrachten jetzt Auslenkungen $\mathbf{u}(\mathbf{R})$ der Punkte \mathbf{R} eines Bravais-Gitters. Die potentielle Energie U in der Lagrange-Funktion L hat die Form

$$U = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}\mathbf{R}'} \mathbf{u}(\mathbf{R}) D(\mathbf{R} - \mathbf{R}') \mathbf{u}(\mathbf{R}'), \quad (2.49)$$

wobei die Matrix D wegen der Translationsinvarianz des Gitters nur von der Differenz der Gittervektoren abhängt. Bei identischen Massen M lautet die Bewegungsgleichung nun

$$M \ddot{\mathbf{u}}(\mathbf{R}) = - \sum_{\mathbf{R}'} D(\mathbf{R} - \mathbf{R}') \mathbf{u}(\mathbf{R}'), \quad (2.50)$$

die man wieder durch den Ansatz

$$\mathbf{u}(\mathbf{R}, t) = \epsilon e^{i\mathbf{k}\mathbf{R} - \omega t} \quad (2.51)$$

zu lösen sucht, wobei ϵ ein **Polarisationsvektor** ist, der die Schwingungsrichtung der Normalmode angibt. Einsetzen ergibt

$$\begin{aligned} M\omega^2 \epsilon &= D(\mathbf{k}) \epsilon \\ D(\mathbf{k}) &\equiv \sum_{\mathbf{R}} D(\mathbf{R}) e^{-i\mathbf{k}\mathbf{R}}, \quad \text{dynamische Matrix.} \end{aligned} \quad (2.52)$$

Wir fordern wieder periodische **Born-von Karman** Randbedingungen, die diesmal in drei Raumrichtungen gehen,

$$\mathbf{u}(\mathbf{R} + N_i \mathbf{g}_i) = \mathbf{u}(\mathbf{R}), \quad N_1 N_2 N_3 = N, \quad N_i \gg 1, \quad (2.53)$$

wobei die N_i die Anzahl der Verschiebungen in Richtung des Bravais-Gittervektors \mathbf{g}_i ist, bevor man in i -Richtung periodisch schliesst, und N die Gesamtzahl der Gitterplätze. Die möglichen \mathbf{k} -Vektoren liegen deshalb in dem reziproken Gitter \mathcal{R}' des abstrakten 'Riesen-Bravais-Gitters' \mathcal{B}' , welches als 'Elementarzelle' das gesamte endliche Grundgebiet, d.h.

das von den Vektoren $N_i \mathbf{g}_i$ aufgespannte Parallelepiped enthält. Die Basisvektoren von \mathcal{R}' sind deshalb \mathbf{b}_i/N_i mit den Basisvektoren \mathbf{b}_i des reziproken Gitters \mathcal{R} , die möglichen \mathbf{k} -Vektoren haben also die Form

$$\mathbf{k} = \sum_{i=1}^3 \frac{n_i}{N_i} \mathbf{b}_i, \quad n_i \in \mathbb{Z}. \quad (2.54)$$

Die dynamische Matrix $D(\mathbf{k})$ hat Symmetrieeigenschaften, die aus den Symmetrieeigenschaften von $D(\mathbf{R})$ folgen: es gilt

$$D(\mathbf{R} - \mathbf{R}') = D^T(\mathbf{R}' - \mathbf{R}), \quad (2.55)$$

$$D(\mathbf{R}) = D(-\mathbf{R}), \quad \text{Inversionssymmetrie von } \mathcal{B} \quad (2.56)$$

$$\sum_{\mathbf{R}} D(\mathbf{R}) = 0, \quad \text{Verschiebung aller Punkte von } \mathcal{B} \quad (2.57)$$

Die erste Bedingung folgt durch Transponieren der potentiellen Energie U , Gl. (2.49), die zweite aus der Symmetrie von \mathcal{B} gegenüber Inversionen bzw. von U gegenüber Vertauschungen $\mathbf{R} \rightarrow -\mathbf{R}$, $\mathbf{u}(\mathbf{R}) \rightarrow -\mathbf{u}(-\mathbf{R})$, und die dritte durch Festlegung der Energienullpunktes so, dass triviale Verschiebungen des Gesamtkristalls $\mathbf{u}(\mathbf{R}) = \mathbf{u} = \text{const}$ keine Energieänderung bewirken.

Entsprechend gilt für die dynamische Matrix $D(\mathbf{k})$

$$D(\mathbf{k}) = D(-\mathbf{k}) = D^*(\mathbf{k}) = D^T(\mathbf{k}). \quad (2.58)$$

Deshalb ist $D(\mathbf{k})$ reell und symmetrisch und hat für jedes feste \mathbf{k} drei reelle Eigenwerte mit einem Dreibein aus drei orthogonalen Eigenvektoren,

$$\boldsymbol{\epsilon}_s(\mathbf{k}) \boldsymbol{\epsilon}_{s'}(\mathbf{k}) = \delta_{ss'}, \quad s, s' = 1, 2, 3. \quad (2.59)$$

Die entsprechenden drei Dispersionsrelationen $\omega_s(\mathbf{k})$ nennt man die **drei akustischen Zweige** des Bravais-Gitters. Für kleine $k \equiv |\mathbf{k}|$ sind die $\omega_s(\mathbf{k})$ linear: das sehen wir, indem wir die dynamische Matrix $D(\mathbf{k})$ unter Ausnutzen von Gl. (2.55) umschreiben als

$$\begin{aligned} D(\mathbf{k}) &= \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}} D(\mathbf{R}) \left[e^{-i\mathbf{k}\mathbf{R}} + e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}} - 2 \right] = -2 \sum_{\mathbf{R}} D(\mathbf{R}) \sin^2 \left(\frac{1}{2} \mathbf{k}\mathbf{R} \right) \\ &\approx -\frac{k^2}{2} D_1(\hat{\mathbf{k}}), \quad D_1(\hat{\mathbf{k}}) \equiv \sum_{\mathbf{R}} (\hat{\mathbf{k}}\mathbf{R})^2 D(\mathbf{R}), \quad \hat{\mathbf{k}} \equiv \frac{\mathbf{k}}{k}. \end{aligned} \quad (2.60)$$

Aus Gl. (2.52) folgt dann, dass sich die Eigenfrequenzen für $k \rightarrow 0$ schreiben lassen als

$$\omega_s(\mathbf{k}) = c_s(\hat{\mathbf{k}})k, \quad k \rightarrow 0. \quad (2.61)$$

Die $c_s(\hat{\mathbf{k}})$ werden als **Schallgeschwindigkeiten** der drei akustischen Zweige bezeichnet, mikroskopisch ergeben sich ihre Werte aus den Eigenwerten der Matrix $D_1(\hat{\mathbf{k}})$, die von der Richtung $\hat{\mathbf{k}}$ im k -Raum abhängen.

Schließlich führt man folgende Bezeichnung ein, falls das Dreibein der ϵ_s so gewählt werden kann (nicht immer möglich!)

$$\epsilon_s(\mathbf{k}) \parallel \mathbf{k}, \quad \text{longitudinale Mode} \quad (2.62)$$

$$\epsilon_s(\mathbf{k}) \perp \mathbf{k}, \quad \text{transversale Mode} . \quad (2.63)$$

In isotropen elastischen Medien in $d = 3$ gibt es eine longitudinale und zwei transversale Moden.

2.3.3 Normalmoden in Gittern mit Basis: Die optischen Moden

Wir betrachten jetzt ein Bravais-Gitter mit einer Basis aus $p > 1$ Ionen. Den Fall $p = 2$ und $d = 1$ (lineare Kette) haben wir bereits als AUFGABE diskutiert.

In $d = 3$ Dimensionen läuft alles im Wesentlichen analog zur Berechnung der Normalmoden der akustischen Zweige. Insgesamt gibt es jetzt $3p$ Normalmoden.

Satz 8. *Die Eigenmoden eines Bravais-Gitter mit einer Basis aus $p > 1$ Ionen in 3 Dimensionen bestehen aus 3 akustischen und $3(p - 1)$ optischen Zweigen, für deren Dispersion bei $k \rightarrow 0$ gilt*

$$\omega_s(\mathbf{k}) = c_s(\hat{\mathbf{k}})k, \quad k \rightarrow 0, \quad \text{akustische Zweige} \quad (2.64)$$

$$\omega_s(\mathbf{k} \rightarrow 0) = \omega_s(0) = \text{const}, \quad \text{optische Zweige} . \quad (2.65)$$

Die Analogie besteht hier zu Molekülen aus p Atomen, die 3 Translations und $3(p - 1)$ Schwingungsfreiheitsgrade haben.

2.4 Quantisierung der Normalmoden: Phononen

Bei den hier betrachteten kleinen Schwingungen hatte die Hamiltonfunktion eines Systems mit f vibronischen Freiheitsgraden die Normalform Gl. (2.29),

$$H = \sum_{i=1}^f \left(\frac{1}{2} P_i^2 + \frac{1}{2} \omega_i^2 Q_i^2 \right). \quad (2.66)$$

Die einzelnen Normalmoden entkoppeln also zu f unabhängigen, abstrakten linearen harmonischen Oszillatoren. Diese Oszillatoren sind 'abstrakt' in dem Sinn, dass jeder Oszillator eine Normalmode $Q_j(t)$ beschreibt, die eine **kollektive Bewegung** des Gesamtsystems der harmonisch gekoppelten echten physikalischen Massen m_i darstellt. Die abstrakten Oszillator-Koordinaten haben die physikalische Dimension $\text{kg}^{1/2} \text{m}$, und in der kinetischen Energie steht keine Masse.

Da Q_i und P_i kanonisch konjugierte Variablen mit

$$\{Q_k, P_j\} = \delta_{kj} \quad (2.67)$$

sind, können wir über das Korrespondenzprinzip sofort den zu H entsprechenden Hamiltonoperator hinschreiben, nämlich

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^f \left(\frac{1}{2} \hat{P}_i^2 + \frac{1}{2} \omega_i^2 \hat{Q}_i^2 \right) \quad (2.68)$$

mit

$$[\hat{Q}_k, \hat{P}_j] = \delta_{kj} i \hbar. \quad (2.69)$$

Die möglichen Eigenwerte der Energie können wir sofort hinschreiben, denn wir kennen ja die Frequenzen ω_j der einzelnen Oszillationen. Es gilt also

$$E = E(n_1, \dots, n_f) \equiv \sum_{i=1}^f \hbar \omega_i \left(n_i + \frac{1}{2} \right). \quad (2.70)$$

Durch Einführen von Auf- und Absteigeoperatoren gelangen wir zur **Besetzungszahldarstellung**,

$$a_j \equiv \sqrt{\frac{\omega_j}{2\hbar}} \hat{Q}_j + \frac{i}{\sqrt{2\hbar\omega_j}} \hat{P}_j, \quad \text{Vernichter} \quad (2.71)$$

$$a_j^\dagger \equiv \sqrt{\frac{\omega_j}{2\hbar}} \hat{Q}_j - \frac{i}{\sqrt{2\hbar\omega_j}} \hat{P}_j, \quad \text{Erzeuger}, \quad [a_j, a_k^\dagger] = \delta_{jk}. \quad (2.72)$$

Der Hamiltonoperator in Besetzungszahldarstellung ist

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^f \hat{H}_i = \sum_{i=1}^f \hbar \omega_i \left(\hat{N}_i + \frac{1}{2} \right) \quad (2.73)$$

$$\hat{N}_i \equiv a_i^\dagger a_i, \quad \text{Besetzungszahloperator für Mode } i. \quad (2.74)$$

Die Eigenzustände der Hamiltonians \hat{H}_i sind gegeben durch

$$\hat{H}_i |n_i\rangle = \hbar \omega_i \left(n_i + \frac{1}{2} \right) |n_i\rangle, \quad |n_i\rangle = \frac{(a_i^\dagger)^{n_i}}{\sqrt{n_i!}} |0\rangle_i, \quad (2.75)$$

wobei $|0\rangle_i$ der Grundzustand von \hat{H}_i ist.

Definition Der Eigenzustand $|n\rangle$ eines harmonischen Oszillators mit Hamiltonian $\hbar\omega (a^\dagger a + \frac{1}{2})$ wird **n -Phononen-Zustand** genannt. Der Hilbertraum des Oszillators wird hierbei als **bosonischer Fockraum** (vgl. QM II) aufgefasst. Der Zustand $|n\rangle$ entspricht in diesem Teilchenbild dann einer Wellenfunktion mit n bosonischen Teilchen (Phononen).

Man darf an dieser Stelle allerdings das Teilchenbild wirklich nur als anschauliches Bild betrachten. Die n Bosonen haben z.B. nicht n mal die Masse des hier beschriebenen Oszillators (der ja sowieso i.A. ein abstrakter Oszillator ohne Zuordnung zu einer bestimmten konkreten, physikalischen Masse ist). Wie bei Photonen kommt man hier schnell in die grundsätzliche Diskussion, was eigentlich ein Teilchen ist. Allerdings ist diese Diskussion relativ irrelevant, zumindest wenn es im Folgenden um konkrete Anwendungen wie die Thermodynamik des Festkörpers oder die Elektron-Phonon-Wechselwirkung in den Transport- und optischen Eigenschaften geht.

Entsprechend der Zerlegung des Hamiltonians \hat{H} in f Einzel-Hamiltonians \hat{H}_i zerlegt sich jetzt der Hilbertraum \mathcal{H} des Gesamtsystems als

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2 \otimes \dots \otimes \mathcal{H}_f. \quad (2.76)$$

Die Eigenzustände von \hat{H} sind nun Produktzustände (reine Tensoren) in \mathcal{H} ,

$$\hat{H}|n_1, n_2, \dots, n_f\rangle = E(n_1, \dots, n_f)|n_1, n_2, \dots, n_f\rangle \quad (2.77)$$

$$|n_1, n_2, \dots, n_f\rangle \equiv |n_1\rangle \otimes |n_2\rangle \otimes \dots \otimes |n_f\rangle, \quad (2.78)$$

mit je n_j Phononen der Mode j .

In einem Bravais-Gitter haben wir jetzt statt des Summationsindex j den Wellenvektor \mathbf{k} und den Zweigindex s , der sowohl akustische als auch optische Moden beinhalten möge. Dann schreibt sich der Hamiltonoperator ganz analog als

$$H_{\text{phonon}} = \sum_{\mathbf{k}, s} \hbar\omega_s(\mathbf{k}) \left(a_{\mathbf{k}, s}^\dagger a_{\mathbf{k}, s} + \frac{1}{2} \right) \quad (2.79)$$

2.5 Thermodynamik der Gitterschwingungen

2.5.1 Thermodynamik eines Oszillators

Ein spinloses Teilchen der Masse M im harmonischen (quadratischen) Potential $\frac{1}{2}M\omega^2 x^2$ in einer Dimension hat ein Energiespektrum

$$E_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right), \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (2.80)$$

mit genau einem Zustand $|n\rangle$ zu jedem n .

Die Thermodynamik erschliesst sich z.B. aus der freien Energie mittels der kanonischen Zustandssumme,

$$F_{\text{osc}} = -\beta^{-1} \ln Z, \quad Z = \sum_n e^{-\beta\hbar\omega(n+1/2)} = \frac{e^{-\beta\hbar\omega/2}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} \quad (2.81)$$

$$F_{\text{osc}} = \frac{\hbar\omega}{2} + \beta^{-1} \ln \left(1 - e^{-\beta\hbar\omega} \right). \quad (2.82)$$

Hier gibt es nur die Temperatur als Variable, das ‘Volumen’ $V = L^1$ ist von vorneherein unendlich (man kann den Harmonischen Oszillator auch in einem endlichen Volumen berechnen, das ist allerdings etwas schwieriger). Insbesondere können wir aus der freien Energie Grössen wie die spezifische Wärme berechnen.

Ein interessanter Zusammenhang ergibt sich über die Einteilchenzustandsdichte

$$\nu_1(\varepsilon) = \delta(\varepsilon - \hbar\omega) \quad (2.83)$$

eines Bosonengases (Spin $s = 0$, sonst hätte man $g_s \delta(\varepsilon - \hbar\omega)$) mit nur einem Energieniveau, $\hbar\omega$, das natürlich mit Bosonen beliebig oft besetzt werden kann und deshalb zum grosskanonischen Potential

$$\Omega_{\text{bos}} \equiv \beta^{-1} \int d\varepsilon \nu_1(\varepsilon) \ln \left(1 - e^{-\beta(\varepsilon - \mu)} \right) = \beta^{-1} \ln \left(1 - e^{-\beta(\hbar\omega - \mu)} \right) \quad (2.84)$$

führt. Freie Energie und grosskanonisches Potential sind allgemein miteinander verknüpft über die Legendre-Transformation

$$\Omega = F - \mu N, \quad (2.85)$$

d.h. $F \equiv \Omega$ für $\mu = 0$. Für den Oszillator zeigt der Vergleich

$$\mu = 0 \rightsquigarrow F_{\text{osc}} = \Omega_{\text{bos}} + \frac{\hbar\omega}{2}. \quad (2.86)$$

Bis auf die konstante Nullpunktsenergie $\frac{\hbar\omega}{2}$ erhält man also in der Tat die Thermodynamik des Oszillators aus einem Gas von Bosonen bei chemischem Potential Null. Der $1d$ Oszillator der Masse M ist also thermodynamisch äquivalent zu einem Gas von Bosonen, die alle ein Energieniveau $\hbar\omega$ besetzen können. $n = 0$ Bosonen entsprechen dem Grundzustand, $n > 0$ Bosonen dem n -ten angeregtem Zustand des Oszillators. Diese Bosonen sind insofern hier noch abstrakte Objekte, als dass ihnen hier in diesem Fall noch keine Masse zugeordnet werden kann.

Eine weitere Abstraktion besteht in der Tatsache, dass in dieser Interpretation nun selbst im abgeschlossenen System (kanonische Gesamtheit) **keine Teilchenzahlerhaltung** für die Bosonen gilt: es können ja alle Oszillatorzustände $|n\rangle$ besetzt werden, insbesondere können also bei Übergängen zwischen verschiedenen Zuständen $|n\rangle$ Bosonen erzeugt oder vernichtet werden, wie es in der Quantenmechanik durch die Leiteroperatoren a, a^\dagger beschrieben wird

2.5.2 N Harmonische Oszillatoren

Die Thermodynamik erhält man hier in Analogie zum oben diskutierten Fall des einfachen harmonischen Oszillators. Da die Oszillatoren unabhängig sind, addieren sich

einfach die freien Energien,

$$F = \sum_l \left[\frac{\hbar\omega_l}{2} + \beta^{-1} \ln \left(1 - e^{-\beta\hbar\omega_l} \right) \right] \quad (2.87)$$

$$= \int d\varepsilon \nu_{\text{osc}}(\varepsilon) \left[\frac{\varepsilon}{2} + \beta^{-1} \ln \left(1 - e^{-\beta\varepsilon} \right) \right] \quad (2.88)$$

$$\nu_{\text{osc}}(\varepsilon) \equiv \sum_l \delta(\varepsilon - \hbar\omega_l). \quad (2.89)$$

Hier hat man im letzten Schritt die **Oszillator-Zustandsdichte** $\nu_{\text{osc}}(\varepsilon)$ eingeführt.

Alternativ sind im Bosonenbild die Mikrozustände $\alpha = \{n_l\}$ durch die Angabe der Bosonenzahlen n_l gegeben. Der l -ten Oszillator hat die Einteilchenzustandsdichte $\nu_l(\varepsilon) = \delta(\varepsilon - \hbar\omega_l)$ und trägt zum grosskanonischen Potential bei,

$$\Omega = \beta^{-1} \sum_l \ln \left(1 - e^{-\beta\hbar\omega_l} \right) = \beta^{-1} \int d\varepsilon \nu_{\text{osc}}(\varepsilon) \ln \left(1 - e^{-\beta\varepsilon} \right) \quad (2.90)$$

Hier hat man wieder $\mu = 0$ zu setzen. Die Gl. (2.90) lässt im Bosonenbild zwei äquivalente Interpretationen zu: man hat (1. Möglichkeit) für jede Normal-Mode l eine Bosonensorte, deren Bosonen das eine Niveau $\hbar\omega_l$ besetzen; oder (2. Möglichkeit) man hat nur eine Sorte von Bosonen, die alle Niveaus $\hbar\omega_l$ besetzen können.¹ Die zweite Interpretation erweist sich als die günstigere, da sie in ausgedehnten Systemen dann näher an ein Teilchenbild für die Bosonen über deren Dispersionsrelation ω_l und Zustandsdichte $\nu(\varepsilon)$ führt.

Definition Die Bosonen harmonischer Oszillatoren (kleiner Schwingungen eines Systems von Massen) heissen **Phononen**.

2.5.3 Beispiele für Phononen-Dispersion

Für periodische Gitter erhält man Dispersionsrelationen

$$\omega = \omega_{\mathbf{k},r}, \mathbf{k} \in R^d, r = 1, 2, \dots, n_r \quad (2.93)$$

in der Form von n_r **Dispersionszweigen**, die z.B. in der Festkörpertheorie bestimmt werden. Ein einfaches Modell für einen solchen Zweig ist das Modell von Debye für akustische Phononen,

$$\omega_{\mathbf{k},r} = c_r |k| \theta(k_D - |k|) \quad (2.94)$$

¹ Für den Fockraum des Gesamtsystems werden diese zwei Alternativen durch

$$\mathcal{H} = \prod_l \left(\mathcal{H}_l^{(0)} + \mathcal{H}_l^{(1)} + \mathcal{H}_l^{(2)} + \dots \right) = \prod_l \sum_n \mathcal{H}_l^{(n)} \quad (2.91)$$

$$= \left(\prod_l \mathcal{H}_l \right)^{(0)} + \left(\prod_l \mathcal{H}_l \right)^{(1)} + \left(\prod_l \mathcal{H}_l \right)^{(2)} + \dots = \sum_n \left(\prod_l \mathcal{H}_l \right)^{(n)} \quad (2.92)$$

beschrieben.

mit einem Debye-Wellenvektor k_D , oberhalb dessen die Dispersion abgeschnitten wird. Die Oszillator-Zustandsdichte in $d = 3$ Dimensionen wird damit

$$\nu_{\text{osc}}(\varepsilon) \equiv \sum_{\mathbf{k}, r} \delta(\varepsilon - \hbar c_r |\mathbf{k}|) \theta(k_D - |\mathbf{k}|) \quad (2.95)$$

$$= \frac{V}{(2\pi)^3} 4\pi \sum_r \int dk k^2 \delta(\varepsilon - \hbar c_r k) \theta(k_D - k) \quad (2.96)$$

$$= \frac{V}{2\pi^2} \sum_r \frac{\varepsilon^2}{\hbar^3 c_r^3} \theta(\hbar \omega_D - \varepsilon) \quad (2.97)$$

2.5.4 Spezifische Wärme

Wir gehen z.B. von der freien Energie aus, berechnen

$$F = \int d\varepsilon \nu_{\text{osc}}(\varepsilon) \left[\frac{\varepsilon}{2} + \beta^{-1} \ln(1 - e^{-\beta\varepsilon}) \right] \quad (2.98)$$

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = - \frac{\partial F}{\partial \beta} \frac{\partial \beta}{\partial T} = \int d\varepsilon \nu_{\text{osc}}(\varepsilon) \left[-\ln(1 - e^{-\beta\varepsilon}) + \frac{\beta\varepsilon}{e^{\beta\varepsilon} - 1} \right]$$

$$U = F + TS = U_0 + \int d\varepsilon \nu_{\text{osc}}(\varepsilon) \frac{\varepsilon}{e^{\beta\varepsilon} - 1} \quad (2.99)$$

$$= U_0 + \int d\varepsilon \nu_{\text{osc}}(\varepsilon) \varepsilon n_B(\varepsilon), \quad U_0 \equiv \int d\varepsilon \nu_{\text{osc}}(\varepsilon) \frac{\varepsilon}{2}. \quad (2.100)$$

Der letzte Ausdruck für die innere Energie ist besonders anschaulich; hier steht natürlich die Boseverteilung $n_B(\varepsilon) = \frac{1}{e^{\beta\varepsilon} - 1}$ mit chemischem Potential Null. Der Ausdruck für die innere Energie,

$$U = U_0 + \int_0^\infty d\varepsilon \nu_{\text{osc}}(\varepsilon) \frac{\varepsilon}{e^{\beta\varepsilon} - 1} \quad (2.101)$$

ist ein guter Ausgangspunkt für Entwicklungen bei tiefen und hohen Temperaturen T . Insbesondere hat man ja $C_V = \frac{\partial U}{\partial T}$. Wir nehmen nun eine *generische* Oszillatorzustandsdichte $\nu_{\text{osc}}(\varepsilon)$, d.h. ein allgemeines Modell

$$\nu_{\text{osc}}(\varepsilon) = \frac{\alpha}{\varepsilon_c} \left(\frac{\varepsilon}{\varepsilon_c} \right)^\gamma f_c \left(\frac{\varepsilon}{\varepsilon_c} \right) \quad (2.102)$$

$$f_c(x) = e^{-x}, \quad \text{exponentieller cut-off} \quad (2.103)$$

$$f_c(x) = \theta(1 - x), \quad \text{harter cut-off} . \quad (2.104)$$

AUFGABE: Überprüfe die Dimensionen (zeige, dass α dimensionslos ist).

Man hat natürlich nur ein einziges Integral zu berechnen, nämlich

$$U = U_0 + \alpha \varepsilon_c \int_0^\infty dx \frac{x^{\gamma+1} f_c(x)}{e^{\beta \varepsilon_c x} - 1}. \quad (2.105)$$

Für tiefe Temperaturen $\beta\varepsilon_c \gg 1$ bekommt man

$$U = [y = \beta\varepsilon_c x] = U_0 + \alpha\varepsilon_c \left(\frac{k_B T}{\varepsilon_c} \right)^{\gamma+2} \int_0^\infty dy \frac{y^{\gamma+1} f_c(y/\beta\varepsilon_c)}{e^y - 1} \quad (2.106)$$

$$\rightarrow U_0 + \alpha\varepsilon_c \left(\frac{k_B T}{\varepsilon_c} \right)^{\gamma+2} \int_0^\infty dy \frac{y^{\gamma+1}}{e^y - 1} \quad (2.107)$$

$$= U_0 + \alpha\varepsilon_c \Gamma(\gamma+2) \zeta(\gamma+2) \left(\frac{k_B T}{\varepsilon_c} \right)^{\gamma+2}. \quad (2.108)$$

Hier benutzen wir

$$\int_0^\infty dx \frac{x^{\alpha-1}}{e^x - 1} = \Gamma(\alpha) \zeta(\alpha), \quad \Re\alpha > 1 \quad (2.109)$$

$$\Gamma(\alpha) \equiv \int_0^\infty dx e^{-x} x^{\alpha-1}, \quad \text{Gamma-Funktion} \quad (2.110)$$

$$\zeta(\alpha) \equiv \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^\alpha}, \quad \text{Riemannsches Zeta-Funktion,} \quad (2.111)$$

es sollte also ($\alpha = \gamma + 2$) gelten

$$\gamma > -1. \quad (2.112)$$

Die spezifische Wärme für tiefe Temperaturen bekommt man jetzt einfach durch Differentiation,

$$C_V \approx \alpha k_B \varepsilon_c (\gamma+2) \Gamma(\gamma+2) \zeta(\gamma+2) \left(\frac{k_B T}{\varepsilon_c} \right)^{\gamma+1}, \quad k_B T \ll \varepsilon_c. \quad (2.113)$$

Für das Debye-Modell akustischer Phononen hat man

$$\gamma = 2, \quad \text{Debye-Modell akustischer Phononen in } d = 3, \quad (2.114)$$

und es folgt das berühmte T^3 -Gesetz der spezifischen Wärme des Festkörpers,

$$C_V \propto T^3, \quad \text{Spezifische Wärme (Phononen, tiefe } T). \quad (2.115)$$

2.5.5 Hochtemperatur-Limes

Wir betrachten jetzt den Fall hoher Temperaturen, und zwar wiederum für ein Oszillatorsystem mit Zustandsdichte

$$\nu_{\text{osc}}(\varepsilon) = \sum_{l=1}^J \delta(\varepsilon - \hbar\omega_l). \quad (2.116)$$

Hierbei ist die erzeugende Funktion der Bernoulli-Polynome von Nutzen:

$$\frac{xe^{zx}}{e^x - 1} = \sum_{n=0}^{\infty} B_n(z) \frac{x^n}{n!} \quad (2.117)$$

$$\frac{x}{e^x - 1} = \sum_{n=0}^{\infty} B_n \frac{x^n}{n!}, \quad B_n \equiv B_n(0), \quad \text{Bernoulli-Zahlen.} \quad (2.118)$$

Das können wir nämlich in den Ausdruck für die innere Energie U einsetzen,

$$U = U_0 + \int_0^{\infty} d\varepsilon \nu_{\text{osc}}(\varepsilon) \frac{\varepsilon}{e^{\beta\varepsilon} - 1} \quad (2.119)$$

$$= U_0 + \beta^{-1} \int_0^{\infty} d\varepsilon \nu_{\text{osc}}(\varepsilon) \sum_{n=0}^{\infty} B_n \frac{(\beta\varepsilon)^n}{n!} \quad (2.120)$$

$$= U_0 + k_B T \sum_{n=0}^{\infty} \frac{B_n}{n!} \frac{\langle \nu_{\text{osc}} \rangle_n}{(k_B T)^n}, \quad \langle \nu_{\text{osc}} \rangle_n \equiv \int_0^{\infty} d\varepsilon \nu_{\text{osc}}(\varepsilon) \varepsilon^n. \quad (2.121)$$

Hierbei ist $\langle \nu_{\text{osc}} \rangle_n$ das n -te Moment der Oszillator-Zustandsdichte, und die Bernoulli-Zahlen sind

$$B_0 = 1, \quad B_1 = -\frac{1}{2}, \quad B_2 = \frac{1}{6}, \dots \quad (2.122)$$

(allerdings werden die B_n für grosse n sehr gross).

Für hohe Temperaturen gilt also

$$U = k_B T \langle \nu_{\text{osc}} \rangle_0 + O(1) = k_B T \int_0^{\infty} d\varepsilon \sum_{l=1}^J \delta(\varepsilon - \hbar\omega_l) + O(1) \quad (2.123)$$

$$= J \times k_B T + O(1), \quad \text{Gleichverteilungssatz,} \quad (2.124)$$

wobei J die Anzahl der verallgemeinerten kanonischen Koordinaten (Freiheitsgrade) des Systems ist. Im klassischen Limes entfällt somit auf jeden Oszillatorfreiheitsgrad eine Energie $k_B T$ (Gleichverteilungssatz). Entsprechend wird die spezifische Wärme konstant,

$$C_V = J \times k_B + O(T^{-2}). \quad (2.125)$$

2.5.6 Photonen

Photonen sind ebenfalls Bosonen. Im Gegensatz zu den oben diskutierten Phononen kann man sich jetzt nicht mehr auf ein zugrunde liegendes System aus ‘wirklichen’ schwingenden Massen zurückziehen (‘Äthertheorie’) - die moderne Physik begreift Photonen als diejenigen bosonischen Teilchen, die automatisch durch die Quantisierung des **Eichfeldes** (d.h., des elektromagnetischen Feldes) auftreten. Das Eichfeld erscheint zusammen mit den Maxwell-Gleichungen wegen der Forderung nach lokaler Eichinvarianz in der quantenmechanisch relativistisch konsistenten Beschreibung geladener Teilchen durch

die Dirac-Gleichung. Die Photonen als Quanten des elektromagnetischen Feldes vermitteln dann in diesem Bild als Bosonen die Wechselwirkung zwischen den massiven Objekten, d.h. den Fermionen (Elektronen, Positronen). Insofern hat man doch wieder eine Analogie zu den Phononen, die ja gewissermassen durch die Wechselwirkung von N Massen ins Spiel gekommen sind.

Photonen haben die Masse Null, Spin $S = 1$, aber nur zwei transversale ‘Spin’-Komponenten, d.h. Polarisationsrichtungen. Im Vakuum hat man eine lineare Dispersionsrelation,

$$\omega_{\mathbf{k}} = c|\mathbf{k}|, \quad c \text{ Lichtgeschwindigkeit.} \quad (2.126)$$

Diesmal gibt es keinen cut-off, die Einteilchenzustandsdichte im bosonischen Bild ist deshalb

$$\nu_1(\varepsilon) = 2 \sum_{\mathbf{k}} \delta(\varepsilon - \hbar\omega_{\mathbf{k}}) = 2 \frac{V}{(2\pi)^3} 4\pi \int dk k^2 \delta(\varepsilon - \hbar ck) \quad (2.127)$$

$$= \frac{V}{(\hbar c)^3 \pi^2} \varepsilon^2, \quad \varepsilon > 0, \quad \text{Vakuum, drei Dimensionen.} \quad (2.128)$$

Wir betrachten jetzt Photonen im thermischen Gleichgewicht bei Temperatur T als Modell für die **Hohlraumstrahlung**, deren Untersuchung zur Entdeckung der Quantenmechanik durch Planck führte. Die innere Energie ist

$$U = \int_0^\infty d\varepsilon \nu_1(\varepsilon) \frac{\varepsilon}{e^{\beta\varepsilon} - 1} = \frac{V}{(\hbar c)^3 \pi^2} (k_B T)^4 \int_0^\infty dx \frac{x^3}{e^x - 1} \quad (2.129)$$

$$= \frac{V}{(\hbar c)^3 \pi^2} \Gamma(4) \zeta(4) (k_B T)^4, \quad \text{Stefan-Boltzmann-Gesetz.} \quad (2.130)$$

Die **spektrale Energiedichte** $u(\omega, T)$ der Hohlraumstrahlung ist i.W. der Integrand in U ,

$$U = V \int_0^\infty d\omega u(\omega, T), \quad u(\omega, T) = \frac{\hbar\omega^3}{c^3 \pi^2} \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega} - 1}. \quad (2.131)$$

Für kleine ω , $\hbar\omega \ll k_B T$ erhält man den klassischen Grenzfall (das Rayleigh-Jeans-Gesetz), im umgekehrten Fall die Wiensche Strahlungsformel. Der *klassische Grenzfall* (langwellige Strahlung bei hohen Temperaturen) führte mit den Präzisionsexperimenten an der PTR um 1900 zur Entdeckung der Quantenmechanik (vgl. QM-Skript BRANDES) !

Der Zusammenhang zwischen Druck und Energiedichte ist ebenfalls einfach:

$$pV = -\frac{1}{\beta} \int d\varepsilon \nu_1(\varepsilon) \ln [1 - e^{-\beta(\varepsilon)}] \quad (2.132)$$

$$= \int_0^\infty d\varepsilon \left(\int_0^\varepsilon dE \nu_1(E) \right) n_B(\varepsilon) \quad (2.133)$$

$$= \int d\varepsilon \frac{1}{3} \nu_1(\varepsilon) \varepsilon n_B(\varepsilon) = \frac{1}{3} U \quad (2.134)$$

$$\rightsquigarrow p = \frac{1}{3} \frac{U}{V}. \quad (2.135)$$

2.6 Van–Hove–Singularitäten

Wir betrachten noch einmal die Oszillator–Zustandsdichte $\nu_{\text{osc}}(\varepsilon) \equiv \sum_l \delta(\varepsilon - \hbar\omega_l)$ und gehen jetzt von einer Dispersionsrelation $\omega(\mathbf{k})$ mit d -dimensionalen Wellenvektoren \mathbf{k} aus, d.h. $l = \mathbf{k}$ und

$$\nu(\varepsilon) \equiv \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}} \delta(\varepsilon - \hbar\omega(\mathbf{k})). \quad (2.136)$$

Hierbei sind wir wieder von einem endlichen Gitter mit Volumen V ausgegangen, auf das hier normiert wird. Wir haben zunächst endlich viele Wellenvektoren \mathbf{k} in der Brillouin-Zone, über die die Summe ausgeführt wird. Im Grenzfall $V \rightarrow \infty$ geht die Summe dann in ein d -dimensionales Integral über, und zwar nach der Vorschrift (SKRIPT QUANTENMECHANIK)

$$\frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}} \dots \rightarrow \frac{1}{(2\pi)^d} \int d\mathbf{k} \dots, \quad V \rightarrow \infty. \quad (2.137)$$

Die Funktion $\omega(\mathbf{k})$ hat im Allgemeinen Extrempunkte wie Minima, Maxima oder Sattelpunkte. Die Existenz dieser Extrempunkte kann zu Nicht-Analytizitäten (Singularitäten) in der Zustandsdichte $\nu(\varepsilon)$ führen, die als van–Hove–Singularitäten bezeichnet werden ².

Um diesen Zusammenhang darzustellen, benötigen wir folgende Integrationsformel für die Delta-Funktion bei Integration über mehrere Variablen (WIKIPEDIA-Artikel zur Delta-Funktion, phänomenologische Herleitung in Ashcroft–Mermin):

$$\int_{R^d} f(\mathbf{x}) \delta(g(\mathbf{x})) d\mathbf{x} = \int_{g^{-1}(0)} \frac{f(\mathbf{x})}{|\nabla g(\mathbf{x})|} d\sigma(\mathbf{x}). \quad (2.138)$$

Hierbei sind f und g Funktionen $R^d \rightarrow R$ und das Integral auf der rechten Seite erstreckt sich über die $d-1$ -dimensionale Fläche, die durch die Bedingung $g(\mathbf{x}) = 0$ definiert wird.

In unserem Kontext bedeutet das nun

$$\nu(\varepsilon) = \frac{1}{(2\pi)^d} \int d\mathbf{k} \delta(\varepsilon - \hbar\omega(\mathbf{k})) = \frac{1}{(2\pi)^d} \int_S dS \frac{1}{\hbar |\nabla \omega(\mathbf{k})|}, \quad (2.139)$$

wobei das Integral auf der rechten Seite über die durch $\omega = \omega(\mathbf{k})$ definierte Fläche S in der ersten Brillouin-Zone läuft.

Weil nun im Allgemeinen die Funktion $\omega(\mathbf{k})$ beschränkt und im gesamten \mathbf{k} -Raum periodisch ist, muss sie irgendwo Minima sowie Maxima haben, wo dann $\nabla \omega(\mathbf{k})$ verschwindet und der Integrand divergiert. Je nach der Dimension d führt das zu Nicht-analytizitäten unterschiedlicher Stärke (BEISPIELAUFGABEN) in der phononischen Zustandsdichte. Ganz ähnliches kann in *elektronischen* Zustandsdichten an bestimmten Stellen der Bandstruktur $\varepsilon(\mathbf{k})$ auftreten. ³.

² L. van Hove, Phys. Rev. **89**, 1189 (1953).

³ In jüngster Zeit werden diese Arten von Nichtanalytizitäten nicht nur in Festkörpern, sondern auch in bestimmten Vielteilchensystemen als ‘excited state quantum phase transitions’ (ESQPT) diskutiert, siehe M. A. Caprio, P. Cejnar, F. Iachello, Ann. Phys. **323** (2008) 1106.

3. FESTKÖRPER ALS ELASTISCHE MEDIEN

Häufig ist es vorteilhaft, die Gitterstruktur des Festkörpers zu vernachlässigen und ihn als homogenes elastisches Medium aufzufassen.

3.1 Feldtheorie der Gitterschwingungen

3.1.1 Das Verschiebungsfeld (displacement field)

In der **Elastizitätstheorie** ersetzt man dann die Auslenkungen $\mathbf{u}(\mathbf{R})$ an den diskreten Bravais-Gitterpunkten \mathbf{R} durch ein Auslenkungsfeld (Verschiebungsfeld) mit kontinuierlicher Ortsvariable $\mathbf{r} \in \mathbb{R}^3$,

$$\mathbf{u}(\mathbf{R}) \rightarrow \mathbf{u}(\mathbf{r}), \quad \text{Verschiebungsfeld,} \quad (3.1)$$

Die kinetische Energie im Bravais-Gitter läßt sich schreiben als

$$T = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}} M(\mathbf{R}) \dot{\mathbf{u}}^2(\mathbf{R}) = \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} \sum_{\mathbf{R}} M(\mathbf{R}) \delta(\mathbf{R} - \mathbf{r}) \dot{\mathbf{u}}^2(\mathbf{r}) \quad (3.2)$$

Hierin ersetzen wir nun die 'gekörnte' Massendichte $\rho_M(\mathbf{r})$ durch eine konstante, mittlere Massendichte ρ_M des Mediums,

$$\rho_M(\mathbf{r}) \equiv \sum_{\mathbf{R}} M(\mathbf{R}) \delta(\mathbf{R} - \mathbf{r}) \rightarrow \rho_M, \quad (3.3)$$

und wir erhalten dementsprechend für die kinetische Energie

$$T = \frac{1}{2} \rho_M \int d\mathbf{r} \dot{\mathbf{u}}^2(\mathbf{r}). \quad (3.4)$$

3.1.2 Potentielle Energie und Verzerrungstensor (strain tensor)

Die potentielle Energie U ist im Bravais-Gitter durch die Doppelsumme Gl. (2.49) gegeben, $U = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}\mathbf{R}'} \mathbf{u}(\mathbf{R}) D(\mathbf{R} - \mathbf{R}') \mathbf{u}(\mathbf{R}')$, was ein entsprechendes Doppelintegral im kontinuierlichen Fall bedeuten würde. Allerdings ist Gl. (2.49) noch etwas zu allgemein. Im Bravais-Gitter sind z.B. üblicherweise nur benachbarte oder übernächste Nachbarn (MADELUNG I) miteinander gekoppelt. In der linearen Kette hatten wir Gl. (2.39),

$U = \frac{1}{2}K \sum_{n=1}^N [u_n - u_{n+1}]^2$. Die Differenz $u_n - u_{n+1}$ legt nahe, dass nur (erste) Ableitungen von \mathbf{u} in den Ausdruck für die potentielle Energie des elastischen Mediums eingehen sollten. Wir schreiben die Matrix der ersten Ableitungen von \mathbf{u} als

$$\frac{\partial u_i}{\partial r_j} \equiv \varepsilon_{ij} + \omega_{ij}, \quad \varepsilon_{ij} \equiv \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial r_j} + \frac{\partial u_j}{\partial r_i} \right), \quad \omega_{ij} \equiv \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial r_j} - \frac{\partial u_j}{\partial r_i} \right). \quad (3.5)$$

Die Volumenänderung eines kleinen Quaders $Q(\mathbf{r})$ um den Punkt \mathbf{r} mit Seitenflächen A (Normale $d\mathbf{f}$) ist (kartesische Koordinaten)

$$\lim_{A \rightarrow 0} A \sum \mathbf{u}(\mathbf{r}) d\mathbf{f} = \operatorname{div} \mathbf{u}(\mathbf{r}) = \operatorname{Tr} \varepsilon(\mathbf{r}). \quad (3.6)$$

Die Spur des Verzerrungstensors

$$\varepsilon_{ij} \equiv \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial r_j} + \frac{\partial u_j}{\partial r_i} \right), \quad \text{Verzerrungstensor} \quad (3.7)$$

beschreibt deshalb eine Volumenänderung des Mediums, sie ist unabhängig vom Koordinatensystem. Andererseits hat der antisymmetrische Tensor ω_{ij} Spur Null. Für die potentielle Energie, die nur von der Volumenänderung des Mediums abhängen soll, setzen wir deshalb

$$U = U[\varepsilon_{ij}] \quad (3.8)$$

an. Weiterhin wollen wir bei der harmonischen Näherung kleiner Verschiebungen bleiben, U soll also höchstens quadratisch von den ε_{ij} abhängen.

Die größte Einschränkung kommt nun, wenn wir uns auf ein *isotropes* Medium beschränken, dass in alle Raumrichtungen völlig gleich aussieht. Aus dem symmetrisch Tensor lassen sich dann zwei unabhängige, quadratische Skalare bilden, z.B. $[\operatorname{Tr} \varepsilon(\mathbf{r})]^2$ und $\sum_{ij} \varepsilon_{ij}^2$: Diese Größen sind völlig unabhängig von der Wahl der Basis, d.h. beim Übergang $\varepsilon_{ij} \rightarrow \varepsilon'_{ij} \equiv U_{ik} \varepsilon_{kl} U_{lj}^\dagger$ durch eine Rotation U ändern sie sich nicht, wie es für einen isotropen Körper der Fall sein sollte.

FRAGE: Warum gibt es (in $d = 3$) nur *zwei* solcher unabhängigen Größen.

Die potentielle Energie ist dann die Summe aus Termen, die hierzu proportional sind,

$$U = \frac{1}{2} \sum_{ij} (\lambda_L \varepsilon_{ii}(\mathbf{r}) \varepsilon_{jj}(\mathbf{r}) + 2\mu_L \varepsilon_{ij}^2) \quad (3.9)$$

mit den **Lamé-Konstanten** λ_L und μ_L , die mit den zwei Schallgeschwindigkeiten des Mediums (longitudinal und transversal, s.u.) zusammenhängen.

3.1.3 Lagrange-Funktion

Wir schreiben nun die Lagrange-Funktion L als

$$L = \int d\mathbf{r} \mathcal{L}, \quad \mathcal{L} \equiv \frac{1}{2} \rho_M \dot{\mathbf{u}}^2(\mathbf{r}) - \frac{1}{2} \sum_{ij} (\lambda_L \varepsilon_{ii}(\mathbf{r}) \varepsilon_{jj}(\mathbf{r}) + 2\mu_L \varepsilon_{ij}^2) \quad (3.10)$$

Hierbei ist die **Lagrange-Dichte** \mathcal{L} ein Funktional des Verzerrungstensors, also ein Funktional der Ableitungen von \mathbf{u} .

Die Euler-Lagrange Bewegungsgleichungen erhalten wir durch Minimieren des Wirkungsfunktional

$$J[\mathbf{u}] \equiv \int dt \int d^3\mathbf{r} \mathcal{L}(\nabla u_1(\mathbf{x}), \nabla u_2(\mathbf{x}), \nabla u_3(\mathbf{x})), \quad \mathbf{x} = (t, \mathbf{r}), \quad (3.11)$$

wobei wir eine kompakte Vierervektoren-Schreibweise benutzen. Den Umgang mit diesem Fall hatten wir in der Mechanik kennengelernt (SKRIPT 2008), wir fügen das Kapitel hier als Referenz ein:

3.1.4 Einschub: Funktionale und Variationsableitungen

Wir definieren das zunächst relativ allgemein (VOGELSANG, VL Göttingen 1988), um z.B. später auch die Maxwell- Gleichungen oder die Schrödinger-Gleichung aus einem Variationsprinzip herleiten zu können: Statt einer Funktion $f(x)$ betrachten wir allgemeiner vektorwertige Funktionen $\mathbf{u}(\mathbf{x})$, d.h. m Funktionen $(u_1(\mathbf{x}), \dots, u_m(\mathbf{x}))$ mit $u_i : \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}$ (sprechen aber trotzdem noch salopp von ‘Funktion’). Statt der Integration über das Intervall $[x_1, x_2]$ haben wir nun eine Integration über ein Gebiet $\Omega \in \mathbb{R}^n$, wobei das Integral so aussieht:

$$J[\mathbf{u}] \equiv \int_{\Omega} d^n\mathbf{x} F(\mathbf{x}, u_1(\mathbf{x}), \dots, u_m(\mathbf{x}), \nabla u_1(\mathbf{x}), \dots, \nabla u_m(\mathbf{x})) \quad (3.12)$$

mit einer zweimal stetig differenzierbaren Funktion F als Integrand und einmal stetig differenzierbarem $\mathbf{u}(\mathbf{x})$. Das Integral $J[\mathbf{u}]$ wird als **Funktional** aufgefaßt: jeder Funktion $\mathbf{u}(\mathbf{x})$ wird eine reelle Zahl $J[\mathbf{u}]$ zugeordnet.

Definition Das Argument $\mathbf{u}(\mathbf{x})$ werde ein wenig variiert, d.h. $\mathbf{u}(\mathbf{x}) \rightarrow \mathbf{u}(\mathbf{x}) + \varepsilon \mathbf{h}(\mathbf{x})$ mit $\varepsilon > 0$ und $\mathbf{h}(\mathbf{x}) = (h_1(\mathbf{x}), \dots, h_m(\mathbf{x}))$. Dann heißt

$$\delta J_{\mathbf{u}}[\mathbf{h}] \equiv \left. \frac{d}{d\varepsilon} J[\mathbf{u} + \varepsilon \mathbf{h}] \right|_{\varepsilon=0} = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{J[\mathbf{u} + \varepsilon \mathbf{h}] - J[\mathbf{u}]}{\varepsilon} \quad (3.13)$$

die **1. Variation** von J im Punkt \mathbf{u} in Richtung $\mathbf{h}(\mathbf{x})$.

Grob hat man folgende Analogie (vgl MM zur Richtungsableitung):

Funktion $f(\mathbf{x})$	Funktional $J[\mathbf{u}]$
Punkt \mathbf{x} ist ein Vektor $\in \mathbb{R}^n$	Punkt \mathbf{u} ist eine Funktion
Gradient $\nabla f(\mathbf{x})$ (als lineares Funktional)	1. Variation $\delta J_{\mathbf{u}}$ (als lineares Funktional)
Richtungsableitung $\mathbf{v} \nabla f(\mathbf{x})$ in Richtung \mathbf{v}	1. Variation $\delta J_{\mathbf{u}}[\mathbf{h}]$ in Richtung \mathbf{h} .

Definition Die Funktion $\mathbf{u}(\mathbf{x})$ heißt **stationärer Punkt** des Funktional $J[\mathbf{u}]$, wenn $\delta J_{\mathbf{u}}[\mathbf{h}] = 0$ für alle $\mathbf{h}(\mathbf{x})$, die auf dem Rand des Gebiets Ω verschwinden.

Im obigen Brachistochronen-Problem entspricht das Verschwinden auf dem Rand gerade der Bedingung $f(x_1) = y_1$ und $f(x_2) = y_2$, d.h. die gesuchte Kurve muss durch die zwei Punkte P_1 und P_2 gehen (SKIZZE).

Satz 9. *Ein stationärer Punkt $\mathbf{u}(\mathbf{x})$ des Funktionals $J[u]$ genügt den Euler-Lagrange-Gleichungen*

$$\begin{aligned} \sum_{k=1}^n \frac{\partial}{\partial x_k} \frac{\partial F}{\partial u_{1,k}} - \frac{\partial F}{\partial u_1} &= 0 \\ &\dots = \dots \\ \sum_{k=1}^n \frac{\partial}{\partial x_k} \frac{\partial F}{\partial u_{m,k}} - \frac{\partial F}{\partial u_m} &= 0, \quad u_{i,k} \equiv \frac{\partial u_i}{\partial x_k}. \end{aligned} \quad (3.14)$$

Im Spezialfall $n = 1$, wo also $\mathbf{u}(\mathbf{x}) = \mathbf{u}(t)$ eine einparametrische Kurve im \mathbb{R}^m ist, lauten die Euler-Lagrange-Gleichungen

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \frac{\partial F}{\partial \dot{u}_1} - \frac{\partial F}{\partial u_1} &= 0 \\ &\dots = \dots \\ \frac{d}{dt} \frac{\partial F}{\partial \dot{u}_m} - \frac{\partial F}{\partial u_m} &= 0, \quad \dot{u}_i \equiv \frac{\partial u_i}{\partial t}. \end{aligned} \quad (3.15)$$

Beweis: wir betrachten zunächst $m = 1$, d.h. $\mathbf{u}(\mathbf{x}) = u_1(\mathbf{x})$,

$$\begin{aligned} 0 &= \left. \frac{d}{d\varepsilon} J[u_1 + \varepsilon h_1] \right|_{\varepsilon=0} = \left. \frac{d}{d\varepsilon} \int_{\Omega} d^n \mathbf{x} F(\mathbf{x}, u_1 + \varepsilon h_1, \nabla u_1 + \varepsilon \nabla h_1) \right|_{\varepsilon=0} \\ &= \int_{\Omega} d^n \mathbf{x} \left(\frac{\partial F}{\partial u_1} h_1 + \sum_{k=1}^n \frac{\partial F}{\partial u_{1,k}} \frac{\partial h_1}{\partial x_k} \right) \\ &= \int_{\Omega} d^n \mathbf{x} \left(\frac{\partial F}{\partial u_1} - \sum_{k=1}^n \left(\frac{\partial}{\partial x_k} \frac{\partial F}{\partial u_{1,k}} \right) \right) h_1, \quad \text{part. Int., } h_1 = 0 \text{ auf dem Ran}(\mathfrak{B}.16) \end{aligned}$$

Da das für beliebige $h_1(\mathbf{x})$ gelten muss, folgt

$$\frac{\partial F}{\partial u_1} - \sum_{k=1}^n \left(\frac{\partial}{\partial x_k} \frac{\partial F}{\partial u_{1,k}} \right) = 0. \quad (3.17)$$

Für $m > 0$ geht das entsprechend, nur hat man da eine Summe über die m verschiedenen h_i , und es folgen die Euler-Lagrange-Gleichungen Gl. (3.14). Ende des Beweises.

Die hier vorgestellten Ableitungen sind Teil der **Variationsrechnung** in der Mathematik.

3.1.5 Bewegungsgleichung des elastischen Mediums

Jetzt wenden wir Gl. (3.14) mit $F = \mathcal{L}$ sowie $d = 4$, $x_1 = t$, $x_2 = r_1$, $x_3 = r_2$, $x_4 = r_3$ an. Dann erhalten wir die Bewegungsgleichung

$$\sum_{k=1}^n \frac{\partial}{\partial x_k} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial u_{m,k}} - \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial u_m} = 0 \quad (3.18)$$

$$\rightsquigarrow \frac{d}{dt} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{u}_m} + \sum_{j=1}^3 \frac{\partial}{\partial r_j} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial u_{m,j}} - \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial u_m} = 0, \quad m = 1, 2, 3, \quad u_{m,j} \equiv \frac{\partial u_m}{\partial r_j}. \quad (3.19)$$

Ausführen der Ableitungen liefert (AUFGABE)

$$\rho_M \ddot{u}_k(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^3 \frac{\partial}{\partial r_j} \sigma_{kj}(\mathbf{r}) \quad (3.20)$$

$$\sigma_{kj}(\mathbf{r}) \equiv \lambda_L \operatorname{div} \mathbf{u}(\mathbf{r}) \delta_{kj} + 2\mu_L \varepsilon_{kj}(\mathbf{r}), \quad \text{Spannungstensor} \quad (3.21)$$

Durch Einführen zweier Schallgeschwindigkeiten können wir das als eine *Wellengleichung* schreiben (AUFGABE),

$$\ddot{\mathbf{u}}(\mathbf{r}, t) = c_t^2 \Delta \mathbf{u}(\mathbf{r}, t) + (c_l^2 - c_t^2) \nabla (\nabla \mathbf{u}(\mathbf{r}, t)) \quad (3.22)$$

$$c_t^2 \equiv \frac{\mu_L}{\rho_M}, \quad \text{transversale Schallgeschwindigkeit} \quad (3.23)$$

$$c_l^2 \equiv \frac{\lambda_L + 2\mu_L}{\rho_M}, \quad \text{longitudinale Schallgeschwindigkeit} \quad (3.24)$$

Wir lösen die Wellengleichung zunächst für den einfachsten Fall des unendlich ausgedehnten Festkörpers, in dem Randbedingungen keine Rolle spielen. Als Ansatz schreiben wir für das Auslenkungsfeld einer ebenen Welle in z -Richtung

$$\mathbf{u}_l(\mathbf{r}, t) = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} e^{i(kz - \omega t)}, \quad \text{longitudinal} \quad (3.25)$$

$$\rightsquigarrow \nabla \nabla \mathbf{u}_l = \operatorname{grad} i k e^{i(kz - \omega t)} = -k^2 \mathbf{u}_l(\mathbf{r}, t), \quad \Delta \mathbf{u}_l(\mathbf{r}, t) = -k^2 \mathbf{u}_l(\mathbf{r}, t)$$

$$\rightsquigarrow -\omega^2 = -c_t^2 k^2 - (c_l^2 - c_t^2) k^2 \rightsquigarrow \omega = c_l k. \quad (3.26)$$

Bei der longitudinalen Welle ist die mit der Welle verbundene Auslenkung \mathbf{u} der Volumenelemente parallel zur Ausbreitungsrichtung: Es erfolgen periodische Kompressionen/Depressionen, man spricht deshalb auch von **Kompressionswellen**.

Im Gegensatz dazu gilt für eine transversale Welle, z.B.

$$\mathbf{u}_t(\mathbf{r}, t) = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} e^{i(kz - \omega t)}, \quad \text{transversal} \quad (3.27)$$

$$\rightsquigarrow \nabla \nabla \mathbf{u}_t = \operatorname{grad} 0 = 0, \quad \Delta \mathbf{u}_t(\mathbf{r}, t) = -k^2 \mathbf{u}_t(\mathbf{r}, t)$$

$$\rightsquigarrow -\omega^2 = -c_t^2 k^2 \rightsquigarrow \omega = c_t k. \quad (3.28)$$

Bei der transversalen Welle ist die mit der Welle verbundene Auslenkung \mathbf{u} der Volumenelemente senkrecht zur Ausbreitungsrichtung. Das Volumen ändert sich hierbei wegen $\operatorname{div} \mathbf{u}(\mathbf{r}, t) = 0$ nicht. Man spricht auch von **Scherwellen**.

Wir erkennen weiterhin, dass die beiden Schallgeschwindigkeiten c_l und c_t zu Recht als **longitudinale Schallgeschwindigkeiten** c_l und **transversale Schallgeschwindigkeiten** c_t bezeichnet werden können.

3.1.6 Der Spannungstensor

(LANDAU VII)

Definition Der Spannungstensor $\sigma_{kj}(\mathbf{r})$ beschreibt die Kraftkomponente in k -Richtung pro Flächenelement mit nach außen gerichtetem Normalenvektor \mathbf{n}_j in kartesischer Richtung j eines infinitesimalen Volumen Q um den Punkt \mathbf{r} .

Es gilt also z.B

$$\begin{aligned} \sigma_{xx} & , \quad \text{Normalkraft auf die Fläche mit } \mathbf{n}_x \\ \sigma_{yx} & , \quad y\text{-Komponente der Scherkraft auf die Fläche mit } \mathbf{n}_x \\ \sigma_{zx} & , \quad x\text{-Komponente der Scherkraft auf die Fläche mit } \mathbf{n}_x . \end{aligned}$$

Wir überprüfen, dass diese Definition mit der Bewegungsgleichung $\rho_M \ddot{u}_k = \sum_{j=1}^3 \frac{\partial}{\partial r_j} \sigma_{kj}$ für den isotropen Körper in Einklang steht: die linke Seite ist die Kraftdichte in k -Richtung, die über das kleine Volumen V integriert gerade die Kraft auf dieses Volumen in k -Richtung ergibt,

$$F_k = \int_V d^3\mathbf{r} \rho_M \ddot{u}_k = \sum_{j=1}^3 \oint \sigma_{kj} d\mathbf{n}_j, \quad \text{Gauss'scher Integralsatz .} \quad (3.29)$$

F_k ist also die Summe der k -Komponenten aller Kräfte auf die Oberfläche von V .

Wir haben hier also den Kraftbegriff, der in der Newtonschen Mechanik zunächst für Punktmassen definiert wurde, auf ausgedehnte Körper erweitert. Entscheidend ist die Benutzung von *Oberflächen*, über die die Kräfte angreifen und die insgesamt zu einer Gesamtkraft auf das (kleine) Volumen resultieren, das den Massenpunkt ersetzt.

Es gelten weitere Eigenschaften des Spannungstensors (LANDAU VII):

$$\sigma_{ik} = \sigma_{ki}, \quad \text{Symmetrie} \quad (3.30)$$

$$\sigma_{ik} = -p\delta_{ik}, \quad \text{bei hydrostatischer Kompression mit Druck } p \quad (3.31)$$

$$0 = \sum_{j=1}^3 \frac{\partial}{\partial r_j} \sigma_{kj}, \quad \text{Körper im Gleichgewicht.} \quad (3.32)$$

3.2 Akustische Normalmoden in eingeschränkten Geometrien: die dünne Platte

In eingeschränkten Geometrien spielen die Randbedingungen eine entscheidende Rolle. Wir wissen aus anderen Bereichen der Physik, dass dann 'Quantisierungseffekte' auftreten können: Wellenvektoren nehmen z.B. nur diskrete Werte an.

Die Randbedingungen im elastischen Medium werden über den Spannungstensor definiert. Wir betrachten eine in der y - z -Ebene unendlich ausgedehnte Platte, die in x -Richtung zwischen $x = \pm b$ liege. Auf beiden Plattenoberflächen sollen die Normal- und Scherkräfte verschwinden (freie Oberfläche zum Vakuum). Dann lauten die Randbedingungen an das Verschiebungsfeld $\mathbf{u}(\mathbf{r})$

$$\sigma_{xx} = 0 = \lambda_L \nabla \mathbf{u} + 2\mu_L \frac{\partial u_x}{\partial x}, \quad x = \pm b \quad (3.33)$$

$$\sigma_{yx} = 0 = \mu_L \left(\frac{\partial u_y}{\partial x} + \frac{\partial u_x}{\partial y} \right), \quad x = \pm b \quad (3.34)$$

$$\sigma_{zx} = 0 = \mu_L \left(\frac{\partial u_z}{\partial x} + \frac{\partial u_x}{\partial z} \right), \quad x = \pm b. \quad (3.35)$$

Die Form dieser Randbedingungen führen dazu, dass elastische Randwert-Probleme i.A. viel schwieriger als die entsprechenden Randwert-Probleme der Elektrodynamik oder der elementaren Quantenmechanik ('Teilchen im Kasten') zu lösen sind.

3.2.1 Scherwellen in dünnen Platten

In Analogie zu Gl. (3.27) machen wir einen Ansatz für Scherwellen in der Platte, die in z -Richtung laufen und ein Verschiebungsfeld in y -Richtung haben. Wir können uns hier die Platte als einen Stapel Papier der Dicke $2b$ in x -Richtung vorstellen. Die einzelnen Blätter werden in y -Richtung gegeneinander verschoben,

$$\mathbf{u}(\mathbf{r}, t) = \begin{pmatrix} 0 \\ v(x) \\ 0 \end{pmatrix} e^{i(kz - \omega t)}. \quad (3.36)$$

Die Scherung hängt von der Position x innerhalb der Platte ab, und natürlich periodisch von z , da die Welle ja in z -Richtung läuft. Einsetzen in die Wellengleichung Gl. (3.22) liefert zunächst

$$-\omega^2 v(x) = [-k^2 v(x) + v''(x)] c_t^2, \quad (3.37)$$

denn es gilt wieder $\text{div } \mathbf{u} = 0$: die Welle hat ja keinen longitudinalen Anteil. Die so erhaltenen DGL für $v(x)$ ist zweiter Ordnung; sie hat bekanntermassen die zwei linear unabhängigen Fundamentallösungen

$$v(x) \propto \sin qx, \quad v(x) \propto \cos qx \rightsquigarrow \omega^2 = c_t^2 (k^2 + q^2). \quad (3.38)$$

Die möglichen Werte von q sind allerdings durch die Randbedingung Gl. (3.33) eingeschränkt, die hier einfach $v'(\pm b) = 0$ lautet.

$$\begin{aligned} v(x) \propto \sin qx \rightsquigarrow \cos(qb) = 0 \rightsquigarrow q = q_n \equiv \frac{\pi n}{2b}, \quad n = 1, 3, 5, \dots \\ v(x) \propto \cos qx \rightsquigarrow \sin(qb) = 0 \rightsquigarrow q = q_n \equiv \frac{\pi n}{2b}, \quad n = 0, 2, 4, \dots \end{aligned} \quad (3.39)$$

Entsprechend haben wir für Scherwellen also die zwei Fundamentallösungen

$$\mathbf{u}_1(\mathbf{r}, t) = \begin{pmatrix} 0 \\ \sin q_n x \\ 0 \end{pmatrix} e^{i(kz - \omega_n t)}, \quad n = 1, 3, 5, \dots \quad (3.40)$$

$$\mathbf{u}_2(\mathbf{r}, t) = \begin{pmatrix} 0 \\ \cos q_n x \\ 0 \end{pmatrix} e^{i(kz - \omega_n t)}, \quad n = 0, 2, 4, \dots \quad (3.41)$$

$$\omega_n^2 \equiv c_t^2(k^2 + q_n^2). \quad (3.42)$$

Die Dispersionsrelation $\omega = \omega_n(k) = c_t \sqrt{k^2 + q_n^2}$ besteht jetzt aus unendlich vielen Zweigen: Für jeden festen Wellenvektor k in Ausbreitungsrichtung der Welle gibt es nicht nur ein oder zwei, sondern unendlich viele diskrete Eigenwerte $\omega_n(k)$ mit den zugehörigen Eigenmoden (Fundamentallösungen).

3.2.2 Lamb-Wellen in dünnen Platten

Neben den Scherwellen Gl. (3.40) gibt es in dünnen Platten noch zwei weitere Familien von Normalmoden, die allerdings wesentlich komplizierter zu berechnen sind. Wiederum gibt es in x -Richtung 'stehende' Wellen, allerdings mit zwei Sorten von Wellenvektoren: q_l und q_t , die aus einem longitudinalen und einem transversalen Anteil stammen. Die Lamb-Wellen haben die Form

$$\mathbf{u}(\mathbf{r}, t) = \begin{pmatrix} u(x) \\ 0 \\ w(x) \end{pmatrix} e^{i(kz - \omega_n(k)t)}, \quad (3.43)$$

wobei die $u(x)$ und $w(x)$ Kombinationen von Sinus und Cosinus-Funktionen sind,

$$\mathbf{u}_{\text{Dehnung}}(\mathbf{r}, t) = \begin{pmatrix} -aq_l \sin q_l x - idk \sin q_t x \\ 0 \\ dq_t \cos q_t x + iak \cos q_l x \end{pmatrix} e^{i(kz - \omega_n(k)t)} \quad (3.44)$$

$$\mathbf{u}_{\text{Biegung}}(\mathbf{r}, t) = \begin{pmatrix} bq_l \cos q_l x - ick \cos q_t x \\ 0 \\ -cq_t \sin q_t x + ibk \sin q_l x \end{pmatrix} e^{i(kz - \omega_n(k)t)} \quad (3.45)$$

$$\omega_n^2(k) = c_t^2(k^2 + q_{t,n}^2) = c_l^2(k^2 + q_{l,n}^2), \quad (3.46)$$

wobei $q_{l,n}$ und $q_{t,n}$ die diskreten Lösungen von

$$\frac{\tan q_t b}{\tan q_l b} = - \left[\frac{4k^2 q_l q_t}{(k^2 - q_t^2)^2} \right]^\alpha, \quad \text{Rayleigh-Lamb-Gleichungen} \quad (3.47)$$

mit $\alpha = 1$ für die Dehnungsmoden und $\alpha = -1$ für die Biegungsmoden sind. Die Rayleigh-Lamb-Gleichungen sind zusammen mit der Bedingung $c_t^2(k^2 + q_{t,n}^2) = c_l^2(k^2 + q_{l,n}^2)$ ein nichtlineares Gleichungssystem, das numerisch gelöst werden muss.

Man erkennt an Gl. (3.44) folgendes: Auslenkungen geschehen sowohl senkrecht zur Platte als auch in Ausbreitungsrichtung (parallel zur Platte). Bei **Dehnungswellen** (symmetrischen Lamb-Wellen) ist $u(x) = u(-x)$, d.h. beide Seiten der Platte bewegen sich gleichzeitig von der Plattenmitte weg (oder auf diese zu). Bei **Biegunswellen** (antisymmetrischen Lamb-Wellen) gilt $u(x) = -u(-x)$, und beide Plattenseiten bewegen sich gleichzeitig nach oben oder nach unten.

Lambwellen werden bei der Ultraschalluntersuchung von Strukturen mit dünnen Wänden eingesetzt (Flugzeuge etc.)

3.3 Aktuelle Anwendungen: Nano-elektromechanische Systeme (NEMS) und opto-mechanische Systeme (OMS)

In NEMS bzw OMS werden einzelne mechanische Schwingungsfreiheitsgrade, d.h. im Idealfall eine einzelne Normalmode eines schwingenden Mediums, durch ihre Wechselwirkung mit Elektronen (NEMS) bzw. mit Photonen (OMS) untersucht. So werden z.B. in OMS Fabry-Perot-Kavitäten verwendet, deren eines Ende durch einen miniaturisierten, freischwingenden Spiegel gegeben ist, vgl. Fig. (3.1). Dadurch soll eine hohe Sensitivität auf den Lichtdruck einzelner Photonen erreicht werden, und es entsteht ein Wechselspiel zwischen den Schwingungen eines quantenmechanischen Oszillators (der Phononen der Normalmode) und den Schwingungen des Lichtes in der Kavität, d.h. den Kavitäts-Photonen.

Andererseits werden z.B. in NEMS winzige Resonatoren so konstruiert, dass sie auf einzelnen Elektronen in Qubits mit einer Auslenkung reagieren. Dadurch erhält man eine gekoppelte Dynamik des Oszillators und des Qubits, die interessante Eigenschaften aufweist. Eines der Ziele hierbei ist auszutesten, wie gut man eine Messung einer Ortskoordinate (des Resonators mit Frequenz ω) überhaupt durchführen kann, wenn bei tiefen Temperaturen $k_B T \lesssim \hbar \omega$ die quantenmechanische Unschärferelation wichtig wird.

Mehr Informationen finden sich auf den Seiten der entsprechenden Forschergruppen, z.B. <http://www.kschwabresearch.com/>

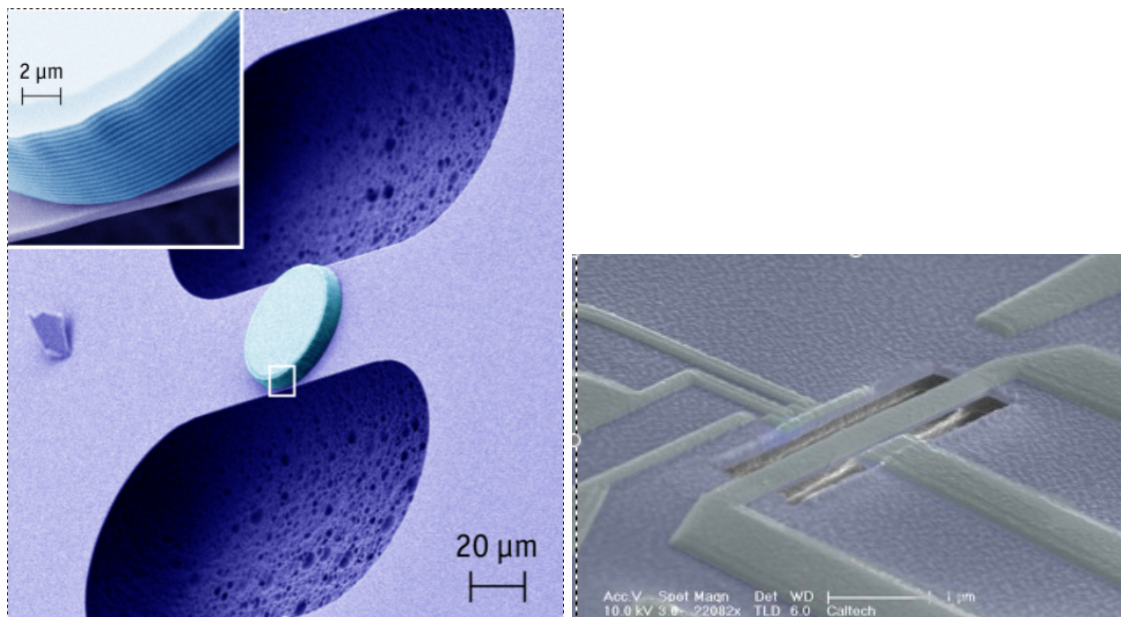


Fig. 3.1: Links: 'Demonstration of an ultracold micro-optomechanical oscillator in a cryogenic cavity,' Simon Groblacher, Jared B. Hertzberg, Michael R. Vanner, Garret D. Cole, Sylvain Gigan, K.C. Schwab, Markus Aspelmeyer, *Nature Physics* 5, 485 (2009); Rechts: 'Nanomechanical measurements of a superconducting qubit,' M.D. LaHaye, J. Suh, P.M. Echternach, K.C. Schwab, M.L. Roukes, *Nature* 459, 960 (2009.)

4. ELEKTRONEN IN PERIODISCHEN POTENTIALEN

Wir betrachten im folgenden Elektronen im Festkörper und vernachlässigen hier zunächst die Wechselwirkung der Elektronen untereinander (Einteilchenbild). Der wichtigste Einfluss des Kristallgitters ist das periodische *räumliche* Potential der Ionen, das uns über das Blochsche Theorem zur Bandstruktur führt. Daran anschliessend diskutieren wir *zeitlich* periodische Felder, in denen analog zum Bloch-Theorem das Floquet-Theorem die Grundlage für eine Beschreibung von Elektronen in starken Wechselfeldern z.B. in der Quantenoptik liefert.

4.1 Das Bloch-Theorem

Wir betrachten ein Bravaisgitter \mathcal{B} mit Gittervektoren \mathbf{R} und die stationäre Einteilchen-Schrödingergleichung (ohne Spin) für ein periodisches Potential $V(\mathbf{r})$,

$$\mathcal{H}\Psi(\mathbf{r}) \equiv -\frac{1}{2m}\Delta\Psi(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r})\Psi(\mathbf{r}) = E\Psi(\mathbf{r}), \quad V(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r} + \mathbf{R}), \quad \mathbf{R} \in \mathcal{B}, \quad (4.1)$$

wobei wir $\hbar = 1$ setzen. \mathcal{B} nehmen wir zunächst als unendlich groß an, später diskutieren wir wieder periodische Randbedingungen eines endlichen Gitters. Dann gilt folgendes Theorem:

Satz 10 (Bloch-Theorem). *Die Eigenfunktionen $\Psi(\mathbf{r})$ von Gl. (4.1) können nach Vektoren \mathbf{k} des \mathbf{k} -Raums klassifiziert werden, so dass gilt*

$$\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}}\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad \mathbf{R} \in \mathcal{B}. \quad (4.2)$$

*Die Eigenfunktionen $\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ heißen **Bloch-Funktionen**, und die $e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}}$ sind Eigenwerte des **Translationsoperator** $T_{\mathbf{R}}$ mit $T_{\mathbf{R}}f(\mathbf{r}) = f(\mathbf{r} + \mathbf{R})$, der Funktionen f um Gittervektoren verschiebt.*

Zum Beweis: Es gilt zunächst

$$[T_{\mathbf{R}}, T_{\mathbf{R}'}] = 0, \quad [T_{\mathbf{R}}, \mathcal{H}] = 0 \quad (4.3)$$

so dass alle $T_{\mathbf{R}}$ und \mathcal{H} vertauschen und daher ein gemeinsames Eigenfunktionssystem besitzen (siehe QM-Skript),

$$\mathcal{H}\Psi = E\Psi, \quad T_{\mathbf{R}}\Psi = c(\mathbf{R})\Psi. \quad (4.4)$$

Für die Koeffizienten $c(\mathbf{R})$ gilt dabei (Hintereinanderschaltung zweier Translationen)

$$c(\mathbf{R} + \mathbf{R}') = c(\mathbf{R})c(\mathbf{R}'). \quad (4.5)$$

Aus dieser Funktionalgleichung folgt nun die Darstellung $c(\mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}}$: Wir schreiben für die Basisvektoren \mathbf{g}_l von \mathcal{B} die entsprechenden $c(\mathbf{R})$ als

$$c(\mathbf{g}_l) \equiv e^{2\pi i \gamma_l} \rightsquigarrow c\left(\mathbf{R} \equiv \sum_l n_l \mathbf{g}_l\right) = e^{2\pi i \sum_l n_l \gamma_l}, \quad (4.6)$$

was genau durch

$$\mathbf{k} = \sum_l \gamma_l \mathbf{b}_l, \quad c(\mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}} \quad (4.7)$$

mit den Basisvektoren des reziproken Gitters \mathcal{R} von \mathcal{B} erfüllt wird wegen $\mathbf{g}_l \mathbf{b}_j = 2\pi \delta_{lj}$. Ende des Beweises. Zur Diskussion:

- Der Beweis geht so nur für nicht-entartete Eigenwerte E von \mathcal{H} . Für entartete E siehe z.B. MADELUNG I.
- Eine erste Folgerung aus dem Blochtheorem ist die Konstanz der W-dichte der Blochfunktionen bei Verschiebungen,

$$|\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})|^2 = |\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R})|^2. \quad (4.8)$$

- Der Vektor \mathbf{k} in der Blochfunktion ist nicht eindeutig: mit $\mathbf{K} \in \mathcal{R}$ aus dem reziproken Gitter gilt ja

$$e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}} = e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{K})\mathbf{R}}, \quad (4.9)$$

d.h. die Blochfunktionen können statt durch \mathbf{k} auch durch $\mathbf{k} + \mathbf{K}$ klassifiziert werden. Als Konvention wählt man das kürzeste \mathbf{k} , d.h. aus der 1. Brillouin-Zone des reziproken Gitters \mathcal{R} .

- Die Energien E in der Schrödingergleichung Gl. (4.1) hängen neben dem Blochvektor \mathbf{k} i.A. noch von weiteren Quantenzahlen ab, die wir als n bezeichnen. Die entsprechenden Eigenfunktionen haben dann als Quantenzahlen sowohl \mathbf{k} als auch n . Die Gesamtheit der Energien

$$E = E_n(\mathbf{k}) \quad (4.10)$$

bezeichnet man als **Bandstruktur**. Entsprechend bezeichnen wir die Blochfunktionen als $\Psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$.

4.1.1 Blochfunktionen

Eine wichtige Umformulierung der Blochfunktionen ist folgende: wir definieren zu jeder Blochfunktion $\Psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ die Funktion

$$u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \equiv e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}}\Psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \rightsquigarrow u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{-i\mathbf{k}(\mathbf{r}+\mathbf{R})}e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}}\Psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (4.11)$$

Also gilt die Darstellung der Blochfunktionen als

$$\Psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) \quad (4.12)$$

mit **gitterperiodischen Funktionen** $u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$.

Für einen endlichen Kristall mit Volumen V gelten wieder periodische Born-v. Karman Randbedingungen, und man schreibt

$$\Psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}}e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}). \quad (4.13)$$

Der ebene-Wellen-Anteil $\frac{1}{\sqrt{V}}e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}$ ist auf das Kristallvolumen normiert, und die \mathbf{k} -Vektoren haben nur diskrete Werte innerhalb der ersten BZ, die aber für $V \rightarrow \infty$ sehr dicht liegen. Die Wellenfunktionen $u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ erfüllen die Schrödinger-Gleichung

$$\left(\frac{1}{2m}(-i\nabla + \mathbf{k})^2 + V(\mathbf{r}) \right) u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = E_n(\mathbf{k})u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (4.14)$$

die man durch Einsetzen der Blochfunktionen $\Psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ in Gl. (4.1) erhält. Für jedes feste \mathbf{k} hat man also ein Randwertproblem für die $u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ auf der primitiven Einheitszelle des Bravaisgitters \mathcal{B} ($u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R})$), von deren Wahl die $u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ also abhängen. Die Normierung der $u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ ist dann

$$\frac{1}{v} \int d\mathbf{r} u_{n'\mathbf{k}'}^*(\mathbf{r})u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \delta_{nn'}, \quad (4.15)$$

wobei v das Volumen der primitiven Einheitszelle des Bravaisgitters \mathcal{B} bezeichnet.

4.1.2 Kramerssches Theorem

Satz 11 (Kramers). *Für die Energien $E_n(\mathbf{k})$ der Bandstruktur gilt*

$$E_n(\mathbf{k}) = E_n(-\mathbf{k}). \quad (4.16)$$

Beweis: Zunächst ist wegen $\mathcal{H} = \mathcal{H}^\dagger$ mit $\Psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ auch $\Psi_{n\mathbf{k}}^*(\mathbf{r})$ Lösung zum Eigenwert $E_n(\mathbf{k})$. Weiterhin gilt

$$\begin{aligned} \Psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) &= T_{\mathbf{R}}\Psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}}\Psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \\ \Psi_{n\mathbf{k}}^*(\mathbf{r} + \mathbf{R}) &= T_{\mathbf{R}}\Psi_{n\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) = e^{-i\mathbf{k}\mathbf{R}}\Psi_{n\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (4.17)$$

sowie

$$T_{\mathbf{R}}\Psi_{n,-\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{-i\mathbf{k}\mathbf{R}}\Psi_{n,-\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (4.18)$$

Die beiden Wellenfunktion $\Psi_{n\mathbf{k}}^*(\mathbf{r})$ und $\Psi_{n,-\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ ergeben bei der Verschiebung den gleichen Faktor $e^{-i\mathbf{k}\mathbf{R}}$, durch den sie nach dem Bloch-Theorem eindeutig klassifiziert werden - sie müssen daher übereinstimmen. Also ist $\Psi_{n\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) = \Psi_{n,-\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ auch Lösung zum Eigenwert $E_n(-\mathbf{k})$ und es gilt $E_n(\mathbf{k}) = E_n(-\mathbf{k})$.

4.2 Störungstheorie im periodischen Potential

4.2.1 Zonenschema

Wir gehen zunächst von freien Elektronen $V = 0$ mit $E(k) = \frac{k^2}{2m}$ aus. Als 'nullten Schritt' stellen wir die freie Dispersionsrelation der Elektronen

$$E^{(0)}(k) = \frac{k^2}{2m} \quad (4.19)$$

in einem **reduziertem Zonenschema** da, indem wir bereits das Entstehen einer Bandstruktur durch Einschalten des periodischen Potentials V vorwegnehmen. Dazu tragen wir $E^{(0)}(k)$ in der 1. BZ auf, z.B. entlang der Achse $\mathbf{k}\mathbf{g}_1$ zwischen $-\pi$ und π (SKIZZE).

Am einfachsten zu verstehen ist das Vorgehen in $d = 1$ Dimension: wir betrachten eine zweite Auftragungsmöglichkeit, das **ausgedehnte Zonenschema**, in dem die Parabeln wiederholt im k -Raum aufgetragen werden und sich an bestimmten Punkten ($\pm\pi/a, \pm3\pi/a\dots$ mit Gitterkonstante a in $d = 1$) schneiden (SKIZZE). Die entsprechenden Schnittpunkte treten als 'Umklapp-Punkte' der Dispersion $E(k)$ im reduziertem Zonenschema auf.

4.2.2 Fourier-Zerlegung

Wir Fourier-zerlegen nun $V(\mathbf{r})$ und $u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ gemäß Gl. (1.16)

$$V(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{K} \in \mathcal{R}} \hat{V}(\mathbf{K})e^{i\mathbf{K}\mathbf{r}}, \quad u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{K} \in \mathcal{R}} \hat{u}_{n\mathbf{k}}(\mathbf{K})e^{i\mathbf{K}\mathbf{r}} \quad (4.20)$$

und setzen in Gl. (4.14) ein,

$$\sum_{\mathbf{K}} \left[E^{(0)}(\mathbf{K} + \mathbf{k}) - E_n(\mathbf{k}) + \sum_{\mathbf{K}'} \hat{V}(\mathbf{K}')e^{i\mathbf{K}'\mathbf{r}} \right] \hat{u}_{n\mathbf{k}}(\mathbf{K})e^{i\mathbf{K}\mathbf{r}} = 0 \quad (4.21)$$

Jetzt benutzen wir Gl. (1.18), $\frac{1}{v} \int_C d\mathbf{r} e^{i(\mathbf{K}-\mathbf{G})\mathbf{r}} = \delta_{\mathbf{K},\mathbf{G}}$ (Integration über primitive Einheitszelle von \mathcal{B} mit Volumen v) und erhalten mit dem reziproken Gittervektor \mathbf{G}

$$\left[E^{(0)}(\mathbf{G} + \mathbf{k}) - E_n(\mathbf{k}) \right] \hat{u}_{n\mathbf{k}}(\mathbf{G}) + \sum_{\mathbf{K}} \hat{V}(\mathbf{G} - \mathbf{K})\hat{u}_{n\mathbf{k}}(\mathbf{K}) = 0 \quad (4.22)$$

oder umgeschrieben

$$\hat{u}_{n\mathbf{k}}(\mathbf{G}) = \sum_{\mathbf{K}} \frac{\hat{V}(\mathbf{G} - \mathbf{K})}{E^{(0)}(\mathbf{G} + \mathbf{k}) - E_n(\mathbf{k})} \hat{u}_{n\mathbf{k}}(\mathbf{K}) \quad (4.23)$$

Bis hierhin ist noch alles exakt, wir haben ja noch keine Näherungen gemacht.

4.2.3 Erste Ordnung Störungstheorie

Die rechte Seite von Gl. (4.23) ist ja bereits $O(V)$, wir setzen dort für $E_n(\mathbf{k})$ und $\hat{u}_{n\mathbf{k}}(\mathbf{K})$ die nullte Näherung, d.h. die ungestörten Ausdrücke ein,

$$E_n(\mathbf{k}) \rightarrow E^{(0)}(\mathbf{k}), \quad \hat{u}_{n\mathbf{k}}(\mathbf{K}) = \delta_{\mathbf{K},0}, \quad (4.24)$$

wobei wir beachten, dass $\hat{u}_{n\mathbf{k}}(\mathbf{K}) = \delta_{\mathbf{K},0}$ gerade $u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = 1$ bedeutet, wie es in nullter Ordnung sein muss. Es folgt

$$\hat{u}_{n\mathbf{k}}^{(1)}(\mathbf{G}) = \frac{\hat{V}(\mathbf{G})}{E^{(0)}(\mathbf{G} + \mathbf{k}) - E^{(0)}(\mathbf{k})} \quad (4.25)$$

Dieser Ausdruck wird unbestimmt für verschwindenden Nenner, d.h.

$$(\mathbf{G} + \mathbf{k})^2 = k^2. \quad (4.26)$$

Physikalisch ist dieses gerade die Bedingung für die elastische **Bragg-Reflexion** an einer Netzebenenschar des Gitters, deren Bedingung nichts anderes als die Verbindung von Impuls- und Energieerhaltung im Gitter ist,

$$\mathbf{k}' = \mathbf{G} + \mathbf{k}, \quad \text{Impulserhaltung} \quad (4.27)$$

$$\mathbf{k}'^2 = \mathbf{k}^2 \equiv k^2, \quad \text{Energieerhaltung} \quad (4.28)$$

wobei \mathbf{k} der Wellenvektor einer einlaufenden und \mathbf{k}' der Wellenvektor der gestreuten Welle ist und wir den Impuls $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$ meinen, d.h. die de-Broglie-Beziehung.¹

4.2.4 Störungstheorie an den Stellen der Bragg-Reflexion

Die 1. Ordnung Störungstheorie ist gut, solange keine Bragg-Reflexion $(\mathbf{G} + \mathbf{k})^2 = k^2$ vorliegt. Umgekehrt müssen wir also für \mathbf{k} -Vektoren mit $(\mathbf{G} + \mathbf{k})^2 = k^2$ anders vorgehen. In diesem Fall divergieren offensichtlich die Ausdrücke für die Fourier-Komponenten $\hat{u}_{n\mathbf{k}}(\mathbf{G})$ und $\hat{u}_{n\mathbf{k}}(0)$ in erster Ordnung. Wir gehen deshalb auf unseren ursprünglichen, exakten Ausdruck

$$\left[E^{(0)}(\mathbf{G} + \mathbf{k}) - E_n(\mathbf{k}) \right] \hat{u}_{n\mathbf{k}}(\mathbf{G}) + \sum_{\mathbf{K}} \hat{V}(\mathbf{G} - \mathbf{K}) \hat{u}_{n\mathbf{k}}(\mathbf{K}) = 0 \quad (4.29)$$

¹ In der von-Laue-Formulierung der Bedingung für die konstruktive Interferenz von Röntgenstrahlen bei Beugung am Bravais-Gitter \mathcal{B} kann die Bragg-Reflexions-Formel alternativ formuliert werden als $e^{i(\mathbf{k}' - \mathbf{k})\mathbf{R}} = 1$, $\mathbf{R} \in \mathcal{B}$ (ASHCROFT/MERMIN). Aus der Definition des reziproken Gitters \mathcal{R} , Gl. (1.7), folgt $\mathbf{k}' - \mathbf{k} = \mathbf{G}$ mit $\mathbf{G} \in \mathcal{R}$.

zurück und behalten hierin nur noch die Komponenten $\hat{u}_{n\mathbf{k}}(\mathbf{G})$ und $\hat{u}_{n\mathbf{k}}(0)$. Bei Annäherung von \mathbf{k} an einen ‘gefährlichen’ Vektor \mathbf{G} des reziproken Gitters sind diese Komponenten dann am wichtigsten, da sie ja in erster Ordnung divergieren. Wir erhalten also zwei Gleichungen

$$\left[E^{(0)}(\mathbf{G} + \mathbf{k}) - E_n(\mathbf{k}) \right] \hat{u}_{n\mathbf{k}}(\mathbf{G}) + \hat{V}(\mathbf{G} - \mathbf{G})\hat{u}_{n\mathbf{k}}(\mathbf{G}) + \hat{V}(\mathbf{G})\hat{u}_{n\mathbf{k}}(0) = 0 \quad (4.30)$$

$$\left[E^{(0)}(\mathbf{k}) - E_n(\mathbf{k}) \right] \hat{u}_{n\mathbf{k}}(0) + \hat{V}(0 - \mathbf{G})\hat{u}_{n\mathbf{k}}(\mathbf{G}) + \hat{V}(0 - 0)\hat{u}_{n\mathbf{k}}(0) = 0. \quad (4.31)$$

Hierin können wir $\hat{V}(0) = 0$ setzen, denn diese Fourierkomponente ist nur ein trivialer konstanter Anteil des Gesamtpotentials. Dann erhalten wir das 2×2 -Gleichungssystem

$$\left[E^{(0)}(\mathbf{G} + \mathbf{k}) - E_n(\mathbf{k}) \right] \hat{u}_{n\mathbf{k}}(\mathbf{G}) + \hat{V}(\mathbf{G})\hat{u}_{n\mathbf{k}}(0) = 0 \quad (4.32)$$

$$\left[E^{(0)}(\mathbf{k}) - E_n(\mathbf{k}) \right] \hat{u}_{n\mathbf{k}}(0) + \hat{V}(-\mathbf{G})\hat{u}_{n\mathbf{k}}(\mathbf{G}) = 0, \quad (4.33)$$

das nicht-triviale Lösungen bei verschwindender Determinante

$$\left[\frac{1}{2m}(\mathbf{G} + \mathbf{k})^2 - E_n(\mathbf{k}) \right] \left[\frac{1}{2m}(\mathbf{k})^2 - E_n(\mathbf{k}) \right] - \hat{V}(\mathbf{G})\hat{V}(-\mathbf{G}) = 0 \quad (4.34)$$

liefert. Genau an der Stelle der Bragg-Bedingung ist $(\mathbf{G} + \mathbf{k})^2 = k^2$. Zusammen mit $\hat{V}(-\mathbf{G}) = \hat{V}^*(\mathbf{G})$ bedeutet dieses

$$E_n(\mathbf{k}) = \frac{k^2}{2m} \pm |\hat{V}(\mathbf{G})|, \quad \text{Aufspaltung der Bänder} \quad (4.35)$$

Für \mathbf{k} nahe einer Bragg-Bedingung mit Gittervektor \mathbf{G} ist $E_n(\mathbf{k})$ entsprechend durch die zwei Wurzeln der quadratischen Gleichung Gl. (4.34) gegeben.

4.2.5 Beispiel: $d = 1$

In $d = 1$ ist die Bragg-Bedingung recht einfach,

$$(G + k)^2 = k^2, \quad G = 0, \pm \frac{2\pi}{a}, \pm \frac{4\pi}{a}, \dots \quad (4.36)$$

$$\rightsquigarrow G + k = \pm k \rightsquigarrow G = -2k, \quad (4.37)$$

die Bragg-Bedingung ist also an den Stellen $k = k_n \equiv n\pi/a$ mit $n \in \mathbb{Z}$ erfüllt.

SKIZZE für $d = 1$: Die Bezeichnung ‘Bänder’ fängt jetzt erst an, Sinn zu machen: im reduzierten Zonenschema wird die Entartung durch die Aufspaltung an den Schnittpunkten der $E_n(k)$ aufgehoben (das geschieht gerade den Stellen $k = k_n$ im ausgedehnten Zonenschema). Damit entstehen tatsächlich glatte Kurven $E_n(k)$, die durch **Bandlücken** voneinander getrennt sind. Für Energien in einer solchen Bandlücke gibt es also (in dieser Näherung) keine Lösungen der ursprünglichen Schrödingergleichung.

4.2.6 $d > 1$

In mehr als einer Dimension wird es bereits für einfache Bravaisgitter schnell recht komplex.

4.3 Tight-binding Modell

Wir folgen hier um im nächsten Kapitel einem neueren Artikel von T. Hartmann, F. Keck, H. J. Korsch, und S. Mossmann, ‘Dynamics of Bloch oscillations’, *New Journal of Physics* **6** (2004) 2.

Häufig ist es in der Festkörperphysik sinnvoll, von allzu spezifischen Einzelheiten zu abstrahieren und ein möglichst einfaches quantenmechanisches Modell zu entwerfen. Das hat den Vorteil, die Essenz gewisser interessanter Phänomene klar herauszuarbeiten, so dass man sie gegebenenfalls auch auf andere Bereiche der Physik anwenden kann. Im Einzelnen muss man dann natürlich die Modelle wieder erweitern, was von der Komplexität der beschriebenen Systeme, der Berücksichtigung von Störeinflüssen, und z.B. der gewünschten Genauigkeit abhängt.

4.3.1 Modell in $d = 1$ Dimension

Für Elektronen im periodischen Potential benutzt man häufig ein abstraktes Modell, den sogenannten tight-binding Hamiltonian. Der Einelektronen-Hilbertraum auf einem Gitter mit N Gitterplätzen wird dabei durch den C^N beschrieben, in dem Basisvektoren (kets) $|n\rangle$ ein Elektron am Gitterplatz n mit der Energie ε_n beschreiben. Zusätzlich kann das Elektron durch den Tunneleffekt von Platz n nach Platz n' gelangen, und zwar mit Übergangsamplitude $-t_{nn'}$ (das Minuszeichen wird häufig als Konvention benutzt). In Dirac-Schreibweise (QM SKRIPT) lautet der Hamiltonian dann

$$\mathcal{H} = \sum_n \varepsilon_n |n\rangle\langle n| - \sum_{nn'} t_{nn'} |n\rangle\langle n'|, \quad (4.38)$$

wobei die Matrix $t_{nn'}$ symmetrisch sein muss, um ein hermitesches \mathcal{H} zu garantieren. In zweiter Quantisierung (VL Prof. Scherz) lautet der Hamiltonian

$$\mathcal{H} = \sum_n \varepsilon_n c_n^\dagger c_n - \sum_{nn'} t_{nn'} c_n^\dagger c_{n'} \quad (4.39)$$

mit fermionischen Erzeugern und Vernichtern c_n^\dagger und c_n im fermionischen Fock-Raum.

Für konkrete Rechnungen muss man bestimmte Formen der ε_n und $t_{nn'}$ annehmen. Der einfachste Fall ist der eines eindimensionalen, unendlich ausgedehnten Systems (wieder in erster Quantisierung),

$$\mathcal{H}_0 = -\frac{\Delta}{4} \sum_{n=-\infty}^{\infty} (|n\rangle\langle n+1| + |n+1\rangle\langle n|), \quad (4.40)$$

wobei alle ‘on-site’-Energien ε_n Null gesetzt wurden, nur Tunneln zu nächsten Nachbarplätzen angenommen wurde, und die entsprechende Amplitude als $-\frac{\Delta}{4}$ konstant angesetzt wurde. Eine endliche Variante dieses Modells hatten wir bereits in der QM 1 (SKRIPT) bei der Diskretisierung der Schrödinger-Gleichung kennengelernt, und wir hatten die Eigenfunktionen für periodische Randbedingungen bestimmt.

4.3.2 Bloch-Funktionen und Wannier-Funktionen

Im folgenden diagonalisieren wir den Hamiltonian \mathcal{H}_0 , Gl. (4.40), durch Einführen von Blochzuständen $|k\rangle$ als Linearkombinationen der lokalisierten Gitterzustände $|n\rangle$, die in diesem Zusammenhang auch als **Wannier-Zustände** bezeichnet werden. Die Diagonalisierung benutzt hier nichts anderes als eine Fourier-Reihe,

$$|k\rangle \equiv \sqrt{\frac{d}{2\pi}} \sum_n e^{iknd} |n\rangle, \quad \text{Blochzustände} \quad (4.41)$$

$$|n\rangle \equiv \sqrt{\frac{d}{2\pi}} \int_{-\pi/d}^{\pi/d} dk e^{-iknd} |k\rangle, \quad \text{Wannierzustände}, \quad (4.42)$$

wobei wir uns ein Gitter mit konstanter Gitterkonstante d vorstellen. Die Blochzustände sind orthogonal,

$$\langle k' | k \rangle = \frac{d}{2\pi} \sum_n e^{ind(k'-k)} = \delta(k - k'), \quad (4.43)$$

wobei wir

$$\frac{d}{2\pi} \sum_n e^{-iknd} = \delta(k) \quad (4.44)$$

benutzt haben: dies ist ein Spezialfall unserer allgemeinen Formel Gl. (1.24),

$$\frac{v}{(2\pi)^d} \sum_{\mathbf{R} \in \mathcal{B}} e^{i\mathbf{R}\mathbf{k}} = \sum_{\mathbf{K} \in \mathcal{R}} \delta(\mathbf{k} + \mathbf{K}), \quad (4.45)$$

wobei wir hier ja immer in der 1. BZ sind und deshalb keine Summe über Delta-Funktionen brauchen.

Die Fourier-Koeffizienten

$$\langle n | k \rangle = \sqrt{\frac{d}{2\pi}} e^{iknd} \quad (4.46)$$

entsprechen den Blochfunktionen in der gewöhnlichen Ortsdarstellung, denn sie geben die Wahrscheinlichkeitsamplitude für das Auffinden eines Elektrons am Platz n , wenn sich das Elektron im Zustand $|k\rangle$ befindet (QM 1 Skript). Es gilt weiterhin das Bloch-Theorem,

$$\langle n + 1 | k \rangle = e^{ikd} \langle n | k \rangle, \quad (4.47)$$

d.h. Verschiebung um einen Gittervektor reproduziert die Blochfunktion mit dem Faktor e^{ikd} multipliziert.

Die Vollständigkeitsrelation im Einteilchen-Hilbertraum lautet ausgedrückt mit den Blochzuständen

$$\int_{-\pi/d}^{\pi/d} dk |k\rangle\langle k| = \int_{-\pi/d}^{\pi/d} dk \frac{d}{2\pi} \sum_{nn'} |n\rangle\langle n'| e^{ikd(n-n')} = \sum_n |n\rangle\langle n| = 1, \quad (4.48)$$

wobei die letzte Gleichung die Vollständigkeitsrelation in der Wannier-Basis ist und wir weiterhin

$$\int_{-\pi/d}^{\pi/d} dk \frac{d}{2\pi} e^{ikd(n-n')} = \delta_{nn'} \quad (4.49)$$

benutzt haben.

4.3.3 Tunnel-Operatoren, Hamiltonian

Wir definieren nun die Operatoren, die den Tunneleffekt zwischen benachbarten Gitterplätzen beschreiben;

$$K \equiv \sum_n |n\rangle\langle n+1|, \quad K^\dagger \equiv \sum_n |n+1\rangle\langle n| \rightsquigarrow \mathcal{H}_0 \equiv -\frac{\Delta}{4} (K + K^\dagger) \quad (4.50)$$

Wir erhalten eine spektrale Zerlegung von K nach Projektionsoperatoren $|k\rangle\langle k|$ auf die Blochzustände mit Eigenwerten e^{ikd} durch Einsetzen;

$$\begin{aligned} K &= \int_{-\pi/d}^{\pi/d} dk \int_{-\pi/d}^{\pi/d} dk' \frac{d}{2\pi} \sum_n e^{-iknd} e^{ik'dn} e^{ik'd} |k\rangle\langle k'| \\ &= \int_{-\pi/d}^{\pi/d} dk \int_{-\pi/d}^{\pi/d} dk' \delta(k-k') e^{ik'd} |k\rangle\langle k'| = \int_{-\pi/d}^{\pi/d} dk e^{ikd} |k\rangle\langle k| \end{aligned} \quad (4.51)$$

Also gilt

$$\begin{aligned} K + K^\dagger &= \int_{-\pi/d}^{\pi/d} dk (e^{ikd} + e^{-ikd}) |k\rangle\langle k| = \int_{-\pi/d}^{\pi/d} dk 2 \cos(kd) |k\rangle\langle k| \\ \mathcal{H}_0 &\equiv -\frac{\Delta}{4} \sum_n (|n\rangle\langle n+1| + |n+1\rangle\langle n|) = \int_{-\pi/d}^{\pi/d} dk E(k) |k\rangle\langle k| \end{aligned} \quad (4.52)$$

$$E(k) \equiv -\frac{\Delta}{2} \cos(kd), \quad \text{'Band-Struktur'}. \quad (4.53)$$

Die 'Bandstruktur' besteht hier nur aus einem Band. Die Blochzustände $|k\rangle$ mit der Energie $-\frac{\Delta}{2} \cos(kd)$ im tight-binding Hamiltonian \mathcal{H}_0 entsprechen den ebenen Wellen mit der Energie $k^2/2m$ im freien Elektronen-Modell $H = p^2/2m$.

Der Hamiltonian \mathcal{H}_0 ist in der Bloch-Basis diagonal. Die Integration ist hierbei über die 1. BZ des Gitters, was für uns nichts Neues darstellt, denn wir wissen bereits, dass wir die k -Vektoren der Blochfunktionen auf die 1. BZ einschränken können. Für ein endliches Gitter mit periodischen Born-v.-Karman Randbedingungen wird dabei das k -Integral zu einer diskreten k -Summe (AUFGABE).

4.4 Die Bloch-Oszillationen

Wir hatten den Vorteil möglichst einfacher quantenmechanischer Modelle zum Herausarbeiten der ‘wesentlichen Physik’ bereits erwähnt. Ein Paradebeispiel hierfür ist das Phänomen der **Bloch-Oszillationen**: wenn ein Wellenpaket aus Elektronen in einem periodischen Gitter durch ein elektrisches Feld beschleunigt wird, bewegt sich der Schwerpunkt des Wellenpaketes nicht geradlinig und immer schneller fort, sondern er *oszilliert* mit einer Frequenz, die durch den Potentialabfall des Feldes F über eine Gitterkonstante d dividiert durch das Wirkungsquantum gegeben ist,

$$\omega_B \equiv \frac{dF}{\hbar}, \quad \text{Bloch-Frequenz} . \quad (4.54)$$

Das Phänomen wurde 1928 von Felix Bloch vorausgesagt. Wegen der kleinen Gitterkonstante d ist die Frequenz ω_B allerdings in kristallinen Festkörpern zu klein, als dass man Oszillationen beobachten könnte, denn die mittlere Zeit für Kollisionen der Elektronen mit Gitterschwingungen (Phononen) oder Störstellen ist sehr kurz: bevor man kohärente Oszillationen sieht, kommt es zu einem Stoßereignis, das die Oszillation zerstört.

Eine erste ‘Herleitung’ der Bloch-Frequenz geht von dem Anwachsen des \mathbf{k} -Vektors in einem Kraftfeld \mathbf{F} aus,

$$\frac{d}{dt}\mathbf{k}(t) = \frac{\mathbf{F}}{\hbar}. \quad (4.55)$$

Hier sieht alles einfach so aus, als habe man die de-Broglie-Beziehung und das Newtonsche Gesetz miteinander verbunden. Allerdings ist \mathbf{k} auf die erste BZ beschränkt, $\hbar\mathbf{k}$ kann also kein richtiger Impuls sein - man spricht deshalb von **Quasiimpuls**. Trotzdem hat Gl. (4.81) eine zentrale Bedeutung in der Theorie der Bloch-Oszillationen: sie sagt aus, dass der k -Vektor des Elektrons innerhalb der 1. BZ durch das elektrische Feld F linear beschleunigt wird, so wie man es von einem Impuls $p = \hbar k$ erwarten würde: bei konstanter Kraft wächst der Impuls linear mit der Zeit. Wird der BZ-Rand erreicht, so erfolgt eine ‘Bragg-Reflexion’ um einen reziproken Gittervektor. Betrachten wir eine Bewegung in Richtung eines Basisvektors im k -Raum, so ändert sich die Länge des k -Vektors um $\Delta k = 2\pi/d$, insgesamt durchläuft er also die Werte $[0, 2\pi/d]$ in der Zeit

$$t = T_B = \hbar \frac{2\pi}{dF}, \quad (4.56)$$

womit wir wieder den Ausdruck Gl. (4.54) für die Frequenz der Bloch-Oszillationen $\omega_B \equiv 2\pi/T_B = \frac{dF}{\hbar}$ bekommen.

Es dauerte bis in die neunziger Jahre, ehe diese Oszillationen beobachtet wurden, und zwar in künstlich gewachsenen periodischen Strukturen, sogenannten **Übergittern** (superlattices) mit viel größeren (künstlichen) Gitterkonstanten. Esaki und Tsu hatten diese Möglichkeit bereits 1970 vorausgesagt, aber sie konnte erst durch die Fortschritte im

künstlichen Wachsen von Halbleiterstrukturen realisiert werden (Molekularstrahlepitaxie). Technologisch wichtig werden diese Oszillationen durch die mit ihnen abgedeckten Frequenzen, die im Tera-Hertz-Bereich liegen ².

In optischen Gittern kann man durch die Interferenz von Laserlicht periodische Potentiale für Atome erzeugen, die wie bei Elektronen im Festkörper ebenfalls zu einer Bandstruktur führen. Dort wurden ebenfalls Bloch-Oszillationen beobachtet. Diese zweite Möglichkeit deutet bereits eine interessante Verzweigung der Festkörperphysik an, die in den letzten Jahren immer stärker an Bedeutung (zumindest für die Grundlagenforschung) gewonnen hat: eine Verzweigung in ‘traditionelle’ Materialsysteme, und in neue Systeme, die z.T. gar nicht mehr auf Festkörperstrukturen basieren.

4.4.1 Ortsoperator im tight-binding-Modell. Elektrisches Feld

Wir diskutieren nun ein Modell, in dem die Bloch-Oszillationen quantenmechanisch erklärt werden können. Dazu erweitern wir unser tight-binding-Modell (TB-Modell) um einen Term, der das elektrische Feld beschreibt.

Der Ort im TB-Modell entspricht dem Index n , ein Ortsoperator kann also durch die Form

$$\hat{X} \equiv d\hat{N}, \quad \hat{N} \equiv \sum_n n|n\rangle\langle n| \quad (4.57)$$

angesetzt werden, wobei d die Gitterkonstante ist. Weiterhin wollen wir ein konstantes elektrisches Feld $-eF$ modellieren. In der üblichen Schrödingergleichung kann ein elektrisches Feld $\mathbf{E} = -e\mathbf{F}$ durch ein Potential

$$V(x) = \mathbf{x}\mathbf{F} \quad (4.58)$$

eingeführt werden, wobei wir die Elementarladung $e = 1$ setzen. Im Gittermodell entspricht dem das Potential $dF\hat{N}$, der Hamiltonian wird also zu

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + dF\hat{N} = -\frac{\Delta}{4} (K + K^\dagger) + dF\hat{N}. \quad (4.59)$$

4.4.2 Bloch-Oszillationen eines Wellenpaketes

Wir betrachten nun ein Wellenpaket

$$|\Psi\rangle = \sum_n c_n |n\rangle \quad (4.60)$$

aus Wannier-Zuständen im TB-Modell mit elektrischem Feld, d.h. mit dem Hamiltonian Gl. (4.59). Intuitiv würde man erwarten, dass der Schwerpunkt des Wellenpaketes

² Die Terahertzstrahlung, auch Submillimeterwellen genannt, liegt im elektromagnetischen Spektrum zwischen der Infrarot- und der Mikrowellenstrahlung. Bei einer Wellenlänge kleiner als 1 mm (=1000 μm) und größer als 100 μm liegt der Frequenzbereich bei 300 GHz (3×10^{11} Hz) bis 3 THz (3×10^{12} Hz). Seite „Terahertzstrahlung“. In: Wikipedia, Die freie Enzyklopädie. Bearbeitungsstand: 14. April 2010, 08:28 UTC

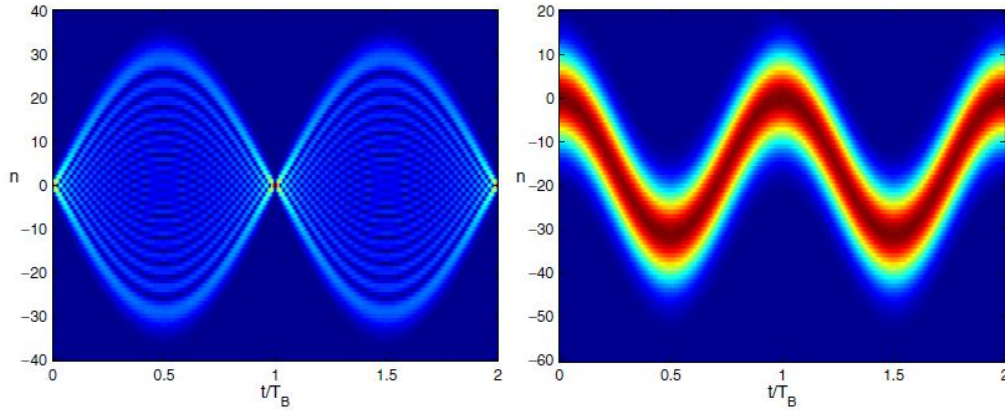


Figure 3. Breathing mode for a state initially localized at $n = 0$ (left) and oscillatory mode for an extended Gaussian distribution (22) with $\beta = 0.01$ (right) in the tight-binding model with $\gamma = 15.8$. Shown is a colour map of $|\langle n|\psi(t)\rangle|$ as a function of t/T_B and n .

Fig. 4.1: Aus: T. Hartmann, F. Keck, H. J. Korsch, und S. Mossmann, ‘Dynamics of Bloch oscillations’, *New Journal of Physics* **6** (2004) 2. Der Anfangszustand ist ein Wellenpaket $|\Psi\rangle = \sum_n c_n |n\rangle$ aus Wannier-Zuständen mit $c_n \propto e^{-\beta n^2 + i n \kappa_0 d}$. $T_B \equiv 2\pi\hbar/dF$ ist die Periode der Bloch-Oszillationen.

durch das elektrische Feld immer weiter beschleunigt wird. Das ist jedoch nicht der Fall: das Wellenpaket oszilliert im Gitter (**Bloch-Oszillationen**). Die Oszillationen hängen allerdings stark von der Form des Wellenpakets ab.

Wir berechnen diese Oszillationen am einfachsten im Heisenbergbild für die Operatoren K, K^\dagger, N . Es gilt zunächst (NACHPRÜFEN)

$$[K, N] = K, \quad [K^\dagger, N] = -K^\dagger, \quad [K, K^\dagger] = 0. \quad (4.61)$$

Wir haben die Heisenbergschen Bewegungsgleichungen (etwas saloppe Notations, Operator-Hüte weglassen)

$$\dot{K}(t) = i[\mathcal{H}, K(t)] = -idFK(t) \rightsquigarrow K(t) = e^{-idFt} K, \quad K = K(t=0) \quad (4.62)$$

$$\dot{N}(t) = i[\mathcal{H}, N(t)] = -i\frac{\Delta}{4} (K(t) - K^\dagger(t)) \quad (4.63)$$

$$\rightsquigarrow N(t) = N - i\frac{\Delta}{4} \left(\int_0^t dt' e^{-idFt'} K - \int_0^t dt' e^{idFt'} K^\dagger \right) \quad (4.64)$$

Jetzt nehmen wir Erwartungswerte im Zustand Ψ und schreiben

$$\langle \Psi | K | \Psi \rangle \equiv |K| e^{i\kappa_0 d} \quad (4.65)$$

$$\rightsquigarrow \langle \Psi | N(t) | \Psi \rangle = \langle \Psi | N | \Psi \rangle - i\frac{\Delta |K|}{4} \left(\int_0^t dt' e^{-idFt' + i\kappa_0 d} - \int_0^t dt' e^{idFt' - i\kappa_0 d} \right) \quad (4.66)$$

Es folgt (NACHPRÜFEN)

$$\langle \Psi | N(t) | \Psi \rangle = \langle \Psi | N | \Psi \rangle - 2\gamma |K| \sin \frac{\omega_B t}{2} \sin \left(\frac{\omega_B t}{2} - \kappa_0 d \right) \quad (4.67)$$

$$\gamma \equiv \frac{\Delta}{2dF} \quad (4.68)$$

mit der **Bloch-Frequenz** $\omega_B = \frac{dF}{\hbar}$, Gl. (4.54).

Beispiel: sei das Wellenpaket so gewählt, dass $\langle \Psi | N | \Psi \rangle = 0$, $\kappa_0 = 0$. Dann gilt

$$\langle \Psi | N(t) | \Psi \rangle = -2\gamma |K| \sin^2 \frac{\omega_B t}{2} = -\frac{\Delta |K|}{2\hbar\omega_B} (1 - \cos \omega_B t). \quad (4.69)$$

Der Schwerpunkt des Wellenpakets oszilliert also mit der Frequenz ω_B , vgl. Fig. (4.1).

4.4.3 Wannier-Stark-Zustände. Propagator

Wir berechnen die Eigenzustände des Hamiltonoperators Gl. (4.59), $\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + dF\hat{N} = -\frac{\Delta}{4}(K + K^\dagger) + dF\hat{N}$, die durch die stationäre SG $\mathcal{H}|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle$ bestimmt sind. Einschieben der Eins liefert zunächst

$$\int_{-\pi/d}^{\pi/d} dk \mathcal{H}|k\rangle \langle k|\Psi\rangle = E \int_{-\pi/d}^{\pi/d} dk |k\rangle \langle k|\Psi\rangle \quad (4.70)$$

Wir bilden den ‘sandwich’ von links mit dem bra $\langle k'|$ (AUFGABE),

$$\begin{aligned} \langle k' | \mathcal{H} | k \rangle &= \langle k' | \mathcal{H}_0 | k \rangle + \langle k' | dF\hat{N} | k \rangle \\ &= \delta(k - k') \left[E(k) + iF \frac{d}{dk} \right], \end{aligned} \quad (4.71)$$

was auf die SG im k -Raum führt,

$$\begin{aligned} \left[E(k) + iF \frac{d}{dk} \right] \Psi(k) &= E\Psi(k), \quad \Psi(k) \equiv \langle k | \Psi \rangle = \Psi(k + 2\pi/d), \\ E(k) &\equiv -\frac{\Delta}{2} \cos(kd), \quad \text{Band-Struktur.} \end{aligned} \quad (4.72)$$

wobei die Bedingung $\Psi(k) = \Psi(k + 2\pi/d)$ deutlich macht, dass wir es mit einem Randwertproblem zu tun haben, denn die k -Werte sind ja auf die 1. BZ beschränkt. Die Lösung dieser DGL 1. Ordnung ist

$$\Psi(k) = e^{\frac{i}{F} \int_0^k dk' (E(k') - E)} \Psi(0) = e^{-i(\gamma \sin(kd) + Ek/F)} \Psi(0), \quad \gamma \equiv \frac{\Delta}{2dF} \quad (4.73)$$

was wegen der Randbedingung

$$e^{-iE2\pi/dF} = 1 \quad (4.74)$$

auf die Lösungen mit diskreten Energien führt,

$$\mathcal{H}|\Psi_m\rangle = E_m|\Psi_m\rangle \quad (4.75)$$

$$\Psi_m(k) \equiv \langle k|\Psi_m\rangle = \sqrt{\frac{d}{2\pi}} e^{-i(\gamma \sin(kd) + E_m k/F)} \quad (4.76)$$

$$E_m \equiv dFm, \quad m \in \mathbb{Z}, \quad \text{Wannier-Stark-Zustände im } k\text{-Raum} \quad (4.77)$$

die auf die 1. BZ normiert sind,

$$\int_{-\pi/d}^{\pi/d} dk \Psi_m^*(k) \Psi_{m'}(k) = \delta_{mm'}. \quad (4.78)$$

Mit dem Eigensystem des Hamiltonians \mathcal{H} können wir den *Zeitentwicklungsoperator* (Propagator) $U(t)$ konstruieren,

$$\begin{aligned} U(t) &\equiv e^{-i\mathcal{H}t}, \quad \text{Zeitentwicklungsoperator} & (4.79) \\ \rightsquigarrow \langle k'|U(t)|k\rangle &= \sum_m \langle k'|\Psi_m\rangle e^{-iE_m t} \langle \Psi_m|k\rangle \\ &= \frac{d}{2\pi} \sum_m e^{-i(\gamma \sin(k'd) + dmk')} e^{-idFm t} e^{i(\gamma \sin(k'd) + dmk')} \\ &= e^{-i\gamma(\sin(k'd) - \sin(kd))} \delta(k' - k + Ft). & (4.80) \end{aligned}$$

Der Propagator beschreibt die Übergangsamplitude von der k -Komponente eines Wellenpakets k zur Zeit $t = 0$ zur k' -Komponenten nach der Zeit t . Die Delta-Funktion in Gl. (4.79) legt fest, dass

$$k' = k - \frac{Ft}{\hbar}, \quad (4.81)$$

wobei wir das \hbar wieder installiert haben. Diese einfache Gleichung hat eine zentrale Bedeutung in der Theorie der Bloch-Oszillationen: sie sagt aus, dass der k -Vektor des Elektrons innerhalb der 1. BZ durch das elektrische Feld F linear beschleunigt wird, so wie man es von einem Impuls $p = \hbar k$ erwarten würde: bei konstanter Kraft wächst der Impuls linear mit der Zeit. Allerdings sind die k' -Werte (und die k -Werte) auf die 1. BZ beschränkt: wird der BZ-Rand bei $k' = \pi/d$ erreicht, so erfolgt eine 'Bragg-Reflexion' um einen reziproken Gittervektor nach $k' = -\pi/d$, von wo aus k' wieder linear gemäß Gl. (4.81) anwächst. Diese Bragg-Reflexion wird manchmal auch **Umklapp-Prozess** genannt.

Der Wert von k' durchmisst die gesamte 1. BZ $[-\pi/d, \pi/d]$ also in der Zeit

$$t = T_B = \hbar \frac{2\pi}{dF}, \quad (4.82)$$

womit wir wieder den Ausdruck Gl. (4.54) für die Frequenz der Bloch-Oszillationen $\omega_B \equiv 2\pi/T_B = \frac{dF}{\hbar}$ bekommen.

4.5 Das Floquet-Theorem

Wir diskutieren jetzt *zeitlich* periodische Felder, in denen analog zum Bloch-Theorem das Floquet-Theorem die Grundlage für eine Beschreibung von Elektronen in starken Wechselfeldern z.B. in der Quantenoptik liefert.

Wir können die wesentlichen mathematischen Punkte aus der Mechanik übernehmen (SKRIPT Mechanik, 2008):

4.5.1 Floquet-Operator

Wir betrachten also ein homogenes DGL-System mit zeitlich periodischer Koeffizienten-Matrix $A(t)$,

$$\mathbf{y}'(t) = A(t)\mathbf{y}(t), \quad A(t) = A(t + T), \quad T > 0. \quad (4.83)$$

Zunächst gilt wegen der Periodizität der DGL für den Zeitentwicklungsoperator (Anfangszeit $t = 0$) $U(t)$ die Gleichung

$$U(t) = U(t + T, T), \quad \frac{d}{dt}U(t) = A(t)U(t), \quad U(0) = E. \quad (4.84)$$

Wir definieren nun

Definition Der Zeitentwicklungsoperator über eine Periode T wird definiert als

$$\mathcal{F} \equiv U(T), \quad \text{Floquet-Operator (Monodromie-Matrix)}. \quad (4.85)$$

Das zugehörige Eigenwertproblem für \mathcal{F} lautet

$$\mathcal{F}\mathbf{u}_i = e^{\sigma_i T}\mathbf{u}_i, \quad \sigma_i \text{ Floquet-Exponent}. \quad (4.86)$$

Die Eigenvektoren \mathbf{u}_i nennen wir Floquet-Funktionen. Sie erfüllen also

$$U(T)\mathbf{u}_i = e^{\sigma_i T}\mathbf{u}_i. \quad (4.87)$$

Durch diese letzte Gleichung wird die Analogie zum Bloch-Theorem

$$T_{\mathbf{R}}\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}}\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (4.88)$$

offensichtlich. Der Zeitverschiebung um eine Periode T entspricht die Translation um einen Gittervektor $\mathbf{R} \in \mathcal{B}$. Der Index i entspricht dem Bloch-Vektor \mathbf{k} , der Exponentialfaktor $e^{\sigma_i T}$ mit dem Floquet-Exponenten entspricht dem Exponentialfaktor $e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}}$.

4.5.2 Zeitperiodische Hamiltonoperatoren

Analog zur Darstellung der Blochfunktionen Gl. (4.12) in räumlich periodischen Hamiltonians,

$$\Psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) \quad (4.89)$$

gilt jetzt in zeitlich periodischen Hamiltonians:

Satz 12. *Die Lösungen der zeitabhängigen Schrödingergleichung*

$$\left[\mathcal{H}(t) - i \frac{\partial}{\partial t} \right] |\Psi(t)\rangle = 0, \quad \mathcal{H}(t) = \mathcal{H}(t + T) \quad (4.90)$$

lassen sich nach Zuständen

$$|\Psi_\alpha(t)\rangle = e^{-i\varepsilon_\alpha t} |\Phi_\alpha(t)\rangle, \quad |\Phi_\alpha(t)\rangle = |\Phi_\alpha(t + T)\rangle \quad (4.91)$$

mit **periodischen Floquet-Moden** $|\Phi_\alpha(t)\rangle$ entwickeln. Die Größen ε_α heißen **Quasienergien**.

Wie bei den Blochzuständen der Quasiimpuls \mathbf{k} , so ist auch die Quasienergie nicht eindeutig festgelegt: Man hat ja

$$e^{-i\varepsilon_\alpha t} |\Phi_\alpha(t)\rangle = e^{-i(\varepsilon_\alpha + n\omega)t} e^{in\omega t} |\Phi_\alpha(t)\rangle \equiv e^{-i(\varepsilon_{\alpha n} t)} |\Phi_{\alpha n}(t)\rangle \quad (4.92)$$

$$\varepsilon_{\alpha n} \equiv \varepsilon_\alpha + n\omega, \quad |\Phi_{\alpha n}(t)\rangle \equiv e^{in\omega t} |\Phi_\alpha(t)\rangle \quad (4.93)$$

mit einer undefinierten Floquet-Mode $|\Phi_{\alpha n}(t)\rangle$, die ebenfalls $|\Phi_{\alpha n}(t)\rangle = |\Phi_{\alpha n}(t + T)\rangle$ erfüllt. Es gibt also eine ganze Klasse äquivalenter Floquet-Zustände. Die Eigenwerte ε_α können deshalb auf die ‘erste Brillouinzone’

$$-\frac{\omega}{2} \leq \varepsilon_\alpha < \frac{\omega}{2}, \quad \omega \equiv \frac{2\pi}{T} \quad (4.94)$$

beschränkt werden.

4.5.3 Beispiel: Hamiltonian des Zweiniveausystem

Wir können dieses Beispiel als einen Spezialfall eines Gitters mit nur $N = 2$ Gitterplätzen auffassen und schreiben den Einteilchen-Hamiltonian als

$$\mathcal{H}(t) = \sum_{n=0}^1 \varepsilon_n(t) |n\rangle \langle n| - \frac{\Delta}{4} (|0\rangle \langle 1| + |1\rangle \langle 0|) \quad (4.95)$$

$$= \begin{pmatrix} \varepsilon_0(t) & -\frac{\Delta}{4} \\ -\frac{\Delta}{4} & \varepsilon_1(t) \end{pmatrix} \quad (4.96)$$

Wir wählen ein elektrisches Feld, das durch ein zeitabhängiges Potential mit Amplitude V_0 beschrieben wird,

$$\varepsilon_0(t) = -\frac{V_0}{2} \cos \omega t, \quad \varepsilon_1(t) = +\frac{V_0}{2} \cos \omega t \quad (4.97)$$

(SKIZZE!). Dann läßt sich der Hamiltonian $\mathcal{H}(t)$ durch Pauli-Matrizen darstellen,

$$\mathcal{H}(t) = -\frac{V_0}{2} \cos(\omega t) \sigma_z - \frac{\Delta}{4} \sigma_x, \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad \sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}. \quad (4.98)$$

4.5.4 Wiederholung QM: Störungstheorie für zeitabhängige Hamiltonians

Um die zeitabhängige Schrödingergleichung zu lösen, führt man den Zeitentwicklungsoperator (Propagator) $U(t)$ ein,

$$i \frac{d}{dt} |\Psi(t)\rangle = \mathcal{H}(t) |\Psi(t)\rangle \rightsquigarrow |\Psi(t)\rangle = U(t) |\Psi(0)\rangle \quad (4.99)$$

$$i \frac{d}{dt} U(t) = \mathcal{H}(t) U(t), \quad U(0) = \hat{1}. \quad (4.100)$$

Wir definieren das **Wechselwirkungsbild** bezüglich eines ‘Störpotentials’ $V(t)$ durch folgende Aufspaltung,

$$\mathcal{H}(t) = \mathcal{H}_0(t) + V(t), \quad i \frac{d}{dt} U_0(t) = \mathcal{H}_0(t) U_0(t), \quad U_0(0) = \hat{1} \quad (4.101)$$

$$U(t) = U_0(t) \tilde{U}(t) \quad (4.102)$$

mit dem Propagator im WW-Bild $\tilde{U}(t)$. Die Idee hierbei ist, dass sich $U_0(t)$ leicht ausrechnen läßt und $\tilde{U}(t)$ für ein ‘kleines’ Störpotential näherungsweise berechnet werden kann. Die Bewegungsgleichung für $\tilde{U}(t)$ ist

$$i \frac{d}{dt} \tilde{U}(t) = -U_0^\dagger(t) \mathcal{H}_0(t) U_0(t) \tilde{U}(t) + U_0^\dagger(t) [\mathcal{H}_0(t) + V(t)] U_0(t) \tilde{U}(t) \quad (4.103)$$

$$= \tilde{V}(t) \tilde{U}(t), \quad \tilde{V}(t) = U_0^\dagger(t) V(t) U_0(t) \quad (4.104)$$

Man kann diese Gleichung durch Integrieren und Wiedereinsetzen in eine Iterationsform bringen,

$$\tilde{U}(t) = \hat{1} - i \int_0^t dt' \tilde{V}(t') \tilde{U}(t'). \quad (4.105)$$

In *niedrigster Ordnung* Störungstheorie ersetzt man dann auf der r.S. $\tilde{U}(t')$ durch den Einheitsoperator $\hat{1}$,

$$\tilde{U}^{(1)}(t) = \hat{1} - i \int_0^t dt' \tilde{V}(t'). \quad (4.106)$$

Aus der damit auszurechnenden Übergangsamplitude wird z.B. Fermi’s **Goldene Regel** abgeleitet (s. Lehrbücher oder mein SKRIPT QM II oder ‘Atoms and Molecules’).

4.5.5 Beispiel: Störungstheorie für Zweiniveausystem

Wir betrachten in Gl. (4.98) die Tunnelamplitude Δ als kleine Störung und schreiben deshalb

$$\mathcal{H}_0(t) = -\frac{V_0}{2} \cos(\omega t) \sigma_z, \quad V(t) = -\frac{\Delta}{4} \sigma_x. \quad (4.107)$$

Weil σ_z diagonal ist, gilt einfach

$$i \frac{d}{dt} U_0(t) = -\frac{V_0}{2} \cos(\omega t) \sigma_z U_0(t) \quad (4.108)$$

$$\rightsquigarrow U_0(t) = \begin{pmatrix} e^{i \frac{V_0}{2\omega} \sin(\omega t)} & 0 \\ 0 & e^{-i \frac{V_0}{2\omega} \sin(\omega t)} \end{pmatrix} \quad (4.109)$$

(nachprüfen durch Ableiten, man kann das auch direkt aus $i \frac{d}{dt} U_0(t) = \mathcal{H}_0(t) U_0(t)$ durch sandwichen mit $|0\rangle, |1\rangle$ bekommen). Wir haben also für die Störung $\tilde{V}(t)$ im WW-Bild

$$\begin{aligned} \tilde{V}(t) &= -\frac{\Delta}{4} \begin{pmatrix} e^{-i \frac{V_0}{2\omega} \sin(\omega t)} & 0 \\ 0 & e^{i \frac{V_0}{2\omega} \sin(\omega t)} \end{pmatrix} \sigma_x \begin{pmatrix} e^{i \frac{V_0}{2\omega} \sin(\omega t)} & 0 \\ 0 & e^{-i \frac{V_0}{2\omega} \sin(\omega t)} \end{pmatrix} \\ &= -\frac{\Delta}{4} \begin{pmatrix} 0 & e^{-i \frac{V_0}{\omega} \sin(\omega t)} \\ e^{i \frac{V_0}{\omega} \sin(\omega t)} & 0 \end{pmatrix}, \end{aligned} \quad (4.110)$$

und deshalb in erster Näherung

$$\tilde{U}^{(1)}(t) = \hat{1} - i \int_0^t dt' \tilde{V}(t') = \hat{1} + \frac{i\Delta}{4} \int_0^t dt' \begin{pmatrix} 0 & e^{-i \frac{V_0}{\omega} \sin(\omega t')} \\ e^{i \frac{V_0}{\omega} \sin(\omega t')} & 0 \end{pmatrix}, \quad (4.111)$$

Für den Floquet-Operator $\mathcal{F} \equiv U(T)$ benötigen wir die Zeitentwicklung über eine Periode $T = 2\pi/\omega$ des monochromatischen Feldes. Wir müssen in $\tilde{U}^{(1)}(t)$ also $t = T$ setzen. Die Integrale können wir sofort mit Hilfe der *erzeugenden Funktion der Bessel-Funktionen* J_k lösen,

$$e^{i\alpha \sin \phi} = \sum_{k=-\infty}^{\infty} e^{ik\phi} J_k(\alpha). \quad (4.112)$$

In unserem Fall ist nämlich

$$\int_0^T dt e^{i \frac{V_0}{\omega} \sin(\omega t)} = \sum_{k=-\infty}^{\infty} \int_0^{2\pi/\omega} dt e^{ik\omega t} J_k\left(\frac{V_0}{\omega}\right) = T J_0\left(\frac{V_0}{\omega}\right), \quad (4.113)$$

es bleibt also nur die Bessel-Funktion zum Index 0 übrig. Da das Ergebnis reell ist, kommt für $\int_0^T dt e^{-i \frac{V_0}{\omega} \sin(\omega t)}$ dasselbe heraus, und man hat insgesamt

$$\tilde{U}^{(1)}(T) = \hat{1} + \frac{i\Delta J_0\left(\frac{V_0}{\omega}\right)}{4} T \sigma_x \quad (4.114)$$

Wegen $U_0(T) = \hat{1}$ gilt also in der Störungstheorie

$$\mathcal{F} \equiv U(T) = \tilde{U}(T) = \hat{1} + \frac{i\Delta J_0 \left(\frac{V_0}{\omega}\right)}{4} T\sigma_x + O(\Delta^2) \quad (4.115)$$

$$= e^{i\frac{1}{4}\Delta J_0 \left(\frac{V_0}{\omega}\right) T\sigma_x} + O(\Delta^2). \quad (4.116)$$

Der letzte Exponential-Ausdruck ist genähert, hat aber den Vorteil, explizit unitär zu sein.

In niedrigster Ordnung Störungstheorie erhalten wir also: Die Eigenwerte von \mathcal{F} sind also $e^{\pm i\frac{1}{4}\Delta J_0 \left(\frac{V_0}{\omega}\right) T}$, die zugehörigen Eigenvektoren von $\mathcal{F} \approx e^{i\frac{1}{4}\Delta J_0 \left(\frac{V_0}{\omega}\right) T\sigma_x}$ sind die Eigenvektoren $|\pm\rangle \equiv (1, \pm 1)^T / \sqrt{2}$ von σ_x , die genäherten **Floquet-Energien** und **Floquet-Moden** sind also

$$\varepsilon_{\pm} = \pm \frac{1}{4} \Delta J_0 \left(\frac{V_0}{\omega}\right), \quad |\pm\rangle \equiv \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ \pm 1 \end{pmatrix}. \quad (4.117)$$

Das wichtigste Ergebnis hierbei ist

- Im Fall $V_0 = 0$ ohne zeitabhängiges Feld erhalten wir wegen $J_0(0) = 1$ die übliche Tunnelaufspaltung eines Zweiniveau-Systems mit Tunnelamplitude Δ .
- Im Fall $V_0 \neq 0$ mit zeitabhängigem Feld erhalten wir störungstheoretisch das gleiche Ergebnis wie im Fall $V_0 = 0$, aber mit einer effektiv durch das Wechselfeld ‘renormierten’ Tunnelamplitude $\Delta \times J_0 \left(\frac{V_0}{\omega}\right)$.
- Falls $\frac{V_0}{\omega}$ gerade mit einer *Nullstelle der Besselfunktion* J_0 zusammenfällt, wird die Tunnelamplitude effektiv zu Null: das Tunneln zwischen den beiden Gitterplätzen 0 und 1 wird dann durch das Wechselfeld unterdrückt. Die erste Nullstelle, wo das passiert, liegt bei 2.4048.... Dann findet kein Tunneln mehr statt, und ein anfänglich auf einem der Gitterplätze lokalisiertes Teilchen bleibt dort und kommt nicht mehr durch Tunneln weg. Dieser Effekt heißt **dynamische Lokalisierung** oder **kohärente Unterdrückung des Tunnelns**. Durch Einstrahlung eines Wechselfeldes kann man also quantenmechanisches Tunneln unterdrücken!

Weitere Literatur: G. Platero, R. Aguado, Phys. Rep. **395**, 1 (2004); S. Kohler, J. Lehmann, und P. Hänggi, Phys. Rep. 406, 397 (2005).

5. DIE ELEKTRONEN ALS VIELTEILCHENSYSTEM

Mit die interessantesten Eigenschaften von Festkörpern wie z.B. die elektrische Leitfähigkeit sind *elektronische Eigenschaften*. Auf diesen beruhen auch eine Reihe von spektakulären Effekten (Supraleitfähigkeit, Quanten-Halleffekt,...) und Anwendungen (Transistor,...)

Die Komplexität der Phänomene im Festkörper beruht zum großen Teil auf Vielteilcheneffekten. Eines der Ziele der Vielteilchentheorie ist die Berechnung physikalischer Größen (elektrische Leitfähigkeit, optische Spektren, Anregungsenergien) wechselwirkender Systeme. Ziel ist das Weiter- und Neuentwickeln geeigneter Näherungsmethoden (Störungstheorie, Greensche Funktionen, Diagramme,...), numerischer Methoden (CI, CCM, DFT, NRG, DMRG,...), oder das Auffinden exakt lösbarer Modelle.

Elektronische Effekte werden häufig in einem **jellium-Modell** beschrieben, das zunächst die Bandstruktur durch das periodische Potential vernachlässigt und dafür die Coulomb-Wechselwirkung zwischen den Elektronen berücksichtigt, die sich in einem homogenen positiven Ladungshintergrund bewegen.

Die wichtigsten Vielteilcheneffekte kommen zunächst aus dem Pauli-Prinzip, das mit der Coulomb-Wechselwirkung nichts zu tun hat. Selbst ein wechselwirkungsfreies ‘Gas’ aus Fermionen hat interessante, nicht-triviale Eigenschaften, die wir hier zunächst kurz diskutieren (dieser Teil wird häufig auch in der statistischen Mechanik behandelt, siehe deshalb auch das SKRIPT THERMODYNAMIK 2006).

5.1 Wiederholung: Fermionen und Bosonen

Wir bezeichnen in der Quantenmechanik als **Teilchen** Objekte mit abzählbar vielen Fundamenteigenschaften (Masse m , Spin s , Ladung q). Unterscheidbare Teilchen unterscheiden sich in diesen Fundamenteigenschaften. Ein N -Teilchensystem wird dann im Tensorprodukt der Einteilchen-Hilberträume

$$\mathcal{H}_N = \mathcal{H}^{(1)} \otimes \dots \otimes \mathcal{H}^{(N)} \quad (5.1)$$

beschrieben ¹. Eine Basis von \mathcal{H}_N sind Tensoren $|\alpha_1\rangle \otimes \dots \otimes |\alpha_N\rangle$, die z.B. im Ortsraum Produkt-Wellenfunktionen $\Psi_{\alpha_1}(x_1)\dots\Psi_{\alpha_N}(x_N)$ entsprechen können.

¹ Diese quantenmechanische Beschreibung eines aus mehreren Objekten zusammengesetzten Systems ist der entscheidende Bruch mit der klassischen Physik (\rightsquigarrow Konzept der Verschränkung).

Zwei Teilchen mit identischen Fundamenteigenschaften heißen ununterscheidbar. Die Ununterscheidbarkeit führt zu einer Symmetrieeigenschaft der Wellenfunktion $\Psi(\xi_1, \xi_2)$ des 2-Teilchensystems ($\xi_i = (x_i, \sigma_i)$ Multiindex für Ort und Spin des Teilchens i) bei Teilchenvertauschung,

$$\hat{\Pi}_{12}\Psi(\xi_1, \xi_2) = \Psi(\xi_2, \xi_1), \quad \hat{\Pi}_{12} \text{ Transpositionsoperator,} \quad (5.2)$$

es gibt nämlich nur zwei Möglichkeiten,

$$\hat{\Pi}_{12}|\Psi\rangle = |\Psi\rangle, \quad \text{symmetrisch: bosonischer Zustand} \quad (5.3)$$

$$\hat{\Pi}_{12}|\Psi\rangle = -|\Psi\rangle, \quad \text{anti-symmetrisch: fermionischer Zustand.} \quad (5.4)$$

Für Systeme aus N ununterscheidbaren Teilchen gilt entsprechendes; entweder die Zustände sind symmetrisch (Bosonen) oder anti-symmetrisch (Fermionen) bei Vertauschung zweier Teilchen, d.h. Vertauschen zweier Koordinaten $\xi_i, \xi_j, j \neq i$. Fermionen haben halbzahligen Spin, Bosonen haben ganzzahligen Spin (W. Pauli 1925, Beweis aus relativistischer QFT 1940). Mit Hilfe von

$$\hat{S} \equiv \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{p \in S_N} \hat{\Pi}_p, \quad \text{Symmetrisierungsoperator} \quad (5.5)$$

$$\hat{A} \equiv \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{p \in S_N} \text{sgn}(p) \hat{\Pi}_p, \quad \text{Anti-Symmetrisierungsoperator} \quad (5.6)$$

(mit der Gruppe S_N aller Permutationen p mit Signum $p = (-1)^{n(p)}$, $n(p) =$ Anzahl der Transpositionen, um p darzustellen) lässt sich eine N -Teilchen-Basis von bosonischen bzw. Fermionischen Wellenfunktionen folgendermassen aufstellen: Für Bosonen

$$\begin{aligned} & |\nu_1, \dots, \nu_1, \nu_2, \dots, \nu_2, \dots, \nu_r, \dots, \nu_r\rangle_S, \quad \text{Bosonen} \quad (5.7) \\ \Leftrightarrow & \langle \xi_1, \dots, \xi_1, \xi_2, \dots, \xi_2, \dots, \xi_r, \dots, \xi_r | \nu_1, \dots, \nu_1, \nu_2, \dots, \nu_2, \dots, \nu_r, \dots, \nu_r \rangle_S \equiv \\ & \equiv \frac{1}{\sqrt{N!} \sqrt{N_1!} \sqrt{N_2!} \dots \sqrt{N_r!}} \times \\ & \sum_p \hat{\Pi}_p \psi_{\nu_1}(\xi_1) \dots \psi_{\nu_1}(\xi_{N_1}) \psi_{\nu_2}(\xi_{N_1+1}) \dots \psi_{\nu_2}(\xi_{N_2}) \dots \psi_{\nu_r}(\xi_{N-N_r+1}) \dots \psi_{\nu_r}(\xi_N). \end{aligned}$$

mit N_1 Teilchen im Zustand mit der Quantenzahl ν_1 etc.

Für Fermionen mit **Slater-Determinanten**

$$\begin{aligned} & |\nu_1, \dots, \nu_N\rangle_A = \hat{A}|\nu_1, \dots, \nu_N\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_p \hat{\Pi}_p \text{sign}(p) |\nu_1, \dots, \nu_N\rangle \\ \Leftrightarrow & \langle \xi_1, \dots, \xi_N | \nu_1, \dots, \nu_N \rangle_A \equiv \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_p \hat{\Pi}_p \text{sign}(p) \psi_{\nu_1}(\xi_1) \dots \psi_{\nu_N}(\xi_N) \\ = & \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_{\nu_1}(\xi_1) & \psi_{\nu_1}(\xi_2) & \dots & \psi_{\nu_1}(\xi_N) \\ \psi_{\nu_2}(\xi_1) & \psi_{\nu_2}(\xi_2) & \dots & \psi_{\nu_2}(\xi_N) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \psi_{\nu_N}(\xi_1) & \psi_{\nu_N}(\xi_2) & \dots & \psi_{\nu_N}(\xi_N) \end{vmatrix}, \quad (5.8) \end{aligned}$$

aus denen sofort das **Pauli-Prinzip** folgt: Zwei oder mehr Fermionen können sich nicht (im Gegensatz zu Bosonen) im selben Quantenzustand befinden.

LITERATUR zur Vertiefung bzw. Wiederholung: SCHERZ ('Quantenmechanik'), BRANDES (Skripte 'Quantum Mechanics of Atoms and Molecules' - web-page der Arbeitsgruppe, bzw. 'Quantenmechanik II, SS06', Physik-Bibliothek der TU).

5.2 Das Ideale Fermi-Gas

Wir diskutieren ein System aus Fermionen, die nicht miteinander wechselwirken (ideales Fermigas). Mit diesem Modell können bereits viele thermodynamische Eigenschaften von Festkörpern erklärt werden, die mit den Elektronen zu tun haben. Die Einteilchenzustände seien durch D Quantenzahlen $l = 1, \dots, D$ und Einteilchenenergien ε_l charakterisiert, Mehr-Teilchenzustände durch Indizes $\alpha = (n_1, \dots, n_D)$ mit n_l Teilchen im Zustand zur Quantenzahl l , Energien E_α und Gesamtteilchenzahlen N_α

$$E_\alpha = \sum_{l=1}^D n_l \varepsilon_l, \quad N_\alpha = \sum_{l=1}^D n_l. \quad (5.9)$$

Wie in der Thermodynamik üblich, betrachten wir das Fermigas in einem großkanonischen Ensemble (Wärme- und Teilchenbad mit Temperatur T und chemischem Potential μ). Die mittlere Gesamtteilchenzahl ist dann wieder durch Summen über Boltzmannfaktoren gegeben,

$$N = \frac{1}{\mathcal{Z}_{\text{gk}}} \sum_{\alpha} N_{\alpha} e^{-\beta(E_{\alpha} - \mu N_{\alpha})} = \frac{\partial}{\partial \beta \mu} \ln \mathcal{Z}_{\text{gk}} \quad (5.10)$$

$$\mathcal{Z}_{\text{gr}} = \sum_{\alpha} e^{-\beta(E_{\alpha} - \mu N_{\alpha})}, \quad \text{großkanonische Zustandssumme} \quad (5.11)$$

Die großkanonische Zustandssumme \mathcal{Z}_{gr} berechnen wir einfach durch ²

$$\mathcal{Z}_{\text{gr}} = \sum_{\alpha} e^{-\beta(E_{\alpha} - \mu N_{\alpha})} = \sum_{n_1, \dots, n_D=0}^1 e^{-\beta n_1 (\varepsilon_1 - \mu)} \dots e^{-\beta n_D (\varepsilon_D - \mu)} \quad (5.12)$$

$$= \left[\sum_{n_1} e^{-\beta n_1 (\varepsilon_1 - \mu)} \right] \dots \left[\sum_{n_D} e^{-\beta n_D (\varepsilon_D - \mu)} \right] = \prod_{l=1}^D \left[1 + e^{-\beta (\varepsilon_l - \mu)} \right]. \quad (5.13)$$

Damit finden wir auch die mittlere Gesamtteilchenzahl N ,

$$N = \sum_{l=1}^D \frac{e^{-\beta (\varepsilon_l - \mu)}}{1 + e^{-\beta (\varepsilon_l - \mu)}} = \sum_{l=1}^D \frac{1}{e^{\beta (\varepsilon_l - \mu)} + 1}. \quad (5.14)$$

² Die Zustandsgleichung der Thermodynamik ist deshalb $\frac{pV}{k_B T} = \ln \mathcal{Z}_{\text{gr}} = \sum_{l=1}^D \ln \left[1 + e^{-\beta (\varepsilon_l - \mu)} \right]$.

Wir können das als Mittelwert des Gesamtteilchenzahl-Operators, \hat{N} , schreiben:

$$N = \langle \hat{N} \rangle = \sum_{l=1}^D \langle \hat{n}_l \rangle, \quad \hat{n}_l \text{ Besetzungszahloperator für Zustand } l \quad (5.15)$$

$$\langle \hat{n}_l \rangle = f(\varepsilon_l), \quad f(\varepsilon) \equiv \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} + 1}, \quad \mathbf{Fermi-Funktion.} \quad (5.16)$$

Die Fermi-Funktion $f(\varepsilon_l)$ beschreibt also die Wahrscheinlichkeit, dass der Einteilchen-Zustand l im Fermigas mit besetzt ist. **SKIZZE** der Fermi-Funktion.

Wir bekommen einen klassischen Limes der Fermi-Funktion

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{z^{-1}e^{\beta\varepsilon} + 1}, \quad z \equiv e^{\beta\mu}, \quad \text{Fugazität} \quad (5.17)$$

durch Entwickeln für $z \ll 1$

$$f(\varepsilon) = ze^{-\beta\varepsilon} + O(z^2). \quad (5.18)$$

Für freie Fermionen $\varepsilon = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = p^2/2m$ entspricht das einer **Maxwellschen Geschwindigkeitsverteilung**,

$$f(\mathbf{p}) \propto e^{-\frac{p^2}{2mk_B T}}, \quad (5.19)$$

also dem klassischen Limes.

5.2.1 Einteilchenzustandsdichte

Die innere Energie des idealen Fermi-Gases Energie lässt sich sehr einfach schreiben:

$$U = \frac{1}{\mathcal{Z}_{\text{gk}}} \sum_{\alpha} E_{\alpha} e^{-\beta(E_{\alpha} - \mu N_{\alpha})} = \left[-\frac{\partial}{\partial \beta} + \frac{\mu}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} \right] \ln \mathcal{Z}_{\text{gk}} \quad (5.20)$$

$$= \sum_{l=1}^D \frac{\varepsilon_l - \mu + \mu}{e^{\beta(\varepsilon_l - \mu)} + 1} = \sum_{l=1}^D f(\varepsilon_l) \varepsilon_l. \quad (5.21)$$

Es ist häufig sehr nützlich, diese Art von Summen mit Hilfe der Einteilchenzustandsdichte

$$\nu_1(\varepsilon) \equiv \sum_{l=1}^D \delta(\varepsilon - \varepsilon_l), \quad \mathbf{Einteilchenzustandsdichte} \quad (5.22)$$

umzuschreiben. Allgemein sieht man

$$\ln \mathcal{Z}_{\text{gk}} = \int d\varepsilon \nu_1(\varepsilon) \ln \left[1 + e^{-\beta(\varepsilon - \mu)} \right], \quad (5.23)$$

d.h. die Thermodynamik lässt sich aus der Einteilchenzustandsdichte bestimmen. Die interessanten Größen sind meist Ableitungen von $\ln \mathcal{Z}_{\text{gk}}$, z.B.

$$U(T, V, \mu) = \int d\varepsilon \nu_1(\varepsilon) \varepsilon f(\varepsilon), \quad \text{Innere Energie} \quad (5.24)$$

$$N = \frac{\partial}{\partial \beta \mu} \ln \mathcal{Z}_{\text{gk}} = \int d\varepsilon \nu_1(\varepsilon) f(\varepsilon), \quad \text{Teilchenzahl} \quad (5.25)$$

vgl. Gl. (5.15).

5.2.2 Tricks mit der Fermi-Funktion

Die Berechnung von Integralen wie $\int d\varepsilon \nu_1(\varepsilon) f(\varepsilon)$ ist häufig nicht ganz trivial. Sommerfeld hat eine gute Methode zur Tieftemperatur-Entwicklung solcher Integrale gefunden (**Sommerfeld-Entwicklung**, vgl. z.B. NOLTING). Wir geben hier eine andere Herleitung, bei der sich einige Tricks lernen lassen.

5.2.2.1 Fourier-Transformierte der Fermi-Funktion

Berechnet sich zu (AUFGABE)

$$\tilde{f}(t) \equiv \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} \frac{e^{i\omega t}}{e^{\beta(\omega-\mu)} + 1} = \frac{e^{i\mu t}}{2\pi i} \left[\pi i \delta(t) + \frac{1}{t} \frac{\pi t/\beta}{\sinh \pi t/\beta} \right]. \quad (5.26)$$

Für Temperatur $T \rightarrow 0$ hat man

$$\tilde{f}(t) = \frac{e^{i\mu t}}{2\pi i} \left[\pi i \delta(t) + \frac{1}{t} \right] = \frac{e^{i\mu t}}{2\pi i} \frac{1}{t - i\delta}, \quad T = 0. \quad (5.27)$$

wobei wir die **Dirac-Identität** (alias **Sochozki-Plemelj-Formel**)

$$\lim_{\delta \rightarrow 0^+} \frac{1}{x + i\delta} = \frac{1}{x} - i\pi \delta(x), \quad \text{Sochozki-Plemelj-Formel} \quad (5.28)$$

benutzen ($1/x$ bei Integration als Hauptwert-Integral). Als check berechnen wir die Rück-Trafo

$$f(\varepsilon) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dt}{2\pi i} \frac{e^{-i(\varepsilon-\mu)t}}{t - i\delta} \quad (5.29)$$

mittels Residuensatz in der komplexen t -Ebene, wo ein einfacher Pol wegen $\delta = 0^+$ in der oberen Hälfte liegt. Das Integral muss für $\varepsilon - \mu > 0$ in der unteren Halbebene geschlossen werden und gibt dann Null, für $\varepsilon - \mu < 0$ muss es in der oberen Halbebene geschlossen werden und gibt dann $2\pi i \frac{1}{2\pi i} = 1$, insgesamt also

$$f(\varepsilon) = \theta(\mu - \varepsilon), \quad T = 0, \quad (5.30)$$

wie es sein muss. Alternativ leiten wir das mit der Dirac-Identität her als

$$f(\varepsilon) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dt}{2\pi i} \frac{e^{-i(\varepsilon-\mu)t}}{t - i\delta} = \frac{1}{2} + \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dt}{2\pi i} \frac{e^{-i(\varepsilon-\mu)t}}{t} \quad (5.31)$$

$$= \frac{1}{2} - \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dt}{2\pi} \frac{\sin(\varepsilon - \mu)t}{t}. \quad (5.32)$$

5.2.2.2 Entwicklung nach kleinen Temperaturen

Das erfolgt jetzt durch Entwickeln des $1/\sinh$ -Terms in

$$\tilde{f}(t) \equiv \frac{e^{i\mu t}}{2\pi i} \left[\pi i \delta(t) + \frac{1}{t} \frac{\pi t/\beta}{\sinh \pi t/\beta} \right], \quad (5.33)$$

durch die Reihenentwicklung

$$\frac{x}{\sinh(x)} = 1 + \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \frac{2(2^{2n-1} - 1)B_{2n}}{(2n)!} x^{2n}, \quad |x| < \pi \quad (5.34)$$

$$= 1 - \frac{1}{6}x^2 + \frac{7}{360}x^4 \dots, \quad B_n \text{ Bernoulli-Zahlen} \quad (5.35)$$

$$\frac{t}{e^t - 1} = \sum_{n=0}^{\infty} B_n \frac{t^n}{n!} \quad (5.36)$$

Damit bekommt man die Sommerfeld-Entwicklung,

$$\int d\varepsilon g(\varepsilon) f(\varepsilon) = \int d\varepsilon g(\varepsilon) \int dt \tilde{f}(t) e^{-i\varepsilon t} \quad (5.37)$$

$$= \int \frac{d\varepsilon}{2\pi i} \int dt g(\varepsilon) e^{-i(\varepsilon - \mu)t} \left[\frac{1}{t - i\delta} - \frac{1}{6} \frac{\pi^2 t}{\beta^2} + \dots \right] \quad (5.38)$$

$$= \int d\varepsilon g(\varepsilon) \theta(\mu - \varepsilon) + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 g'(\mu) + O(T^4). \quad (5.39)$$

Die höheren Terme können alle durch höhere Ableitungen von g an der Stelle des chemischen Potentials μ mit Hilfe der Koeffizienten in Gl. (5.34) berechnet werden (AUFGABE).

5.2.3 Zustandsdichte von Fermi-Gasen

Bis hierher war alles recht allgemein - wir haben z.B. die Einteilchen-Energien nicht spezifiziert. Wir interessieren uns jetzt für ein System aus wechselwirkungsfreien Fermionen der Masse m in d Dimensionen. Für freie Fermionen hat man

$$l = (\mathbf{k}, \sigma), \quad \varepsilon_l = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}, \quad (5.40)$$

wobei σ eine Spinprojektion ist und die Einteilchenenergien der Einfachheit halber spin-unabhängig angenommen werden (kein Zeeman-Terme, keine Spin-Bahn-Kopplung etc.) Es gibt insgesamt $g_s \equiv 2s + 1$ Spinzustände, z.B. zwei (up and down) für $s = 1/2$. Die Zustandsdichte in d Dimensionen ist nun

$$\nu_1(\varepsilon) \equiv \sum_{l=1}^{\infty} \delta(\varepsilon - \varepsilon_l) = \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \delta(\varepsilon - \varepsilon_{\mathbf{k}}) = g_s \sum_{\mathbf{k}} \delta(\varepsilon - \varepsilon_{\mathbf{k}}) \quad (5.41)$$

$$\varepsilon_{\mathbf{k}} \equiv \frac{\hbar^2 k^2}{2m}, \quad g_s = 2s + 1. \quad (5.42)$$

Es ergibt sich (AUFGABE, mit Bestimmung der Konstante c_d)

$$\nu_1(\varepsilon) = c_d V \varepsilon^{d/2-1} \theta(\varepsilon), \quad V \rightarrow \infty. \quad (5.43)$$

(häufig wird $\nu_1(\varepsilon)$ als $\frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \delta(\varepsilon - \varepsilon_{\mathbf{k}})$ mit dem Volumenfaktor $1/V$ vor der Summe definiert). Wichtig ist die Abhängigkeit von der Dimension d : $d = 3$ entspricht räumlichen Elektronengasen, z.B. räumlichen Metallen. $d = 2$ entspricht einer **Schicht aus Elektronen**, d.h. einem zweidimensionalen Elektronengas (**2DEG**), wie es in Halbleiterstrukturen heutzutage leicht künstlich hergestellt werden kann. $d = 1$ entspricht einer drahtförmigen Struktur, z.B. sogenannten ‘Quantendrähten’, oder auch Kohlenstoff-Nanoröhrchen.

5.2.4 Thermodynamik von Fermi-Gasen

Für kleine Temperaturen liefert die Sommerfeld-Entwicklung für die Teilchenzahl und die innere Energie

$$N/V = c_d \left[\int_0^\mu dE E^{d/2-1} + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 (d/2 - 1) \mu^{d/2-2} \right] + \dots \quad (5.44)$$

$$= c_d \left[\frac{1}{d/2} \mu^{d/2} + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 (d/2 - 1) \mu^{d/2-2} \right] + \dots \quad (5.45)$$

$$U/V = c_d \left[\int_0^\mu dE E E^{d/2} + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 (d/2) \mu^{d/2-1} \right] + \dots \quad (5.46)$$

$$= c_d \left[\frac{1}{d/2 + 1} \mu^{d/2+1} + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 (d/2) \mu^{d/2-1} \right] + \dots \quad (5.47)$$

Ebenso kann das chemische Potential in T entwickelt und dann durch die Teilchendichte ausgedrückt werden: Dazu formen wir zunächst um,

$$\mu = \left[\frac{d}{2} \frac{n}{c_d} - \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 (d/2 - 1) d/2 \mu^{d/2-2} + O(T^4) \right]^{2/d} + \dots \quad (5.48)$$

$$= E_F \left[1 - \frac{\pi^2}{6} (k_B T / E_F)^2 (d/2 - 1) d/2 (\mu / E_F)^{d/2-2} + O(T^4) \right]^{2/d} \quad (5.49)$$

$$= E_F \left[1 - \frac{\pi^2}{6} \left(\frac{d}{2} - 1 \right) \left(\frac{k_B T}{E_F} \right)^2 \left(\frac{\mu}{E_F} \right)^{\frac{d}{2}-2} + O(T^4) \right] \quad (5.50)$$

$$= E_F \left[1 - \frac{\pi^2}{6} \left(\frac{d}{2} - 1 \right) \left(\frac{k_B T}{E_F} \right)^2 + O(T^4) \right], \quad (5.51)$$

wobei in der letzten Zeile der erste Schritt einer iterativen Lösung der ‘Fixpunkt’-Gleichung (Typ $x = f(x)$) durchgeführt wurde, was konsistent mit der Entwicklung zu niedrigster (d.h. zweiter) Ordnung in T ist. Das Bemerkenswerte an dieser Gleichung ist, dass die Entwicklung von μ gar nicht mehr explizit von c_d abhängt: alles ist in der Fermi-Energie enthalten,

$$E_F \equiv \mu(T = 0) = \left(\frac{d}{2} \frac{n}{c_d} \right)^{\frac{2}{d}}, \quad \text{Fermienergie und Dichte.} \quad (5.52)$$

Wir haben also

$$\frac{\mu}{E_F} = 1 - \frac{\pi^2}{6} \left(\frac{d}{2} - 1 \right) \left(\frac{k_B T}{E_F} \right)^2 + O(T^4). \quad (5.53)$$

Interessant ist auch die Abhängigkeit von der Dimension d : Bei konstanter Dichte sinkt für $d > 2$ das chemische Potential mit der Temperatur, für $d = 2$ ändert es sich bis zur zweiten Ordnung nicht, für $d < 2$ wächst es mit der Temperatur. $d = 2$ ist also eine Art Scheidepunkt bezüglich des Temperaturverhaltens von μ .

Wir diskutieren explizit die Beziehung (5.52) zwischen Fermi-Energie und Dichte: in drei Dimensionen für Spin 1/2 hat man $g_s = 2$. Man hat

$$n = \frac{k_F^3}{3\pi^2}, \quad E_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m}, \quad \text{Dichte vs. Fermi-Wellenvektor} \quad (5.54)$$

$$n = \frac{(2mE_F/\hbar^2)^{3/2}}{3\pi^2}. \quad (5.55)$$

Beispiel: Werden die Elektronen in dreidimensionalen Metallen als Fermigas aufgefasst, so findet man (ASHCROFT/MERMIN) z.B. etwa $E_F \approx 3$ eV für Natrium. Viele elektronische und optische Eigenschaften von Metallen und anderen Festkörpern beruhen auf dem Modell des Fermigas bzw. dem der **Fermiflüssigkeit**, wenn man in einem weiteren Schritt Wechselwirkungen zwischen den Fermionen zu berücksichtigen versucht.

Wir wollen nun die **kalorische Zustandsgleichung** bei tiefen Temperaturen betrachten. Die innere Energie wird

$$U/V = E_F^{d/2+1} c_d \left[\frac{1}{d/2+1} \left(1 - (d/2+1) \frac{\pi^2}{6} \left(\frac{d}{2} - 1 \right) \left(\frac{k_B T}{E_F} \right)^2 \right) \right] \quad (5.56)$$

$$+ \frac{\pi^2}{6} \left(\frac{k_B T}{E_F} \right)^2 (d/2) \Big] + \dots \quad (5.57)$$

$$= E_F^{d/2+1} c_d \left[\frac{1}{d/2+1} + \frac{\pi^2}{6} \left(\frac{k_B T}{E_F} \right)^2 + \dots \right] \quad (5.58)$$

$$= E_F^{\frac{d}{2}+1} \frac{c_d}{d/2+1} \left[1 + \left(\frac{d}{2} + 1 \right) \frac{\pi^2}{6} \left(\frac{k_B T}{E_F} \right)^2 + \dots \right]. \quad (5.59)$$

Wir schreiben das noch etwas um mittels der Dichte $N/V = n = c_d \frac{2}{d} E_F^{d/2}$, die jetzt als fest vorgeben angesehen wird,

$$U = \frac{d}{d+2} E_F N \left[1 + \left(\frac{d}{2} + 1 \right) \frac{\pi^2}{6} \left(\frac{k_B T}{E_F} \right)^2 + \dots \right] \quad (5.60)$$

Die spezifische Wärme C_V ist bei tiefen Temperaturen also linear in T ,

$$C_V = d \frac{\pi^2}{6} k_B N \frac{k_B T}{E_F}, \quad \text{spezifische Wärme, } T \rightarrow 0. \quad (5.61)$$

Historisch gesehen war diese Herleitung der linearen T -Abhängigkeit von C_V ein wichtiger früher Erfolg der Quantenstatistik.

AUFGABE: Lesen Sie das Kap. 2, ‘The Sommerfeld Theory of Metals’, in ASHCROFT/MERMIN.

5.3 Das Molekularfeld

Die Idee der Molekularfeldnäherung (mean-field approximation) ist es, die dynamischen Freiheitsgrade eines wechselwirkenden Systems aufzufassen als

- Bewegung quasi einzelner, unabhängiger Teilchen in einem effektiven Potential, das durch die Gesamtheit aller Teilchen verursacht wird und in selbstkonsistenter Weise bestimmt werden muß,
- oder kollektiver Schwingungen des Gesamtsystems (‘Plasma-Oszillationen’).

Die Entwicklung dieser Methode für das Elektronengas geht auf die 50er Jahre zurück mit Arbeiten von Pines, Bohm, Nozieres, Klimontovich, Landau, Silin, Lindhard, Gell-Mann, Brueckner, Sawada, Brout, Hubbard u.a. Das Stichwort hier ist der Begriff **random phase approximation**³.

5.3.1 Verteilungsfunktion und kinetische Gleichung

Wir betrachten nun eine Beschreibung des (elektronischen) Vielteilchensystems, die eine Zwischenstellung zwischen der makroskopischen Thermodynamik und der mikroskopischen Quantenmechanik einnimmt: die *kinetischen Theorie*. Ihr zentrales Objekt ist die Verteilungsfunktion im Phasenraum,

$$f(\mathbf{p}, \mathbf{r}, t), \quad \text{Verteilungsfunktion} \quad (5.62)$$

die die Zahl der Teilchen im Phasenraumvolumen $d^d p d^d r$ zum Zeitpunkt t angibt. Integration über den Impuls ergibt die mittlere Teilchendichte zur Zeit t am Punkt \mathbf{r} ,

$$\langle n(\mathbf{r}) \rangle_t = \frac{1}{(2\pi\hbar)^d} \int d^d p f(\mathbf{p}, \mathbf{r}, t) = \lim_{L \rightarrow \infty} \frac{1}{L^d} \sum_{\mathbf{p}} f(\mathbf{p}, \mathbf{r}, t), \quad (5.63)$$

wobei hier in der Summe über diskrete Impulse $\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k}$ summiert wird für Teilchen in einem d -dimensionalen Kasten mit Volumen L^d . Meistens verwenden wir für Rechnungen die Summe und machen den Limes $L \rightarrow \infty$ dann zum Schluss.

Die Verteilungsfunktion $f(\mathbf{p}, \mathbf{r}, t)$ kann als eine Verallgemeinerung der Gleichgewichtsverteilung

$$f_0(\mathbf{p}) \equiv \frac{1}{e^{\beta(\mathbf{p}^2/2m - \mu)} + 1}, \quad \beta \equiv \frac{1}{k_B T}, \quad \text{Gleichgewichtsverteilung (Fermionen)} \quad (5.64)$$

³ s. den kurzen historischen Review in Pines, Nozieres ‘The Theory of Quantum Liquids’ Vol. I, Kap. 5.2

angesehen werden: durch äußere Einflüsse wie z.B. zeitabhängige elektrische Felder, oder auch durch die Wechselwirkung der Teilchen untereinander, ändern sich die Besetzungswahrscheinlichkeiten der Einteilchenzustände. Dadurch ändert sich die Impulsabhängigkeit der Verteilung, und die Verteilungsfunktion kann zusätzlich orts- und zeitabhängig werden.

Wir nehmen in dieser Beschreibung an, dass die Dynamik der einzelnen Teilchen wie in der klassischen Mechanik durch Trajektorien im Orts- oder im Phasenraum beschrieben werden kann. Das klingt zunächst ungewöhnlich, denn Elektronen sind ja keine klassischen Objekte. Phänomenologisch kann man sich zunächst *Wellenpakete* aus Einteilchenzuständen konstruieren, die natürlich mit der Zeit zerfließen, aber in ihrer zeitlichen Entwicklung häufig gut zur Interpretation quantenmechanischer Effekte wie dem Tunneleffekt benutzt werden. Solange sich die Wellenpakete mehrerer Elektronen nicht zu nahe kommen, bekommen wir auch kein Problem mit dem Pauli-Prinzip.

Die Verteilungsfunktion $f(\mathbf{p}, \mathbf{r}, t)$ kann aus dem *Einteilchen-Dichteoperator* $\hat{\rho}$ (Dichtematrix) in der Ortsdarstellung über die **Wignerfunktion** hergeleitet werden,

$$f_W(\mathbf{p}, \mathbf{r}, t) \equiv \int d^d y e^{-i\mathbf{p}\mathbf{y}} \left\langle \mathbf{r} + \frac{\mathbf{y}}{2} | \hat{\rho} | \mathbf{r} - \frac{\mathbf{y}}{2} \right\rangle. \quad (5.65)$$

Die Wignerfunktion ist allerdings nicht immer positiv und läßt sich deshalb nicht durchweg als klassische Verteilungsfunktion interpretieren. Die quantenmechanischen Rechnungen mit f_W sind aber im Prinzip analog zu den folgenden klassischen Berechnung von $f(\mathbf{p}, \mathbf{r}, t)$. Die klassische Rechnung hat weiterhin den Vorteil, dass man damit sehr leicht den Anschluss an Gebiete der klassischen Mechanik wie z.B. die Hydrodynamik findet. Viele der dort behandelten Probleme wie lineare-Antwort-Theorie, Fluktuations-Dissipations-Theorem, Symmetrien der Transportgrößen etc. haben eine direkte Analogie in der quantenmechanischen Version.

Wir nehmen nun an, dass die Dynamik durch eine klassische Hamiltonfunktion \mathcal{H} beschrieben wird. Dann folgt aus der Kontinuitätsgleichung im Phasenraum (Liouville, vgl. MECHANIK)

$$\frac{\partial}{\partial t} f + \text{div}(f\mathbf{w}) = 0, \quad \mathbf{w} = (\dot{\mathbf{r}}, \dot{\mathbf{p}}) \quad (5.66)$$

$$\rightsquigarrow \left[\frac{\partial}{\partial t} + \dot{\mathbf{r}} \nabla_{\mathbf{r}} + \dot{\mathbf{p}} \nabla_{\mathbf{p}} \right] f = 0. \quad (5.67)$$

Für eine Einteilchen-Hamiltonfunktion $\mathcal{H} = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V(\mathbf{r}, t)$ für Teilchen der Masse m im Potential $V(\mathbf{r}, t)$ folgt dann

$$\rightsquigarrow \left[\frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{v}_{\mathbf{p}} \nabla_{\mathbf{r}} - (\nabla_{\mathbf{r}} V(\mathbf{r}, t)) \nabla_{\mathbf{p}} \right] f(\mathbf{p}, \mathbf{r}, t) = 0, \quad \text{kinetische Gleichung} \quad (5.68)$$

$$\dot{\mathbf{r}} = \mathbf{v}_{\mathbf{p}} \equiv \frac{\mathbf{p}}{m}, \quad \dot{\mathbf{p}} = -\nabla_{\mathbf{r}} V(\mathbf{r}, t). \quad (5.69)$$

In der Theorie der linearen partiellen Differentialgleichungen beschreibt die zweite Zeile die charakteristischen Trajektorien ('Charakteristiken') der kinetischen Gleichung. Physikalisch sind das nichts anderes als die Trajektorien im Phasenraum.

Die kinetische Gleichung ist ein Spezialfall der **Boltzmann-Gleichung**

$$\left[\frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{v}_\mathbf{p} \nabla_\mathbf{r} - (\nabla_\mathbf{r} V(\mathbf{r}, t)) \nabla_\mathbf{p} \right] f(\mathbf{p}, \mathbf{r}, t) = \mathcal{L}[f](\mathbf{p}, \mathbf{r}, t), \quad \text{Boltzmann-Gleichung} \quad (5.70)$$

mit dem **Stoßoperator** $\mathcal{L}[f]$, der ein Funktional der Verteilungsfunktion ist und der auftritt, wenn die Elektronen zusätzlichen Streuprozessen unterliegen wie z.B. der Streuung mit Phononen oder mit Störstellen im Kristall. Wie die kinetische Gleichung selbst, kann auch die Boltzmann-Gleichung als Näherung einer quantenmechanischen Beschreibung solcher Streuprozessen hergeleitet werden (späteres Kapitel).

5.3.2 Response-Funktionen

Die kinetische Gleichung ist für ein allgemeines Potential $V(\mathbf{r}, t)$ i.A. nicht lösbar. Man macht deshalb häufig Störungstheorie in $V(\mathbf{r}, t)$, indem man die gesuchte Verteilungsfunktion um die Gleichgewichtsverteilung f_0 entwickelt,

$$f(\mathbf{p}, \mathbf{r}, t) = f_0(\mathbf{p}) + \delta f(\mathbf{p}, \mathbf{r}, t), \quad (5.71)$$

wobei die Änderung δf durch die Störung $V(\mathbf{r}, t)$ als klein angenommen wird. Einsetzen und Vernachlässigen aller Terme, die bereits von höherer als erster Ordnung in V sind ergibt dann

$$\left[\frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{v}_\mathbf{p} \nabla_\mathbf{r} \right] \delta f(\mathbf{p}, \mathbf{r}, t) = (\nabla_\mathbf{r} V(\mathbf{r}, t)) \nabla_\mathbf{p} f_0(\mathbf{p}) \quad (5.72)$$

Wir lösen diese Gleichung durch Fouriertransformation bezüglich des Ortes \mathbf{r}

$$\tilde{g}(\mathbf{q}) \equiv \int d^d r e^{-i\mathbf{r}\mathbf{q}} g(\mathbf{r}), \quad g(\mathbf{r}) = \frac{1}{(2\pi)^d} \int d^d q e^{i\mathbf{r}\mathbf{q}} \tilde{g}(\mathbf{q}) \quad (5.73)$$

und als *Anfangswertproblem mit Anfangszeit* $t = 0$ mittels Laplacetransformation bezüglich der Zeit t ,

$$\tilde{g}(\omega) \equiv \int_0^\infty dt e^{i(\omega+i\delta)t} g(t), \quad \delta > 0, \quad (5.74)$$

die in diesem Zusammenhang mit $i(\omega + i\delta)$ im Exponenten definiert wird. Die Einschränkung auf positiven Imaginärteil erfolgt, damit das Integral konvergiert. Mit der Anfangsbedingung $\delta f(\mathbf{p}, \mathbf{r}, t = 0) = 0$ folgt

$$(-i(\omega + i\delta) + i\mathbf{v}_\mathbf{p}\mathbf{q})\delta\tilde{f}(\mathbf{p}, \mathbf{q}, \omega) = i\mathbf{q}\tilde{V}(\mathbf{q}, \omega)\nabla_\mathbf{p}f_0(\mathbf{p}) \quad (5.75)$$

$$\rightsquigarrow \delta\tilde{f}(\mathbf{p}, \mathbf{q}, \omega) = \frac{-\mathbf{q}\nabla_\mathbf{p}f_0(\mathbf{p})}{\omega + i\delta - \mathbf{v}_\mathbf{p}\mathbf{q}}\tilde{V}(\mathbf{q}, \omega). \quad (5.76)$$

Wir interessieren uns jetzt für physikalische Größen wie die durch das Potential V im Elektronengas verursachte Dichteänderung

$$\delta\rho(\mathbf{r}, t) \equiv \frac{1}{L^d} \sum_{\mathbf{p}} \delta f(\mathbf{p}, \mathbf{r}, t), \quad \text{Dichteänderung} \quad (5.77)$$

Für die Fourier-Laplace-Transformierte $\delta\tilde{\rho}(\mathbf{q}, \omega)$ der Dichteänderung besteht dann (in erster Ordnung im Potential V) ein *linearer Zusammenhang*, der als **linearer Response** bezeichnet wird,

$$\delta\tilde{\rho}(\mathbf{q}, \omega) = -\chi_0(\mathbf{q}, \omega) \tilde{V}(\mathbf{q}, \omega) \quad (5.78)$$

$$\chi_0(\mathbf{q}, \omega) \equiv \frac{1}{L^d} \sum_{\mathbf{p}} \frac{\mathbf{q} \cdot \nabla_{\mathbf{p}} f_0(\mathbf{p})}{\omega + i\delta - \mathbf{v}_{\mathbf{p}} \cdot \mathbf{q}}, \quad \text{Dichte-Responsefunktion.} \quad (5.79)$$

AUFGABE: Berechne $\chi_0(\mathbf{q}, \omega)$ für ein Gas wechselwirkungsfreier Elektronen bei der Temperatur $T = 0$ in drei Dimensionen. Hinweis: Führe die kombinierte Variable $x = \omega/(v_F q)$ ein, wobei v_F die Fermi-Geschwindigkeit ist ($\frac{1}{2}mv_F^2 = E_F$, Fermi-Energie). Beachte weiterhin, dass

$$-\frac{\partial f_0(\mathbf{p})}{\partial \varepsilon_p} = \delta(E_F - \varepsilon_p), \quad \varepsilon_p = \frac{p^2}{2m}. \quad (5.80)$$

5.3.3 Die ‘random phase approximation’ (RPA)

Wir betrachten nun ein System von Teilchen der Masse m , die alle miteinander über ein Zweiteilchenpotential $w(\mathbf{r})$ (z.B. das Coulomb-Potential) wechselwirken. In der RPA beschreiben wir die Bewegung aller wechselwirkender Teilchen als Bewegung unabhängiger Teilchen in einem gemeinsam erzeugten, effektiven Potential $V_w(\mathbf{r}, t)$, das durch die (zeitabhängige) mittlere Dichte bestimmt wird,

$$V_w(\mathbf{r}, t) = \int d^d r' w(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \langle n(\mathbf{r}') \rangle_t = \int d^d r' w(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \frac{1}{L^d} \sum_{\mathbf{p}} [f_0(\mathbf{p}) + \delta f(\mathbf{p}, \mathbf{r}, t)]. \quad (5.81)$$

Diese Gleichung ist analog zur Gleichung für das Potential einer Ladungsverteilung in der Elektrostatik. Der erste Term

$$\int d^d r' w(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \frac{1}{L^d} \sum_{\mathbf{p}} f_0(\mathbf{p}) = \tilde{w}(\mathbf{q} = 0) \frac{N}{L^d} \quad (5.82)$$

ist für feste Teilchenzahldichte N/L^d eine Konstante, die die Gesamtenergie gleichmäßig verschiebt und insbesondere nicht mehr von Ort und Zeit abhängt, und die deshalb weggelassen wird. Alternativ definiert man im jellium-Modell eine positive Hintergrundladung gerade so, dass der homogene Anteil der Coulomb-Wechselwirkung $\tilde{w}(\mathbf{q} = 0)$ gerade durch den gleichmäßig ‘ausgeschmierten’ Anteil der positiven Hintergrundladung der Ionen kompensiert wird: der Festkörper ist ja insgesamt elektrisch neutral. Die $\mathbf{q} = 0$ -Komponente der Wechselwirkung tritt im Modell also gar nicht erst auf.

Damit wird das effektive Gesamtpotential V_{eff} , das auf jedes Teilchen wirkt, zur Summe aus äußerem Potential V und Wechselwirkungspotential V_w ,

$$V_{\text{eff}}(\mathbf{r}, t) = V(\mathbf{r}, t) + V_w(\mathbf{r}, t), \quad (5.83)$$

dessen Fourier-Laplace-Transformierte wir wieder in die kinetische Gleichung Gl. (5.75) einsetzen, in der V durch V_{eff} ersetzt wird,

$$(-(\omega + i\delta) + \mathbf{v}_{\mathbf{p}}\mathbf{q})\delta\tilde{f}(\mathbf{p}, \mathbf{q}, \omega) = \mathbf{q}\nabla_{\mathbf{p}}f_0(\mathbf{p}) \left[\tilde{V}(\mathbf{q}, \omega) + \tilde{w}(\mathbf{q}) \frac{1}{L^d} \sum_{\mathbf{p}'} \delta\tilde{f}(\mathbf{p}', \mathbf{q}, \omega) \right] \quad (5.84)$$

Dabei haben wir nach dem oben Gesagten den Term $\frac{1}{L^d} \sum_{\mathbf{p}} f_0(\mathbf{p})$ weggelassen.

Wir berechnen jetzt wieder die Dichteänderung, und zwar auf das *äußere* Potential V , das ja im Gegensatz zum Wechselwirkungspotential V_w leicht von außen kontrolliert werden kann: Wir erhalten

$$\begin{aligned} \delta\tilde{\rho}(\mathbf{q}, \omega) &= \frac{1}{L^d} \sum_{\mathbf{p}} \delta\tilde{f}(\mathbf{p}, \mathbf{q}, \omega) \\ &= \frac{1}{L^d} \sum_{\mathbf{p}} \frac{-\mathbf{q}\nabla_{\mathbf{p}}f_0(\mathbf{p})}{\omega + i\delta - \mathbf{v}_{\mathbf{p}}\mathbf{q}} \tilde{V}(\mathbf{q}, \omega) + \frac{1}{L^d} \sum_{\mathbf{p}} \frac{-\mathbf{q}\nabla_{\mathbf{p}}f_0(\mathbf{p})}{\omega + i\delta - \mathbf{v}_{\mathbf{p}}\mathbf{q}} \tilde{w}(\mathbf{q}) \frac{1}{L^d} \sum_{\mathbf{p}'} \delta\tilde{f}(\mathbf{p}', \mathbf{q}, \omega) \\ &= -\chi_0(\mathbf{q}, \omega) \tilde{V}(\mathbf{q}, \omega) - \chi_0(\mathbf{q}, \omega) \tilde{w}(\mathbf{q}) \delta\tilde{\rho}(\mathbf{q}, \omega). \end{aligned} \quad (5.85)$$

Durch den Beitrag von V_w zum effektiven Potential ist hierdurch auf der rechten Seite wieder die gesuchte Dichteänderung $\delta\tilde{\rho}(\mathbf{q}, \omega)$ aufgetaucht: die Gleichung wird dadurch zu einer (einfachen) **Selbstkonsistenzgleichung**. Dadurch, dass wir Fourier/Laplace-transformiert haben, können wir alles aber sofort algebraisch auflösen: Wir erhalten die gesuchte Dichteänderung als

$$\delta\tilde{\rho}(\mathbf{q}, \omega) = -\chi_{\text{RPA}}(\mathbf{q}, \omega) \tilde{V}(\mathbf{q}, \omega) \quad (5.86)$$

$$\chi_{\text{RPA}}(\mathbf{q}, \omega) \equiv \frac{\chi_0(\mathbf{q}, \omega)}{1 + \tilde{w}(\mathbf{q})\chi_0(\mathbf{q}, \omega)}, \quad \text{Dichte-Responsefunktion in RPA.} \quad (5.87)$$

- Einige Autoren definieren χ_0 ohne das Minuszeichen (aufpassen), dann hat man $\chi_{\text{RPA}} = \frac{\chi_0}{1 - w\chi_0}$.
- Der Ausdruck Gl. (5.3.3) entspricht einer geometrischen Reihe in Potenzen q^n des Wechselwirkungspotentials. RPA ist eine Störungstheorie in ‘unendlicher Ordnung’ der Störung w .

5.3.4 Plasmonen in $d = 3$ (I)

Ein Elektronengas in einem (schwachen) äußeren Potential $V(\mathbf{q}, \omega)$ erfährt eine Dichteänderung gemäß Gl. (5.3.3). Für festen Wellenvektor \mathbf{q} bestimmen die *Pole* von $\chi = \chi_{\text{RPA}}$ (in RPA-Näherung) in der komplexen ω -Ebene die **kollektiven Eigenschwingungen** des Elektronengases, die bei Resonanz auch für ein beliebig kleines äußeres Potential V angeregt werden können. BEISPIEL:

$$V(\mathbf{r}, t) = V_0 e^{i\mathbf{kr}} \delta(t), \quad \text{'plötzliche Ebene Welle' als äußere Störung} \quad (5.88)$$

$$\rightsquigarrow V(\mathbf{q}, \omega) = V_0 (2\pi)^d \delta(\mathbf{q} - \mathbf{k}) \quad (5.89)$$

$$\rightsquigarrow \delta\rho(\mathbf{r}, t) = -(2\pi)^{-(d+1)} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \int d^d \mathbf{q} \chi(\mathbf{q}, \omega) V(\mathbf{q}, \omega) e^{i\mathbf{qr} - i\omega t} \quad (5.90)$$

$$= -V_0 e^{i\mathbf{kr}} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} \chi(\mathbf{q}, \omega) e^{-i\omega t}. \quad (5.91)$$

Hierbei ist jetzt $\chi(\mathbf{q}, \omega)$ als Fouriertransformierte von t nach ω aufgefasst: wir benötigen keinen Konvergenzfaktor $e^{-\delta t}$ zum Einschalten der Störung, da wir einen Delta-Puls $\propto \delta(t)$ haben. Für Zeiten $t < 0$ ist also $\delta\rho(\mathbf{r}, t) = 0$. Das heißt aber, dass die Funktion $\chi(\mathbf{q}, \omega)$ in der oberen ω -Halbebene analytisch sein muß (Residuensatz!) Diese **Kausalitätseigenschaft einer Responsefunktion** läßt sich allgemein beweisen, vgl. JÄCKLE 'Einführung in die Transporttheorie'. Umgekehrt führen die *Pole der Responsefunktion in der unteren ω -Halbebene* zu Resonanzen in der Dichteänderung, d.h. genau diese Pole bestimmen den Wert des Integrals $\int_{-\infty}^{\infty} d\omega \chi(\mathbf{q}, \omega) e^{-i\omega t}$ in Gl. (5.88).

In der RPA-Näherung finden wir diese Pole als Nullstellen des Nenners Gl. (5.3.3) (vorausgesetzt, χ_0 hat keine Pole), d.h. durch die Gleichung

$$1 + \tilde{w}(\mathbf{q}) \chi_0(\mathbf{q}, \omega) = 0. \quad (5.92)$$

Mit der Form der Dichte-Responsefunktion in $d = 3$ für freie Elektronen im Rahmen der hier behandelten kinetischen Theorie,

$$\chi_0(\mathbf{q}, \omega) = \nu_1(E_F) \left(1 + \frac{1}{2} x \ln \frac{x-1}{x+1} \right), \quad x = \frac{\omega}{v_F q} \quad (5.93)$$

folgt in einer Entwicklung für langwellige Störungen mit $|\mathbf{q}|$ klein, also $|x| > 1$. Zunächst hat man

$$1 + \frac{1}{2} x \ln \frac{x-1}{x+1} = 1 - \frac{1}{2} x \times 2 \left[\frac{1}{x} + \frac{1}{3x^3} + \frac{1}{5x^5} + \dots \right] = -\frac{1}{3x^2} - \frac{1}{5x^4} + \dots \quad (5.94)$$

und somit

$$\chi_0(\mathbf{q}, \omega) = -\nu_1(E_F) \frac{1}{3x^2} \left[1 + \frac{3}{5} \frac{1}{x^2} + \dots \right], \quad x = \frac{\omega}{v_F q}. \quad (5.95)$$

Die Nullstellen von $1 + \tilde{w}(\mathbf{q}) \chi_0(\mathbf{q}, \omega)$ folgen daraus zu

$$\omega^2 = \frac{1}{3} \nu_1(E_F) w(\mathbf{q}) (v_F q)^2 \left[1 + \frac{3}{5} \left(\frac{v_F q}{\omega} \right)^2 + \dots \right] \quad (5.96)$$

Für das Coulomb-Potential in $d = 3$

$$w(\mathbf{r}) \equiv \frac{e^2}{r}, \quad \tilde{w}(\mathbf{q}) = \frac{4\pi e^2}{q^2} \quad (5.97)$$

finden wir daraus die Nullstellen durch

$$\omega^2 = \frac{1}{3} 4\pi e^2 \nu_1(E_F) v_F^2 \left[1 + \frac{3}{5} \left(\frac{v_F q}{\omega} \right)^2 + \dots \right] \equiv \omega_p^2 \left[1 + \frac{3}{5} \left(\frac{v_F q}{\omega} \right)^2 + \dots \right] \quad (5.98)$$

und durch Iteration wieder (Entwickeln der Wurzel)

$$\omega_{1/2} = \pm \omega_p \left[1 + \frac{3}{10} \left(\frac{v_F q}{\omega} \right)^2 + \dots \right] \quad (5.99)$$

Die Pole der Responsefunktion χ_{RPA} für das dreidimensionale Elektronengas liegen also bei

$$\omega(q) = \pm \omega_p \left[1 + \frac{3}{10} \left(\frac{v_F q}{\omega} \right)^2 + \dots \right], \quad \text{RPA-Plasmonen-Dispersion } (d = 3) \quad (5.100)$$

$$\omega_p^2 = \frac{4\pi e^2}{3} \nu_1(E_F) v_F^2 = \frac{4\pi e^2}{m} n, \quad \text{Plasmafrequenz } \omega_p \text{ in } d = 3, \quad (5.101)$$

wobei die Plasmafrequenz bei $T = 0$ in $d = 3$ direkt durch die Dichte n des Elektronengases ausgedrückt werden konnte,

$$n = \frac{1}{L^3} \sum_{\mathbf{p}} f_0(\mathbf{p}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int_0^{p_F} dp \frac{p^2}{\hbar^3} 4\pi = \frac{p_F^3}{6\pi^2 \hbar^3}. \quad (5.102)$$

- Die langwelligen **Plasmaoszillationen** beschreiben Dichteoszillationen des Elektronengases gegenüber dem homogenen positiven Hintergrund (Jellium-Modell!) mit der Plasmafrequenz ω_p .
- Der explizite Ausdruck für die Plasmafrequenz zeigt, dass diese Oszillationen ein *klassischer* und kein quantenmechanischer Effekt sind: die Parameter Fermienergie und das Plancksche Wirkungsquantum gehen in diesen Ausdruck nicht mehr explizit ein.
- In SI-Einheiten gilt $\omega_p^2 = \frac{e^2 n}{m \epsilon_0}$ mit der Dielektrizitätskonstante ϵ_0 .
- Die *Dispersion* der wellenförmigen Anregungen im Elektronengas ist für kleine Wellenvektoren quadratisch.
- Strenggenommen müssen die Pole von χ_{RPA} einen negativen Imaginärteil haben, vgl. JÄCKLE Kap 12: Problem des Limes Temperatur $T \rightarrow 0$.

5.3.5 Dielektrizitätsfunktion

Wir betrachten das Einbringen einer externen Ladungsdichte $-Ze\delta\rho_{\text{ext}}(\mathbf{r}, t)$ in ein Elektronengas mit positivem Ladungshintergrund. Diese externe Ladungsdichte erzeugt ein elektrisches Feld \mathbf{E}_{ext} , das auf ein Elektron eine konservative Kraft $-e\mathbf{E} = -\nabla V_{\text{ext}}$ ausübt, die durch ein entsprechendes externes Potential $V_{\text{ext}}(\mathbf{r}, t)$ gegeben ist. Aus der Maxwell-Gleichung $\nabla\mathbf{E} = 4\pi(-Ze\delta\rho_{\text{ext}})$ erhalten wir die **Poisson-Gleichung**, die das externe Potential $V_{\text{ext}}(\mathbf{r}, t)$ bestimmt,

$$\Delta V_{\text{ext}}(\mathbf{r}, t) = -4\pi Ze^2 \delta\rho_{\text{ext}}(\mathbf{r}, t) \quad (5.103)$$

$$V_{\text{ext}}(\mathbf{q}, \omega) = \frac{4\pi Ze^2}{q^2} \delta\rho_{\text{ext}}(\mathbf{q}, \omega). \quad (5.104)$$

Das Elektronengas reagiert nun auf dieses externe Potential mit einer *Dichteänderung* $\delta\rho(\mathbf{r}, t)$, die wir als klein annehmen können, falls $\delta\rho_{\text{ext}}$ und damit V_{ext} klein sind. Die Dichteänderung $\delta\rho(\mathbf{r}, t)$ ist dann durch die Dichte-Responsefunktion $\chi(\mathbf{q}, \omega)$ bestimmt,

$$\delta\rho(\mathbf{q}, \omega) = -\chi(\mathbf{q}, \omega)V_{\text{ext}}(\mathbf{q}, \omega), \quad (5.105)$$

was physikalisch das Ausweichen der Elektronen vor der eingebrachten negativen Ladung bzw. die Bewegung hin zu der eingebrachten positiven Ladung beschreibt.

Mit seiner Dichteänderung $\delta\rho(\mathbf{q}, \omega)$ baut sich im Elektronensystem deshalb ein zusätzliches, inneres elektrisches Feld auf, das durch ein *inneres Potential* $V_S(\mathbf{q}, \omega)$ bestimmt wird, welches wiederum der Poisson-Gleichung

$$V_S(\mathbf{q}, \omega) = \frac{4\pi e^2}{q^2} \delta\rho(\mathbf{q}, \omega) \quad (5.106)$$

genügt. Insgesamt wirken deshalb im Elektronensystem jetzt zwei Kräfte, nämlich eine innere und eine äußere, deren Potentiale sich zu einem effektiven Gesamtpotential V_{eff} addieren,

$$V_{\text{eff}}(\mathbf{q}, \omega) \equiv V_{\text{ext}}(\mathbf{q}, \omega) + V_S(\mathbf{q}, \omega) = V_{\text{ext}}(\mathbf{q}, \omega) - \frac{4\pi e^2}{q^2} \chi(\mathbf{q}, \omega)V_{\text{ext}}(\mathbf{q}, \omega) \quad (5.107)$$

$$= \left[1 - \frac{4\pi e^2}{q^2} \chi(\mathbf{q}, \omega) \right] V_{\text{ext}}(\mathbf{q}, \omega) \equiv \frac{1}{\varepsilon_l(\mathbf{q}, \omega)} V_{\text{ext}}(\mathbf{q}, \omega) \quad (5.108)$$

mit der **longitudinalen Dielektrizitätsfunktion** $\varepsilon_l(\mathbf{q}, \omega)$. Sie beschreibt eine **Abschirmung** des äußeren Potentials V_{ext} , das durch die Reaktion des Elektronensystems auf die eingebrachte Ladung zu einem effektiven Potential V_{eff} degradiert wird; ein Effekt, der ohne das Elektronengas (im Vakuum) nicht passieren würde.

- Mit dem Coulomb-Potential $w(q)$ schreiben wir

$$\varepsilon_l(\mathbf{q}, \omega) = \frac{1}{1 - w(q)\chi(\mathbf{q}, \omega)}, \quad w(q) = \frac{4\pi e^2}{q^2}. \quad (5.109)$$

- Das ‘longitudinal’ bezieht sich auf die elektrostatische Grundgleichung $\mathbf{q}\mathbf{E} = 4\pi\rho$ (Fourier-transformiert): es handelt sich um die longitudinale Komponente des elektrischen Feldes, d.h. die Komponente in \mathbf{q} -Richtung.
- $\varepsilon_l(\mathbf{q}, \omega)$ hängt nur von den inneren Eigenschaften des Elektronengases ohne die externe Ladungsdichte $-e\rho_{\text{ext}}$ ab.
- Es gilt der Zusammenhang $\delta\rho = -\chi V_{\text{ext}} = -\chi Z w(q) \delta\rho_{\text{ext}}$ und damit

$$\delta\rho(\mathbf{q}, \omega) = \left[\frac{1}{\varepsilon_l(\mathbf{q}, \omega)} - 1 \right] Z \delta\rho_{\text{ext}}(\mathbf{q}, \omega). \quad (5.110)$$

- Beachte das Minuszeichen in unserer Definition von $\chi(\mathbf{q}, \omega)$, andernfalls lautet des Zusammenhang $\varepsilon_l^{-1} = 1 + w(q)\chi$.

5.3.6 Abgeschirmte Potentiale, Thomas-Fermi-Theorie

Die Beziehung $\varepsilon_l(\mathbf{q}, \omega) = \frac{1}{1-w(q)\chi(\mathbf{q}, \omega)}$ ist zwar exakt, kann aber i.A. nicht ausgewertet werden, da man für ein wechselwirkendes Elektronengas die Dichteresponsefunktion $\chi(\mathbf{q}, \omega)$ nicht exakt kennt. Man kann aber im Rahmen der RPA-Näherung χ durch χ_{RPA} ersetzen, das wir bereits oben kennengelernt hatten. Es folgt dann aus Gl. (5.3.3)

$$\varepsilon_{l,\text{RPA}}^{-1} = 1 - w(q)\chi_{\text{RPA}} = 1 - w(q) \frac{\chi_0}{1 + w\chi_0} = \frac{1}{1 + w(q)\chi}, \quad (5.111)$$

d.h. wir haben

$$\varepsilon_{l,\text{RPA}}(\mathbf{q}, \omega) = 1 + w(q)\chi_0(\mathbf{q}, \omega), \quad \text{Dielektrizitäts-Funktion in RPA} \quad (5.112)$$

mit der Dichte-Responsefunktion $\chi_0(\mathbf{q}, \omega)$ des *nicht-wechselwirkenden* Elektronengases!

Die **statische Abschirmung** eines Potentials $V_{\text{ext}}(\mathbf{q})$ wird jetzt durch die $\omega = 0$ -Komponente $\varepsilon_{l,\text{RPA}}(\mathbf{q}, 0) = 1 + w(q)\chi_0(\mathbf{q}, 0)$ beschrieben. In diesem Fall ist bei Temperatur $T = 0$

$$\chi_0(\mathbf{q}, 0) = \lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{1}{L^d} \sum_{\mathbf{p}} \frac{\mathbf{q} \cdot \nabla_{\mathbf{p}} f_0(\mathbf{p})}{\omega + i\delta - \mathbf{v}_{\mathbf{p}} \cdot \mathbf{q}} = \frac{1}{L^d} \sum_{\mathbf{p}} \delta(E_F - \varepsilon_{\mathbf{p}}) = \nu_1(E_F) \quad (5.113)$$

die Zustandsdichte an der Fermienergie. Beachte, dass die Response-Funktion jetzt gar nicht mehr von \mathbf{q} abhängt! Das hat mit der semiklassischen Näherung zu tun und wird sich bei der voll quantenmechanischen Rechnung ändern, insbesondere wenn der Betrag des Wellenvektors q der äußeren Störungen mit dem Fermi-Wellenvektor k_F (genauer genommen $2k_F$) vergleichbar wird.

Die Abschirmung des Coulomb-Potentials einer Z -fach geladenen Störstelle im dreidimensionalen Elektronengas bei Temperatur $T = 0$ ist dann durch das effektive Potential

$$w_{\text{eff}}(q) = \frac{Z4\pi e^2/q^2}{1 + \chi_0(\mathbf{q}, 0)4\pi e^2/q^2} = \frac{Z4\pi e^2}{q^2 + \kappa^2} \quad (5.114)$$

$$\kappa_{\text{TF}}^2 = 4\pi e^2 \nu_1(E_F), \quad \text{Thomas-Fermi-Abschirmung} \quad (5.115)$$

gegeben. Im Ortsraum hat das die Form eines **Yukawa-Potentials** (wegen der analogen Form in der Mesonen-Theorie),

$$w_{\text{eff}}(r) = \frac{Ze^2}{r} e^{-\kappa_{\text{TF}} r}, \quad \kappa_{\text{TF}}^2 = 4\pi e^2 \nu_1(E_F), \quad \text{Thomas-Fermi-Abschirmung} \quad (5.116)$$

Dieses Resultat ist eines der Hauptergebnisse der semiklassischen Theorie des Molekularfeldes. Wir werden sehen, dass sich dieses Ergebnis ändert, wenn wir zur voll quantenmechanischen Beschreibung übergehen.

AUFGABE/LITERATURAUFGABE: Diskutieren den Zusammenhang zwischen der Thomas-Fermi-Theorie der Abschirmung im Elektronengas (Metalle) und der Debye-Hückel-Theorie der Abschirmung von Ladungen in klassischen Elektrolyten, vgl. SKRIPT STATISTISCHE MECHANIK I (2007).

5.3.7 Plasmonen in $d = 3$ (II)

Wir kommen noch einmal auf die Plasmaschwingungen des Elektronengases zurück, die wir jetzt mit Hilfe der Dielektrizitätsfunktion interpretieren können: Da wir die Oszillationen im langwelligen Bereich $q \rightarrow 0$ erwarten, entwickeln wir

$$\varepsilon_{l,\text{RPA}}(\mathbf{q}, \omega) = 1 + w(q)\chi_0(\mathbf{q}, \omega) = 1 - \frac{4\pi e^2}{q^2} \nu_1(E_F) \frac{1}{3x^2} \left[1 + \frac{3}{5} \frac{1}{x^2} + \dots \right], \quad x = \frac{\omega}{v_F q} \quad (5.117)$$

wobei wir die Entwicklung Gl. (5.95) für die semiklassische Dichte-Responsefunktion $\chi_0(\mathbf{q}, \omega)$ benutzen. Für $q \rightarrow 0$ gilt somit

$$\lim_{q \rightarrow 0} \varepsilon_{l,\text{RPA}}(\mathbf{q}, \omega) = 1 - \frac{4\pi e^2}{3} \nu_1(E_F) \frac{v_F^2}{\omega^2}. \quad (5.118)$$

Wir können das wieder zusammenfassen als (NACHRECHNEN, Zusammenhang Zustandsdichte $\nu_1(E_F)$ des Elektronengases in $d = 3$ und Dichte n),

$$\lim_{q \rightarrow 0} \varepsilon_{l,\text{RPA}}(\mathbf{q}, \omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \quad (5.119)$$

$$\omega_p^2 = 4\pi e^2 \frac{n}{m}, \quad \text{Plasmafrequenz } \omega_p \text{ in } d = 3, \quad (5.120)$$

Diese Form der dielektrischen Funktion hat zwei Konsequenzen. Zunächst beschreibt für $\omega = \omega_p = 0$ das Verschwinden der dielektrischen Funktion Null eine 'Resonanz-Katastrophe', bei der wegen

$$V_{\text{eff}}(\mathbf{q}, \omega) = \frac{1}{\varepsilon_l(\mathbf{q}, \omega)} V_{\text{ext}}(\mathbf{q}, \omega) \quad (5.121)$$

das effektive Potential unendlich groß wird. Physikalisch bedeutet dieses wie beim getriebenen harmonischen Oszillator die Existenz von Eigenschwingungen des Systems -

den **Plasmaoszillationen**. Diese wurden beim Durchgang von Elektronen durch dünne metallische Filme beobachtet: C. J. Powell und J. B. Swan, Phys. Rev. **115**, 869 (1959) vgl. auch die Diskussion in BRUUS/FLENSBERG Kap. 14.5.

Eine zweite Konsequenz ist der Vorzeichenwechsel von $\varepsilon(\omega)$ bei $\omega = \omega_p$: nur für Frequenzen $\omega > \omega_p$ ist $\varepsilon(\omega)$ positiv und erlaubt dann die Propagation von (elektromagnetischen) Wellen im Elektronengas, was dazu führt, dass Metalle oberhalb einer bestimmten Frequenz für elektromagnetische Strahlung durchsichtig werden können. Dieses Argument ist hier allerdings ungenau, da sich die ganze Diskussion bisher ja im Rahmen der Elektrostatik bzw. ‘Quasi-Statik’ mit langsamen Zeitabhängigkeiten abspielte (von den Maxwellischen Gleichungen wurde nur $\nabla \mathbf{E} = 4\pi\rho$ benutzt). Eine genauere Diskussion erfolgt in der ELEKTRODYNAMIK von Metallen (WS 2010/11).

5.4 Linearer Response und quantenmechanische Korrelationsfunktionen

5.4.1 Die Theorie der linearen Antwort

Wir schreiben den Hamiltonian des Gesamtsystems (System + äußere Störung) als

$$\mathcal{H}(t) = \mathcal{H} - f(t)\hat{B}, \quad (5.122)$$

wobei \hat{B} der Störoperator und $f(t)$ eine skalare, zeitabhängige Funktion ist (das Minuszeichen ist Konvention). Wir berechnen den Erwartungswert einer Observablen \hat{A} mit dem statistischen Operator $\hat{\rho}(t)$ aus der Liouville-von-Neumann-Gleichung,

$$\langle \hat{A} \rangle_t \equiv \text{Tr} \hat{\rho}(t) \hat{A}, \quad i \frac{\partial}{\partial t} \hat{\rho}(t) = [\mathcal{H}(t), \hat{\rho}(t)] \quad (5.123)$$

Im Wechselwirkungsbild mit

$$\tilde{\rho}(t) \equiv e^{i\mathcal{H}t} \hat{\rho}(t) e^{-i\mathcal{H}t}, \quad \tilde{A}(t) \equiv e^{i\mathcal{H}t} \hat{A} e^{-i\mathcal{H}t} \quad (5.124)$$

gilt dann (AUFGABE)

$$\tilde{\rho}(t) = \rho_0 + i \int_{-\infty}^t dt' f(t') [\tilde{B}(t'), \tilde{\rho}(t')], \quad \rho_0 = \rho(t \rightarrow -\infty). \quad (5.125)$$

Für den Erwartungswert $\langle \hat{A} \rangle_t$ folgt dann durch Ersetzen von $\tilde{\rho}(t') \rightarrow \rho_0$ in *linearer (erster) Ordnung in $f(t)$*

$$\langle \hat{A} \rangle_t^{(1)} \equiv \text{Tr} \hat{\rho}(t) \hat{A} = \text{Tr} \tilde{\rho}(t) \tilde{A}(t) \quad (5.126)$$

$$= \text{Tr} \rho_0 \tilde{A}(t) + i \int_{-\infty}^t dt' f(t') \text{Tr} \left([\tilde{B}(t'), \rho_0] \tilde{A}(t) \right). \quad (5.127)$$

Wir nehmen an, dass das System für $t \rightarrow -\infty$ im thermodynamischen Gleichgewicht sei,

$$[\rho_0, \mathcal{H}] = 0, \quad \text{thermodynamisches Gleichgewicht.} \quad (5.128)$$

Dann ist

$$\text{Tr}\rho_0\tilde{A}(t) = \text{Tr}\rho_0\hat{A} \equiv \langle\hat{A}\rangle_{\text{eq}}, \quad (5.129)$$

und wir erhalten (AUFGABE)

$$\langle\hat{A}\rangle_t^{(1)} \equiv \langle\hat{A}\rangle_{\text{eq}} + \int_{-\infty}^{\infty} dt' \chi_{AB}(t-t')f(t') \quad (5.130)$$

$$\chi_{AB}(t-t') \equiv i\langle[\tilde{A}(t), \tilde{B}(t')]\rangle_{\text{eq}}\theta(t-t'), \quad \text{dynamische Suszeptibilität.} \quad (5.131)$$

Die dynamische Suszeptibilität hängt von den zwei Operatoren ab und wird häufig auch als **Response-Funktion** bezeichnet. Die Zeitabhängigkeit ist nur über die Differenz $t-t'$, was daran liegt, dass der Erwartungswert in nullter Ordnung, also im thermodynamischen Gleichgewicht, ausgerechnet wird.

Bis hierhin war alles nur mehr oder weniger eine Kette von Definitionen und die formale Anwendung der Störungstheorie. An dieser Stelle folgt in der statistischen Mechanik eine ausführliche Diskussion der Eigenschaften von Response-Funktionen (bitte in den entsprechenden Lehrbüchern/Skripten durcharbeiten): Fluktuations-Dissipations-Theorem, Kausalität, Kramers-Kronig-Relationen, Analytizitätseigenschaften in der komplexen Frequenzebene bei Fourier-Transformationen.

Wir wollen aber gleich weiter fortschreiten und die quantenmechanische Dichteresponsefunktion berechnen, die den semiklassischen Ausdruck Gl. (5.78) verallgemeinert. Dazu wiederholen wir ein wenig:

5.4.2 Wiederholung: zweite Quantisierung

Wir wiederholen, indem wir folgende Übersicht erstellen:

$$|\alpha\rangle \leftrightarrow \phi_\alpha(\mathbf{r}), \quad \text{VOS des Einteilchen-Hilbertraums} \quad (5.132)$$

$$\{c_\alpha, c_\beta^\dagger\} = \delta_{\alpha\beta}, \quad \text{Fermionische VR der Vernichter/Erzeuger im Fockraum} \quad (5.133)$$

$$\hat{A} = \sum_{i=1}^N \hat{A}_1^{(i)}, \quad \text{Einteilchenoperatoren in 1. Quantisierung} \quad (5.134)$$

$$\hat{A} = \sum_{\alpha\beta} \langle\alpha|\hat{A}_1|\beta\rangle c_\alpha^\dagger c_\beta, \quad \text{Einteilchenoperatoren in 2. Quantisierung} \quad (5.135)$$

$$\mathcal{H} = \sum_{\alpha} \varepsilon_\alpha c_\alpha^\dagger c_\alpha, \quad \text{Hamiltonian, freie Fermionen in Diagonalebasis} \quad (5.136)$$

Wir berücksichtigen nun den Spin $\frac{1}{2}$ und nehmen Spin-unabhängige Einteilchen- sowie Zweiteilchen-Potentiale an,

$$\hat{\Psi}(\mathbf{r}) = \sum_{\sigma} \hat{\Psi}_{\sigma}(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha\sigma} c_{\alpha\sigma} \phi_{\alpha}(\mathbf{r}) \chi_{\sigma}, \quad \text{Feldoperatoren} \quad (5.137)$$

$$\chi_{\frac{1}{2}} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \chi_{-\frac{1}{2}} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad \text{Spin-Basis} \quad (5.138)$$

$$\hat{A} = \sum_{\alpha\beta\sigma} \langle \alpha | \hat{A}_1 | \beta \rangle c_{\alpha\sigma}^{\dagger} c_{\beta\sigma}, \quad \text{Einteilchen-Potential} \quad (5.139)$$

$$\hat{B} = \sum_{\alpha\beta\gamma\delta\sigma\sigma'} \langle \alpha\beta | \hat{B}_2 | \gamma\delta \rangle c_{\alpha\sigma}^{\dagger} c_{\beta\sigma'}^{\dagger} c_{\gamma\sigma'} c_{\delta\sigma}, \quad \text{Zweiteilchen-Potential}$$

$$\langle \alpha\beta | \hat{B}_2 | \gamma\delta \rangle \equiv \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \phi_{\alpha}^*(\mathbf{r}) \phi_{\beta}^*(\mathbf{r}') \hat{B}_2 \phi_{\gamma}(\mathbf{r}') \phi_{\delta}(\mathbf{r}). \quad (5.140)$$

5.4.3 Die Lindhard-Funktion

Wir formulieren nun den linearen Response in 2. Quantisierung. Der freie Hamiltonian

$$\mathcal{H} = \sum_{\mathbf{k}\sigma} \varepsilon_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{k}\sigma}, \quad \langle \mathbf{r} | \mathbf{k} \rangle = \frac{1}{L^{d/2}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \quad (5.141)$$

beschreibt freie Fermionen, deren Ortswellenfunktionen ebene Wellen sind, die auf ein endliches Volumen L^d in d Dimensionen normiert sind. Das Störpotential $V_{\text{ext}}(\mathbf{r}, t)$ entspricht dem Störoperator

$$-f(t)\hat{B} = \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'\sigma} \langle \mathbf{k} | \hat{V}_{\text{ext}} | \mathbf{k}' \rangle c_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{k}'\sigma} \quad (5.142)$$

$$= \frac{1}{L^d} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'\sigma} \int d\mathbf{r} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} V_{\text{ext}}(\mathbf{r}, t) e^{i\mathbf{k}'\mathbf{r}} c_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{k}'\sigma} \quad (5.143)$$

$$= \frac{1}{L^d} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{q}\sigma} \int d\mathbf{r} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} V_{\text{ext}}(\mathbf{r}, t) e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{q})\mathbf{r}} c_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{k}+\mathbf{q},\sigma} \quad (5.144)$$

$$= \frac{1}{L^d} \sum_{\mathbf{q}} \tilde{V}_{\text{ext}}(-\mathbf{q}, t) \hat{\rho}_{\mathbf{q}}, \quad \tilde{V}_{\text{ext}}(-\mathbf{q}, t) \equiv \int d\mathbf{r} e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} V_{\text{ext}}(\mathbf{r}, t) \quad (5.145)$$

mit dem Operator

$$\hat{\rho}_{\mathbf{q}} \equiv \sum_{\mathbf{k}\sigma} c_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{k}+\mathbf{q},\sigma}, \quad \text{Fouriertrafo der Dichte (2. Quantisierung)} \quad (5.146)$$

AUFGABE: Leite Gl. (5.146) aus der Definition des Operators der Teilchendichte in 1. Quantisierung her!

Wir berechnen nun im Rahmen der Theorie der linearen Antwort die Dichteänderung eines Elektronengases unter der Einwirkung der Störung Gl. (5.142). Anwenden von Gl. (5.130) mit $\hat{A} = \hat{\rho}_{\mathbf{q}}$ und $-f(t)\hat{B} = \frac{1}{L^d} \sum_{\mathbf{q}'} \tilde{V}_{\text{ext}}(\mathbf{q}', t) \hat{\rho}_{-\mathbf{q}'}$ liefert dann

$$\langle \hat{\rho}_{\mathbf{q}} \rangle_t^{(1)} \equiv \langle \hat{\rho}_{\mathbf{q}} \rangle_{\text{eq}} - \frac{1}{L^d} \sum_{\mathbf{q}'} \int_{-\infty}^{\infty} dt' \chi_{\mathbf{q}, -\mathbf{q}'}(t - t') \tilde{V}_{\text{ext}}(\mathbf{q}', t) \quad (5.147)$$

$$\chi_{\mathbf{q}, -\mathbf{q}'}(t - t') \equiv i \langle [\tilde{\rho}_{\mathbf{q}}(t), \tilde{\rho}_{-\mathbf{q}'}(t')] \rangle_{\text{eq}} \theta(t - t'). \quad (5.148)$$

Zur Berechnung benötigen wir den wichtigen Kommutator (AUFGABE)

$$[c_{\alpha}^{\dagger} c_{\beta}, c_{\gamma}^{\dagger} c_{\delta}] = c_{\alpha}^{\dagger} c_{\delta} \delta_{\beta\gamma} - c_{\gamma}^{\dagger} c_{\beta} \delta_{\alpha\delta}. \quad (5.149)$$

sowie den thermischen Erwartungswert

$$\langle c_{\alpha}^{\dagger} c_{\beta} \rangle_{\text{eq}} = \delta_{\alpha\beta} f(\varepsilon_{\alpha}), \quad f(\varepsilon) = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon - \mu)} + 1}, \quad \text{Fermi-Verteilung.} \quad (5.150)$$

Damit finden wir (AUFGABE)

$$\chi_{\mathbf{q}, -\mathbf{q}'}(t - t') = L^d \chi_0(\mathbf{q}, t) \delta_{\mathbf{q}\mathbf{q}'}, \quad (5.151)$$

und für die Fourier-Transformierte (wir erinnern uns, dass die Responsefunktion $\chi_0(\mathbf{q}, t < 0) = 0$ ist)

$$\chi_0(\mathbf{q}, \omega) \equiv \int_0^{\infty} dt e^{i\omega t} \chi_0(\mathbf{q}, t), \quad \Im\omega > 0 \quad (5.152)$$

mit

$$\chi_0(\mathbf{q}, \omega) = -\frac{1}{L^d} \sum_{\mathbf{k}\sigma} \frac{f(\varepsilon_{\mathbf{k}}) - f(\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}})}{\omega + i\delta + \varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}}, \quad \text{Lindhard-Funktion} \quad (5.153)$$

Hierbei haben wir explizit das $i\delta$ eingefügt, um die Bedingung $\Im\omega > 0$ sicherzustellen. Die Lindhard-Funktion ist also die Dichte-Responsefunktion des freien (nichtwechselwirkenden) Elektronengases (ebene Wellen) im großkanonischen Ensemble zur Temperatur β^{-1} und mit dem chemischen Potential μ . Die Responsefunktion ist wieder durch die Fluktuationen der Dichte im Gleichgewicht gegeben (Fluktuations-Dissipationstheorem, vgl. VL Statistische Mechanik). Das Minuszeichen sowie das $\frac{1}{L^d}$ vor der Summe rühren von der hier benutzten Konvention her.

AUFGABE: Vergleiche die (quantenmechanische) Lindhard-Funktion Gl. (5.153) mit der semiklassischen Dichte-Responsefunktion Gl. (5.78)

5.4.4 Friedel-Oszillationen

Das Verhalten der Lindhard-Funktion bei Frequenz $\omega = 0$ und bei Wellenvektoren mit $|\mathbf{q}| = 2k_F$ (mit dem Fermi-Wellenvektor k_F) führt zu Oszillationen der Dichte im Elektronengas als Funktion des Abstands r von einer Störladung, die durch periodische Funktionen mit Argument $2k_F r$ beschrieben werden. Diese Oszillationen sind mathematisch eine Konsequenz der Nichtanalytizität von $\chi_0(\mathbf{q}, 0)$ bei $|\mathbf{q}| = 2k_F$. Sie treten also bereits im nichtwechselwirkenden Elektronengas auf wegen der allgemeinen linear-response-Beziehung

$$\delta\tilde{\rho}(\mathbf{q}, \omega) = -\chi_0(\mathbf{q}, \omega)\tilde{V}(\mathbf{q}, \omega), \quad (5.154)$$

die die Antwort der Dichte auf ein externes Potential beschreibt. Weiterhin wird wegen

$$\varepsilon_{l,\text{RPA}}(\mathbf{q}, \omega) = 1 + w(q)\chi_0(\mathbf{q}, \omega) \quad (5.155)$$

auch die statische Abschirmung von externen Potentialen von der Nichtanalytizität von $\chi_0(\mathbf{q}, 0)$ bestimmt. Die Terminologie in der Literatur unterscheidet offensichtlich nicht streng zwischen diesen beiden Fällen - die Oszillationen werden als **Friedel-Oszillationen** bezeichnet (manchmal auch als Rudermann-Kittel-Oszillationen).

Die Diskussion der Friedeloszillationen basiert daher auf folgenden Schritten:

- explizite Berechnung der Lindhard-Funktion für $\omega = 0$. Referenzen: J. Lindhard (1954) für den $d = 3$ -Fall; F. Stern, Phys. Rev. Lett. **18**, 546 (1967) für den $d = 2$ -Fall, neuere Referenz und $d = 1$ -Fall: G. E. Simion and G. F. Giuliani, Phys. Rev. B **72**, 045127 (2005).
- Fourier-Rücktransformation von $\varepsilon_{l,\text{RPA}}(\mathbf{q}, 0)$ oder von $\chi_0(\mathbf{q}, 0)$ (wechselwirkungsfreier Fall) in den Ortsraum - dabei kann man entweder 'blind' Integraltafeln oder Numerik anwenden oder sich mit der Asymptotik von Fourierintegralen beschäftigen, z.B. Lehrbuch M. J. Lighthill zu Fouriertransformation (habe ich aber nicht nachgeprüft).
- Vergleich mit alternativen Zugängen, z.B. quantenmechanische Streutheorie, vgl. MARCH/JONES.

Ein den Friedel-Oszillationen ähnliches Phänomen sind die Oszillationen der lokalen Zustandsdichte in der Umgebung von Atomen auf Oberflächen, die mit Tunnel-Mikroskopen (scanning tunnel microscopes, STM) beobachtet werden. Spektakulär sind die Anfang der 90er Jahre bei IBM hergestellten 'Quanten-Pferche' (quantum corrals), z.B. Physics Today 46, 11 (1993).

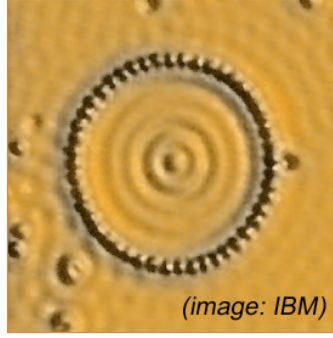


Fig. 5.1: ‘Quanten-Pferch’

5.4.4.1 Lindhard-Funktion in $d = 1$

Bei $T = 0$ müssen wir folgendes Integral berechnen ($\hbar = 2m = 1$);

$$\chi_0(q, 0) = -\frac{1}{2\pi} \int dk \frac{\theta(|k| - k_F) - \theta(|k + q| - k_F)}{k^2 - (k + q)^2} \quad (5.156)$$

$$= -\frac{1}{2\pi} \int dk \frac{\theta(|k - q/2| - k_F) - \theta(|k + q/2| - k_F)}{(k - q/2)^2 - (k + q/2)^2} \quad (5.157)$$

$$= \frac{1}{2\pi} \int dk \frac{\theta(|k - q/2| - k_F) - \theta(|k + q/2| - k_F)}{kq} \quad (5.158)$$

$$= \frac{1}{2\pi q} \left[\int_{\frac{q}{2} - k_F}^{\frac{q}{2} + k_F} \frac{1}{k} - (q \rightarrow -q) \right] \quad (5.159)$$

$$= \frac{1}{2\pi q} \left[\ln \left| \frac{q + 2k_F}{q - 2k_F} \right| - \ln \left| \frac{-q + 2k_F}{-q - 2k_F} \right| \right] \quad (5.160)$$

$$= \frac{1}{\pi q} \ln \left| \frac{q + 2k_F}{q - 2k_F} \right|. \quad (5.161)$$

Im Ortsraum folgt

$$\chi_0(r, \omega = 0) = \frac{1}{2\pi} \int dq e^{irq} \chi_0(q, 0) = \frac{1}{2\pi} \int dq e^{irq} \frac{1}{\pi q} \ln \left| \frac{q + 2k_F}{q - 2k_F} \right| \quad (5.162)$$

$$= \frac{1}{2\pi^2} \int dq \frac{\cos qr}{q} \ln \left| \frac{q + 2k_F}{q - 2k_F} \right| \quad (5.163)$$

$$= \frac{1}{2\pi^2} \int dx \frac{\cos 2k_F r x}{x} \ln \left| \frac{x + 1}{x - 1} \right| \quad (5.164)$$

$$= \frac{1}{2\pi^2} \int_0^\infty \frac{\cos 2k_F r x}{x} \ln \left(\frac{x + 1}{x - 1} \right)^2 \quad (5.165)$$

$$= -\frac{1}{\pi} \text{si}(2k_F r), \quad (5.166)$$

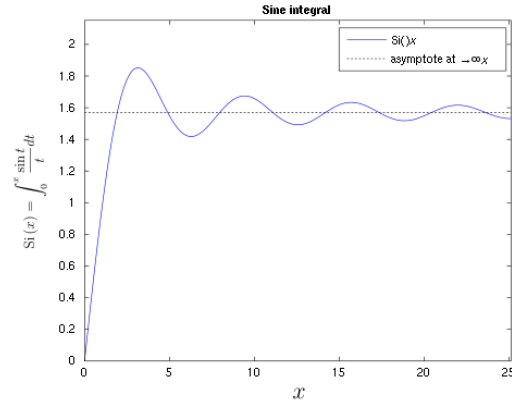


Fig. 5.2: Integralsinus

Hierbei wird das letzte Integral laut BRONSTEIN zum Integralsinus

$$\text{si}(x) \equiv \text{Si}(x) - \frac{\pi}{2}, \quad \text{Si}(x) = \int_0^x dt \frac{\sin t}{t} \quad (5.167)$$

5.4.4.2 Lindhard-Funktion in $d = 3$

Hier ergibt sich für $\omega = 0$ (vgl. ASHCROFT/MERMIN)

$$\chi_0(q, 0) = -\nu_1(E_F)F(x), \quad F(x) \equiv \left[\frac{1}{2} + \frac{1-x^2}{4x} \ln \left| \frac{1+x}{1-x} \right| \right], \quad x \equiv \frac{q}{2k_F} \quad (5.168)$$

AUFGABE: Beweise dieses Resultat durch explizites Ausrechnen der Lindhard-Funktion in $d = 3$. Hinweis: ersetze $\mathbf{k} \rightarrow -\mathbf{k} - \mathbf{q}$ in dem Teil der \mathbf{k} -Summe mit $f(\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}})$. Für die Dielektrizitäts-Funktion in RPA, Gl. (5.112), folgt damit

$$\varepsilon_{l,\text{RPA}}(\mathbf{q}, 0) = 1 + w(q)\chi_0(\mathbf{q}, 0) = 1 + \frac{\kappa_{\text{TF}}^2}{q^2} F\left(\frac{q}{2k_F}\right), \quad \kappa_{\text{TF}}^2 = 4\pi e^2 \nu_1(E_F) \quad (5.169)$$

mit dem Thomas-Fermi-Wellenvektor κ_{TF} . Die Funktion $F(x)$ beschreibt also gerade die Korrektur des Thomas-Fermi-Resultats der Abschirmung, die sich durch die quantenmechanische Rechnung mit der Lindhard-Funktion ergibt. Es gilt nämlich gerade $F(0) = 1$: *der $q \rightarrow 0$ -Grenzfall reproduziert das semiklassische Ergebnis für die Abschirmung*. In der statischen Abschirmung eines Potentials $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ führt dieses Resultat bei Temperatur $T = 0$ im effektiven Potential $V_{\text{eff}}(r)$ zu einem langreichweitigen Term der Form

$$V_{\text{eff}}(r) \sim \frac{\cos 2k_F r}{r^3}, \quad \text{Friedel-Oszillationen, } d = 3. \quad (5.170)$$

5.4.5 Dämpfung und Teilchen-Loch-Anregungen im Elektronengas

Die Dielektrizitäts-Funktion in RPA

$$\varepsilon_{l,\text{RPA}}(\mathbf{q}, \omega) = 1 + w(q)\chi_0(\mathbf{q}, \omega) \quad (5.171)$$

ist eine komplexwertige Funktion mit Realteil und Imaginärteil, was konventionell als

$$\Re \varepsilon_{l,\text{RPA}}(\mathbf{q}, \omega) = 1 + w(q) \chi'_0(\mathbf{q}, \omega), \quad \chi'_0(\mathbf{q}, \omega) \equiv \Re \chi_0(\mathbf{q}, \omega) \quad (5.172)$$

$$\Im \varepsilon_{l,\text{RPA}}(\mathbf{q}, \omega) = w(q) \chi''_0(\mathbf{q}, \omega), \quad \chi''_0(\mathbf{q}, \omega) \equiv \Im \chi_0(\mathbf{q}, \omega) \quad (5.173)$$

geschrieben wird. Der Imaginärteil der Dielektrizitäts-Funktion und damit der Imaginärteil $\chi''_0(\mathbf{q}, \omega)$ der Dichte-Responsefunktion bestimmt die Dämpfung einer durch das Elektronengas laufenden Anregung, z.B. die Dämpfung einer elektromagnetischen Welle.

Allgemein zeigt man in der Statistischen Mechanik, dass die mittlere, aus einem externen Störpotential der Form

$$V(\mathbf{r}, t) = \Re \left[V_{\mathbf{q}}(\omega) e^{i(\mathbf{q}\mathbf{r} - \omega t)} \right] \quad (5.174)$$

durch das System absorbierte Leistung P gegeben ist durch (JÄCKLE, PINES/NOZIERES)

$$P = \frac{1}{2} |V_{\mathbf{q}}(\omega)|^2 \omega \chi''_0(\mathbf{q}, \omega), \quad \text{mittlere absorbierte Leistung.} \quad (5.175)$$

Aus der Lindhard-Funktion ergibt sich durch Anwenden der Dirac-Identität $\frac{1}{x+i\delta} = \frac{1}{x} - i\pi\delta(x)$ die Form

$$\chi''_0(\mathbf{q}, \omega) = \frac{\pi}{L^d} \sum_{\mathbf{k}\sigma} [f(\varepsilon_{\mathbf{k}}) - f(\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}})] \delta(\omega + \varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}) \quad (5.176)$$

Die Delta-Funktion $\delta(\omega + \varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}})$ beschreibt dabei Energieerhaltung:

$$\omega + \varepsilon_{\mathbf{k}} = \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}, \quad (5.177)$$

d.h. ein Teilchen der Energie $\varepsilon_{\mathbf{k}}$ absorbiert ein Quant mit der Energie $\hbar\omega$ und mit dem Impuls \mathbf{q} , so dass es nachher die Energie $\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}$ und den Impuls $\mathbf{k} + \mathbf{q}$ hat. Wegen

$$\begin{aligned} [f(\varepsilon_{\mathbf{k}}) - f(\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}})] \delta(\omega + \varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}) &= f(\varepsilon_{\mathbf{k}}) [1 - f(\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}})] \delta(\omega + \varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}) \\ &- f(\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}) [1 - f(\varepsilon_{\mathbf{k}})] \delta(\omega + \varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}) \end{aligned} \quad (5.178)$$

interpretieren wir das als eine Energiebilanz zwischen zwei Prozessen (Absorption und Emission). Dabei treten jeweils die Fermifunktionen für den Anfangszustand und eins minus die Fermifunktion (Pauli-Prinzip!) für den Endzustand auf. Die so entstehenden Anregungen des Elektronengases nennt man *Teilchen-Loch-Anregungen*. Für festes ω gibt es dann ($d = 3$) jeweils ein Intervall $[q_{\min}, q_{\max}]$ mit möglichen Werten für $q = |\mathbf{q}|$ (SKIZZE). Wiederum verwende ich für dieses Vorlesungsskript eine Reihe von Textbüchern. Im Folgenden sind, wie im Skript selbst, meist nur die AUTORENNAMEN angegeben:

6. ELEKTRON-PHONON-WECHSELWIRKUNG

6.1 Das Deformationspotential

Das periodische, statische Potential $V_{\text{ion}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j)$ der N Ionen an den Orten \mathbf{R}_j im Festkörper führt über das Bloch-Theorem zu den Blochzuständen der Elektronen. Abweichungen von der Gitterperiodizität entstehen durch elastische Schwingungen der Ionen um ihre Ruhelagen \mathbf{R}_j^0 mit kleinen Auslenkungen \mathbf{u}_j ,

$$\mathbf{R}_j = \mathbf{R}_j^0 + \mathbf{u}_j. \quad (6.1)$$

In harmonischer Näherung führte das zum Hamiltonian der Phononen

$$H_{\text{phonon}} = \sum_{\mathbf{k} \in 1.BZ, s} \hbar \omega_s(\mathbf{k}) \left(a_{\mathbf{k},s}^\dagger a_{\mathbf{k},s} + \frac{1}{2} \right) \quad (6.2)$$

Hier wird über die \mathbf{k} -Vektoren der 1. Brillouin-Zone summiert, und s bezeichnet den Modenindex.

Die Wechselwirkung der Ionen mit den Elektronen wird durch das elektrostatische Potential

$$V_{\text{el-ion}}(\mathbf{r}) = -e \sum_{j=1}^N V_{\text{ion}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j^0 - \mathbf{u}_j) = V_{\text{el-ion}}^{(0)}(\mathbf{r}) + V_{\text{e-p}}(\mathbf{r}) + O(\mathbf{u}^2) \quad (6.3)$$

$$V_{\text{e-p}}(\mathbf{r}) \equiv e \sum_{j=1}^N \nabla_{\mathbf{r}} V_{\text{ion}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j^0) \mathbf{u}_j \quad (6.4)$$

beschrieben, das in erster Quantisierung auf ein Elektron wirkt. Hierbei haben wir eine Taylor-Entwicklung in den Auslenkungen vorgenommen, und $V_{\text{el-ion}}^{(0)}$ ist das statische Potential. Der Anteil der Elektron-Phonon-Wechselwirkung, der von der linearen Abweichung $V_{\text{e-p}}(\mathbf{r})$ des periodischen Potentials herrührt (und im Prinzip von höheren Termen $O(\mathbf{u}^2)$, die wieder vernachlässigt werden), wird als **Deformationspotential** bezeichnet.

Wir wollen die Wechselwirkung $V_{\text{e-p}}$ nun in zweiter Quantisierung schreiben. Zunächst drücken wir die Auslenkung des j -ten Ions mit Normalkoordinaten $\mathbf{u}_{\mathbf{k},s}$ aus,

$$\mathbf{u}_j = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k} \in 1.BZ, s} \mathbf{u}_{\mathbf{k}, s} e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_j^0} \quad (6.5)$$

$$\mathbf{u}_{\mathbf{k}, s} = \sqrt{\frac{\hbar}{2M\omega_s(\mathbf{k})}} \left(a_{\mathbf{k}, s} + a_{-\mathbf{k}, s}^\dagger \right) \boldsymbol{\epsilon}_s(\mathbf{k}) \quad (6.6)$$

mit dem Polarisationsvektor $\boldsymbol{\epsilon}_s(\mathbf{k})$, der die Schwingungsrichtung der Normalmode angibt und ein Eigenvektor der dynamischen Matrix $D(\mathbf{k})$ ist (vgl. Kapitel 2). Weiterhin ist N die Gesamtzahl der Ionen im Gitter und M ihre Masse.

AUFGABE: Überprüfen Sie die Form Gl. (6.5) noch einmal explizit, insbesondere das Auftreten von $-\mathbf{k}$ im Erzeuger $a_{-\mathbf{k}, s}^\dagger$ in $\mathbf{u}_{\mathbf{k}, s}$.

Wir Fourier-zerlegen das Ionenpotential,

$$V_{\text{ion}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{L^d} \sum_{\mathbf{k}} V_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}, \quad V_{\mathbf{k}} \equiv \int d\mathbf{r} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} V_{\text{ion}}(\mathbf{r}), \quad (6.7)$$

dessen \mathbf{k} -Vektoren für $L \rightarrow \infty$ beliebige Werte annehmen können (nicht auf die 1. BZ eingeschränkt). Um mit der Zerlegung der Phononenauslenkungen vergleichen zu können, schreiben wir (BRUUS/FLENSBERG)

$$\mathbf{k} = \mathbf{q} + \mathbf{G}, \quad \mathbf{k} \in \mathbb{R}^d, \quad \mathbf{q} \in 1.BZ, \quad \mathbf{G} \in \mathcal{R} \quad (6.8)$$

mit dem reziproken Gittervektor \mathbf{G} . Einsetzen ergibt

$$V_{e-p} = e \sum_{j=1}^N \frac{1}{L^d \sqrt{N}} \sum_{\mathbf{q}, \mathbf{k} \in 1.BZ, s} \sum_{\mathbf{G} \in \mathcal{R}} i(\mathbf{q} + \mathbf{G}) V_{\mathbf{q} + \mathbf{G}} e^{i(\mathbf{q} + \mathbf{G})(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j^0)} \mathbf{u}_{\mathbf{k}, s} e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_j^0} \quad (6.9)$$

Nun ist wegen $e^{-i\mathbf{G}\mathbf{R}_j^0} = 1$

$$\sum_{j=1}^N e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_j^0} e^{-i(\mathbf{q} + \mathbf{G})\mathbf{R}_j^0} = \sum_{j=1}^N e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_j^0} e^{-i\mathbf{q}\mathbf{R}_j^0} = N \delta_{\mathbf{k}, \mathbf{q}}, \quad \mathbf{k}, \mathbf{q} \in 1.BZ \quad (6.10)$$

Damit hat man

$$V_{e-p} = e \frac{\sqrt{N}}{L^d} \sum_{\mathbf{q}, s} \sum_{\mathbf{G} \in \mathcal{R}} i(\mathbf{q} + \mathbf{G}) V_{\mathbf{q} + \mathbf{G}} e^{i(\mathbf{q} + \mathbf{G})\mathbf{r}} \mathbf{u}_{\mathbf{q}, s} \quad (6.11)$$

$$= \frac{1}{L^d} \sum_{\mathbf{q} \in 1.BZ, s} \sum_{\mathbf{G} \in \mathcal{R}} g_{\mathbf{q}, \mathbf{G}, s} \left(a_{\mathbf{q}, s} + a_{-\mathbf{q}, s}^\dagger \right) e^{i(\mathbf{q} + \mathbf{G})\mathbf{r}} \quad (6.12)$$

$$g_{\mathbf{q}, \mathbf{G}, s} \equiv ie \sqrt{\frac{N\hbar}{2M\omega_s(\mathbf{q})}} (\mathbf{q} + \mathbf{G}) \boldsymbol{\epsilon}_s(\mathbf{q}) V_{\mathbf{q} + \mathbf{G}}. \quad (6.13)$$

6.1.1 V_{e-p} bezogen auf ebene Wellen

Das Matrixelement von V_{e-p} mit ebenen Wellen $\langle \mathbf{r} | \mathbf{k} \rangle$ liefert wegen

$$\langle \mathbf{k} | e^{i(\mathbf{q}+\mathbf{G})\mathbf{r}} | \mathbf{k}' \rangle = \delta_{\mathbf{k}, \mathbf{q}+\mathbf{G}+\mathbf{k}'} \quad (6.14)$$

in zweiter Quantisierung den **Hamiltonian der Elektron-Phonon-Wechselwirkung**

$$\mathcal{H}_{e-p} = \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'\sigma} \langle \mathbf{k} | V_{e-p} | \mathbf{k}' \rangle c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}'\sigma} \quad (6.15)$$

$$= \frac{1}{L^d} \sum_{\mathbf{q} \in 1.BZ,s} \sum_{\mathbf{G} \in \mathcal{R}} g_{\mathbf{q},\mathbf{G},s} \hat{\rho}_{el}(-\mathbf{q} - \mathbf{G}) \left(a_{\mathbf{q},s} + a_{-\mathbf{q},s}^\dagger \right) \quad (6.16)$$

mit dem Operator der Teilchenzahldichte $\hat{\rho}_{el}$ in zweiter Quantisierung

$$\hat{\rho}_{\mathbf{q}} \equiv \sum_{\mathbf{k}\sigma} c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}+\mathbf{q},\sigma}, \quad (6.17)$$

Gl. (5.146). Meistens vernachlässigt man die sogenannten **Umklapp-Prozesse**, die in der Summe den Termen mit $\mathbf{G} \neq 0$ entsprechen. Für isotrope Medien tragen dann wegen des Terms $\mathbf{q}\boldsymbol{\epsilon}_s(\mathbf{q})$ in der Kopplungskonstante $g_{\mathbf{q},\mathbf{G}=0,s}$ nur longitudinale Phononen zur Elektron-Phonon-Wechselwirkung bei. Der Hamiltonian

$$\mathcal{H}_{e-p} = \frac{1}{L^d} \sum_{\mathbf{q} \in 1.BZ,s} \sum_{\mathbf{k}\sigma} g_{\mathbf{q},s} \left(a_{\mathbf{q},s} + a_{-\mathbf{q},s}^\dagger \right) c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k},\sigma} \quad (6.18)$$

$$g_{\mathbf{q},s} = ie \sqrt{\frac{N\hbar}{2M\omega_s(\mathbf{q})}} q V_{\mathbf{q}} \quad (6.19)$$

hat dann Impulserhaltung (FEYNMAN-DIAGRAMM, SKIZZE). Diese Form wird meist in translations-invarianten Systemem (bulk) verwendet.

6.1.2 V_{e-p} bezogen auf eine beliebige Einteilchenbasis $|\alpha\rangle$

In diesem Fall muss das Matrixelement

$$\langle \alpha | e^{i(\mathbf{q}+\mathbf{G})\mathbf{r}} | \alpha' \rangle \quad (6.20)$$

aus den elektronischen Einteilchen-Wellenfunktionen $\langle \mathbf{r} | \alpha \rangle$ im Ortsraum berechnet werden. In zweiter Quantisierung hat man dann

$$\mathcal{H}_{e-p} = \sum_{\mathbf{q} \in 1.BZ,s} \sum_{\alpha\alpha'\sigma} M_{\mathbf{q},s}^{\alpha\alpha'} c_{\alpha\sigma}^\dagger c_{\alpha'\sigma} \left(a_{\mathbf{q},s} + a_{-\mathbf{q},s}^\dagger \right) \quad (6.21)$$

$$M_{\mathbf{q},s}^{\alpha\alpha'} \equiv \frac{1}{L^d} \sum_{\mathbf{G} \in \mathcal{R}} ie \sqrt{\frac{N\hbar}{2M\omega_s(\mathbf{q})}} (\mathbf{q} + \mathbf{G}) \boldsymbol{\epsilon}_s(\mathbf{q}) V_{\mathbf{q}+\mathbf{G}} \langle \alpha | e^{i(\mathbf{q}+\mathbf{G})\mathbf{r}} | \alpha' \rangle \quad (6.22)$$

Diese Form ist z.B. wichtig zur Beschreibung der Elektron-Phonon-Wechselwirkung, wo die Bewegung der Elektronen räumlich eingeschränkt ist und die $|\alpha\rangle$ keine einfachen d -dimensionalen ebenen Wellen sind. Ein Beispiel sind Quantenpunkte ('künstliche Atome').

6.1.3 Anwendung: spontane Emission von Phononen

Wir betrachten ein einzelnes Elektron im Zustand $|a\rangle$ mit der Einteilchenenergie ε_a und berechnen die Übergangsrate $\Gamma_{a \rightarrow b}(\mathbf{q})$ für den Übergang des Elektrons vom Zustand $|a\rangle$ in einen anderen Zustand $|b\rangle$ mit der Einteilchenenergie ε_b unter Emission eines Phonons mit Wellenvektor \mathbf{q} , Frequenz $\omega_{\mathbf{q},s}$ und Modenindex s . Diese Rate ist durch **Fermi's Goldene Regel** gegeben;

$$\begin{aligned}\Gamma_{a \rightarrow b}(\mathbf{q}) &= 2\pi |\langle i, a | \mathcal{H}_{e-p} | f, b \rangle|^2 \delta(E_i + \varepsilon_a - E_f - \varepsilon_b) \\ &= 2\pi |\langle i | \mathcal{H}_{e-p} | f \rangle|^2 \delta(\varepsilon_a - \varepsilon_b - \omega_{\mathbf{q},s}),\end{aligned}\quad (6.23)$$

wobei i der Anfangszustand des Phonon-Systems mit Energie E_i und f der Endzustand des Phonon-Systems mit Energie E_f ist. Für das Matrixelement $\langle i, a | \mathcal{H}_{e-p} | f, b \rangle$ mit dem Elektron-Phonon-Hamiltonian \mathcal{H}_{e-p} , Gl. (6.21), brauchen wir

$$\langle a | c_{\alpha\sigma}^\dagger c_{\alpha'\sigma} | b \rangle = \delta_{a\alpha} \delta_{b\alpha'} \quad (6.24)$$

(der Spin ändert sich nicht und die Summe über σ enthält nur einen Term), damit bleibt

$$\Gamma_{a \rightarrow b}(\mathbf{q}) = 2\pi \left| \sum_{\mathbf{q}' \in 1.BZ, s'} M_{\mathbf{q}', s'}^{ab} \langle i | \left(a_{\mathbf{q}', s'} + a_{-\mathbf{q}', s'}^\dagger \right) | f \rangle \right|^2 \delta(\varepsilon_a - \varepsilon_b - \omega_{\mathbf{q},s}) \quad (6.25)$$

Da der Phonon-Endzustand $|f\rangle$ ein Phonon mit Wellenvektor \mathbf{q} (Mode s) mehr als der Phonon-Anfangszustand $|i\rangle$ enthält, gilt

$$\langle i | \left(a_{\mathbf{q}', s'} + a_{-\mathbf{q}', s'}^\dagger \right) | f \rangle = \delta_{ss'} \delta_{\mathbf{q}\mathbf{q}'} \sqrt{n_{\mathbf{q},s} + 1}, \quad (6.26)$$

denn $\langle \dots n_{\mathbf{q},s} | a_{\mathbf{q},s} | \dots n_{\mathbf{q},s} + 1 \dots \rangle = \sqrt{n_{\mathbf{q},s} + 1}$, wobei $n_{\mathbf{q},s}$ die Besetzungszahl der Mode \mathbf{q}, s im Phonon-Anfangszustand $|i\rangle$ angibt. Es folgt also

$$\Gamma_{a \rightarrow b}(\mathbf{q}) = 2\pi |M_{\mathbf{q},s}^{ab}|^2 (n_{\mathbf{q},s} + 1) \delta(\varepsilon_a - \varepsilon_b - \omega_{\mathbf{q},s}). \quad (6.27)$$

Die Rate ist proportional zu $n_{\mathbf{q},s} + 1$, den vom Faktor $n_{\mathbf{q},s}$ herrührenden Anteil bezeichnet man als **stimulierte Emission**, den von der 1 herrührenden Anteil als **spontane Emission**.

6.1.4 Akustische und optische Phononen

In seiner allgemeinen Form Gl. (6.21),

$$\mathcal{H}_{e-p} = \sum_{\mathbf{q} \in 1.BZ, s} \sum_{\alpha\alpha'\sigma} M_{\mathbf{q},s}^{\alpha\alpha'} c_{\alpha\sigma}^\dagger c_{\alpha'\sigma} (a_{\mathbf{q},s} + a_{-\mathbf{q},s}^\dagger) \quad (6.28)$$

tragen alle Zweige der akustischen und optischen Phononen zur Elektron-Phonon-Wechselwirkung bei. Allerdings erkennt man bereits aus Gl. (6.27), dass bei kleinen Energieüberträgen die *akustischen* Phononen ($\omega_{\mathbf{q},s} \rightarrow 0$ für $q \rightarrow 0$) wichtiger als die optischen Phononen ($\omega_{\mathbf{q},s} \rightarrow \omega_s > 0$ für $q \rightarrow 0$) sind.

6.1.5 Ebene Wellen, ‘Überschall-Knall’

Bei Zuständen $|a = \mathbf{k}\rangle$, $|b = \mathbf{k}'\rangle$ haben wir ohne Umklappprozesse

$$M_{\mathbf{q},s}^{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \equiv \frac{1}{L^d} i e \sqrt{\frac{N\hbar}{2M\omega_s(\mathbf{q})}} q V_{\mathbf{q}}(\mathbf{k}|e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}}|\mathbf{k}') \propto \delta_{\mathbf{k}',\mathbf{k}-\mathbf{q}} \quad (6.29)$$

(Impulserhaltung bei gleicher Dimension des Elektronen- und Phononensystems), sowie Energieerhaltung

$$\frac{k^2}{2m} = \frac{(\mathbf{k} - \mathbf{q})^2}{2m} + \omega_{\mathbf{q}} \quad (6.30)$$

was für $\omega_{\mathbf{q}} = c_s q$ (Debye-Modell) auf die Bedingung

$$c_s q = \frac{1}{2m} (-q^2 + 2\mathbf{k}\mathbf{q}) \rightsquigarrow c_s = \frac{k}{m} \cos\theta - \frac{q}{2m} < \frac{k}{m} \quad (6.31)$$

führt, wobei θ der Winkel zwischen \mathbf{k} und \mathbf{q} ist. Die Geschwindigkeit $\hbar k/m$ des Elektrons muss also mindestens so groß wie die Schallgeschwindigkeit sein, damit spontane Emission stattfinden kann - eine Bedingung, die auch bei der Tscherenkow-Strahlung auftritt (KITTEL, QUANTUM THEORY OF SOLIDS).

6.2 Weitere Elektron-Phonon-Kopplungen

6.2.1 Piezoelektrische Wechselwirkung

(MAHAN) Diese spielt in III-V-Halbleitern wie GaAs eine grosse Rolle bei tiefen Temperaturen (kleinen Energieüberträgen), sowie in stark piezoelektrischen Materialien wie den II-VI-Halbleitern CdS oder ZnO. Phononen erzeugen dann im Kristall elektrische Felder, deren räumliche Komponenten E_k durch

$$E_k = \sum_{ij} M_{ijk} \varepsilon_{ij}, \quad \varepsilon_{ij} \equiv \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial r_j} + \frac{\partial u_j}{\partial r_i} \right) \quad (6.32)$$

mit dem Verzerrungstensor ε_{ij} (Kapitel 3) und Konstanten M_{ijk} bestimmt wird. Das Verschiebungsfeld \mathbf{u} im Verzerrungstensor läßt sich wieder über Normalmoden quantisieren,

$$\mathbf{u}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k} \in 1.BZ, s} \sqrt{\frac{\hbar}{2MN\omega_s(\mathbf{q})}} \left(a_{\mathbf{q}s} + a_{-\mathbf{q}s}^\dagger \right) \boldsymbol{\epsilon}_s(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}}, \quad (6.33)$$

und man erhält ¹

$$\varepsilon_{ij}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} i \sum_{\mathbf{q}s} \sqrt{\frac{\hbar}{2MN\omega_s(\mathbf{q})}} (\epsilon_i q_j + \epsilon_j q_i) \left(a_{\mathbf{q}s} + a_{-\mathbf{q}s}^\dagger \right) e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} \quad (6.34)$$

mit den Komponenten ϵ_i des Polarisationsvektors $\boldsymbol{\epsilon}(\mathbf{q})$ der Normalmode zum Wellenvektor \mathbf{q} . Das elektrische Feld E_k hat ein Potential $\phi(\mathbf{r})$ ($d = 3$ Dimensionen)

$$E_k = -\partial_k \phi(\mathbf{r}) = -\frac{1}{L^3} \sum_{\mathbf{q}} i q_k \tilde{\phi}(\mathbf{q}) e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} \quad (6.35)$$

$$= \sum_{ij} M_{ijk} \frac{1}{2} i \sum_{\mathbf{q}s} \sqrt{\frac{\hbar}{2MN\omega_s(\mathbf{q})}} (\epsilon_i q_j + \epsilon_j q_i) \left(a_{\mathbf{q}s} + a_{-\mathbf{q}s}^\dagger \right) e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} \quad (6.36)$$

Vergleich beider Seiten ergibt die Form des piezoelektrischen Potentials $\phi(\mathbf{r})$,

$$\phi(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{q}s} \sqrt{\frac{\hbar}{2MN\omega_s(\mathbf{q})}} M_s(\hat{q}) \left(a_{\mathbf{q}s} + a_{-\mathbf{q}s}^\dagger \right) e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} \quad (6.37)$$

mit einem Ausdruck für das Kopplungsmatrixelement $M_s(\hat{q})$, das nicht von der Größe von q , wohl aber von seiner Ausrichtung relativ zur Polarisation $\boldsymbol{\epsilon}$ des Phonons abhängig ist. Im Gegensatz dazu ist das Matrixelement $\frac{1}{L^d} g_{\mathbf{q},s}$ zum Deformationspotential, Gl. (6.18), ohne Umklappprozesse von der Form

$$g_{\mathbf{q},s} = ie \sqrt{\frac{N\hbar}{2M\omega_s(\mathbf{q})}} q V_{\mathbf{q}}, \quad s \text{ nur longitudinal} \quad (6.38)$$

und ist im einfachsten Fall mit $eV_{\mathbf{q}} = D = \text{konst}$ (Deformationspotential-Konstante) eine Potenz von q höher als $M_s(\hat{q})$ im piezoelektrischen Potential. Als Konsequenz unterscheiden sich dann z.B. die Streuraten für Deformationspotential- und piezoelektrische Kopplung in ihrer Temperaturabhängigkeit (AUFGABE). Ein weiterer Unterschied ist der Faktor i in $g_{\mathbf{q},s}$, der in $M_s(\hat{q})$ nicht auftritt: das eine Matrixelement ist im einfachsten Fall rein reell, das andere rein imaginär.

¹ Beachte, dass MAHAN einen Faktor i vor die Zerlegung von \mathbf{u}_j , Gl. (6.5), nach Normalmoden definiert, Gl. (1.85) in der dritten Auflage seines Lehrbuchs. Der Unterschied liegt in der Definition des Polarisationsvektors $\boldsymbol{\epsilon}_s(\mathbf{k})$.

6.2.2 Fröhlich-Parameter, Ionenkristalle

Der einfachste Fall ist hier der von zwei entgegengesetzt geladenen Ionen pro Elementarzelle des Bravais-Gitters (polare Festkörper, vgl. MADELUNG). Ein Beispiel ist Kochsalz (NaCl). Die optischen Phononen induzieren dann eine starke lokale Polarisierung, die mit den Elektronen wechselwirkt. Diese Wechselwirkung führt dann zum Begriff des **Polarons**, das die Polarisations-‘Wolke’ um das Elektron bei seiner Bewegung durch den polaren Kristall beschreibt. Die Wechselwirkungsstärke der Elektron-Phonon-Kopplung wird dabei durch einen dimensionslosen **Fröhlich-Parameter** α beschrieben (s. Lehrbücher).

Historisch hat das Polaron eine große Rolle im Vorfeld der Supraleitung sowie in der Theorie der Fermion-Boson-Wechselwirkung in nicht-relativistischen Systemen gespielt. Eine wichtige Arbeit war hierbei die von R. Feynman zur Bestimmung der Grundzustandsenergie des Polarons mit Hilfe von Pfadintegral-Methoden (1954, vgl. das Lehrbuch von FEYNMAN ‘Statistical Mechanics’, das sehr empfehlenswert ist).

6.3 Dekohärenz durch Elektron-Phonon-Wechselwirkung

Eine wichtigste Konsequenz der Elektron-Phonon-Wechselwirkung ist der dynamische Zerfall elektronischer Überlagerungszustände. Dieser Effekt ist insbesondere für die Quanteninformationsverarbeitung von Bedeutung: inelastische Prozesse zerstören quantenmechanische Kohärenz.

Solche Phänomene werden im Rahmen von *System-Bad-Theorien* beschrieben: das System bezieht sich im obigen Fall dann auf die elektronischen, das Bad auf die phononischen Freiheitsgrade. Je nach physikalischer Situation kann es aber auch umgekehrt sein bzw. andere Systeme und Bäder vorkommen. Ausgangspunkt ist stets ein **System-Bad-Hamiltonian**

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_S + \mathcal{H}_B + \mathcal{H}_{SB}. \quad (6.39)$$

6.3.1 Spin-Boson-Modell

Das einfachste elektronische System ist ein **Zweiniveau-System**, für das der Systemhamiltonian

$$\mathcal{H}_S = \mathbf{h}\boldsymbol{\sigma} \quad (6.40)$$

mit dem Vektor der Pauli-Matrizen $\boldsymbol{\sigma}$ und einem konstantem Vektor $\mathbf{h} \in \mathbb{R}^3$ lautet. Konkret wählt man meist

$$\mathcal{H}_S = \frac{\omega_0}{2}\sigma_z + T_c\sigma_x \quad (6.41)$$

$$\mathcal{H}_{SB} = \sum_{\alpha} g_{\alpha}\sigma_z x_{\alpha}, \quad \mathcal{H}_B = \sum_{\alpha} \left(\frac{p_{\alpha}^2}{2m_{\alpha}} + \frac{1}{2}m_{\alpha}\omega_{\alpha}^2 x_{\alpha}^2 \right), \quad (6.42)$$

wobei die Summe über $N \gg 1$ verschiedene harmonische Oszillatormoden α läuft. Im Fall des oben diskutierten Deformationspotentials mit Phononen im Bravais-Gitter entspricht dem Index α dann der (Multi)Index \mathbf{q}, s (Phononen-Impuls und Zweigindex). Für ein elektronisches System mit zwei orbitalen und zwei Spin-Zuständen lautet die Elektron-Phonon-Wechselwirkung Gl. (6.21) dann z.B.

$$\mathcal{H}_{SB} = \sum_{\mathbf{q} \in 1.BZ, s} \sum_{\alpha \alpha' = 1}^2 \sum_{\sigma} M_{\mathbf{q}, s}^{\alpha \alpha'} c_{\alpha \sigma}^{\dagger} c_{\alpha' \sigma} (a_{\mathbf{q}, s} + a_{-\mathbf{q}, s}^{\dagger}) \quad (6.43)$$

Betrachtet man spin-polarisierte Elektronen, die z.B. im starken Magnetfeld nur einen Spinrichtung haben, so kann man den Spinindex weglassen. Im Hilbertraum der zwei Orbital-Zustände $\alpha = 1, 2$ wird dann ein **Pseudo-Spin** durch

$$\sigma_z \equiv c_1^{\dagger} c_1 - c_2^{\dagger} c_2 = \hat{n}_1 - \hat{n}_2 \quad (6.44)$$

definiert. Die Form von \mathcal{H}_{SB} beschreibt dann eine spezielle Ankopplung nur an die Besetzungszahldifferenz $\hat{n}_1 - \hat{n}_2$. Je nach physikalischer Situation ist das mal mehr und mal weniger realistisch.

Das Spin-Boson-Modell Gl. (6.41) ist die Minimalversion eines Modells mit nicht-trivialer Elektron-Phonon-Wechselwirkung. Es ist bis auf weniger Spezialfälle nicht exakt lösbar und gehört seit etwa den 80er Jahren zum Standard-Repertoire der theoretischen Festkörperphysik, insbesondere für die quantenmechanische Beschreibung von Reibung, Dissipation, Dekohärenz und die Modellierung des Messprozesses (weiterführende Literatur: WEISS).

6.4 Dekohärenz-Modell

Das Dekohärenz-Modell ist ein exakt lösbarer Spezialfall des Spin-Boson-Modells Gl. (6.41), nämlich der Fall verschwindender Tunnel-Amplitude $T_c = 0$. Der Hamiltonian lautet also

$$\mathcal{H} = \frac{\omega_0}{2} \sigma_z + \sum_{\alpha} g_{\alpha} \sigma_z x_{\alpha} + \sum_{\alpha} \left(\frac{p_{\alpha}^2}{2m_{\alpha}} + \frac{1}{2} m_{\alpha} \omega_{\alpha}^2 x_{\alpha}^2 \right). \quad (6.45)$$

Wegen

$$[\sigma_z, \mathcal{H}] = 0 \quad (6.46)$$

ist σ_z eine Konstante der Bewegung. Man kann das Modell also auffassen als eine QND-Messung von σ_z durch das Oszillator-Bad (QM 1 SKRIPT bzw. Anhang). Die Messung des Pseudo-Spins in x -Richtung σ_x ist dann nicht QND: eine anfängliche Superposition aus σ_z -Eigenvektoren zerfällt im Laufe der Zeit:

6.4.1 Fall $N = 1$ Phononen-Mode

Für den Fall nur einer Mode α hatten wir dieses Modell in der QUANTENMECHANIK I bereits bei der Beschreibung des Messprozesses kennengelernt (s. Anhang zu diesem Kapitel), wir schreiben

$$\mathcal{H} = \frac{\omega_0}{2}\sigma_z + g\sigma_z x + \frac{p^2}{2M} + \frac{1}{2}M\Omega^2 x^2. \quad (6.47)$$

Im Folgenden schreiben wir stets ‘Spin’, auch wenn es sich bei den elektronischen Freiheitsgraden um einen Pseudospin handelt.

Wir betrachten eine lineare Superposition

$$|\Psi_0\rangle \equiv \alpha|\uparrow\rangle + \beta|\downarrow\rangle \quad (6.48)$$

mit Normierung $|\alpha|^2 + |\beta|^2 = 1$ als reinen Anfangszustand des Spins zur Zeit $t = 0$ mit Dichtematrix

$$|\Psi_0\rangle\langle\Psi_0| = |\alpha|^2|\uparrow\rangle\langle\uparrow| + |\beta|^2|\downarrow\rangle\langle\downarrow| + \alpha\beta^*|\uparrow\rangle\langle\downarrow| + \alpha^*\beta|\downarrow\rangle\langle\uparrow| \quad (6.49)$$

Für die Zeitentwicklung gilt wegen $\sigma_z|\uparrow\rangle = |\uparrow\rangle$, $\sigma_z|\downarrow\rangle = |\downarrow\rangle$

$$e^{-i\mathcal{H}t}|\uparrow\rangle = e^{-i\frac{\omega_0}{2}t}e^{-iH_g t}|\uparrow\rangle, \quad e^{-i\mathcal{H}t}|\downarrow\rangle = e^{i\frac{\omega_0}{2}t}e^{-iH_{-g}t}|\downarrow\rangle \quad (6.50)$$

$$H_g \equiv \frac{p^2}{2M} + \frac{1}{2}M\Omega^2 x^2 + gx, \quad (6.51)$$

Der Anfangszustand des Oszillators sei ein thermischer Gleichgewichts-Zustand ρ_{eq} zur Temperatur $\beta^{-1} = T$ (Wärmebad, kanonisches Ensemble). Der Anfangszustand des Gesamtsystems ist dann

$$\rho(t=0) = \rho_{\text{eq}}|\Psi_0\rangle\langle\Psi_0|, \quad (6.52)$$

dessen Zeitentwicklung

$$\rho(t) = e^{-i\mathcal{H}t}\rho(t=0)e^{i\mathcal{H}t} \quad (6.53)$$

hat dann die vier Anteile von den vier Termen in $|\Psi_0\rangle\langle\Psi_0|$: Es gilt

$$\begin{aligned} e^{-i\mathcal{H}t}|\uparrow\rangle\rho_{\text{eq}}\langle\uparrow|e^{i\mathcal{H}t} &= e^{-i\frac{\omega_0}{2}t}|\uparrow\rangle e^{-iH_g t}\rho_{\text{eq}}e^{iH_g t}e^{i\frac{\omega_0}{2}t}\langle\uparrow| \\ &= |\uparrow\rangle e^{-iH_g t}\rho_{\text{eq}}e^{iH_g t}\langle\uparrow| \end{aligned} \quad (6.54)$$

$$\begin{aligned} e^{-i\mathcal{H}t}|\downarrow\rangle\rho_{\text{eq}}\langle\downarrow|e^{i\mathcal{H}t} &= e^{i\frac{\omega_0}{2}t}|\downarrow\rangle e^{-iH_{-g}t}\rho_{\text{eq}}e^{iH_{-g}t}e^{i\frac{\omega_0}{2}t}\langle\downarrow| \\ &= |\downarrow\rangle e^{-iH_{-g}t}\rho_{\text{eq}}e^{iH_{-g}t}\langle\downarrow| \end{aligned} \quad (6.55)$$

und entsprechend für die zwei anderen Terme. Wir erhalten die **reduzierte Dichtematrix** $\rho_S(t)$ des (Pseudo-)Spins, indem wir die Spur über die Oszillatorfreiheitsgrade nehmen. Das ergibt

$$\rho_S(t) = |\alpha|^2|\uparrow\rangle\langle\uparrow| \text{Tr} (e^{-iH_g t}\rho_{\text{eq}}e^{iH_g t}) + \alpha^*\beta|\downarrow\rangle\langle\uparrow| e^{i\omega_0 t} \text{Tr} (e^{-iH_{-g}t}\rho_{\text{eq}}e^{iH_g t}) + \dots \quad (6.56)$$

Die Spur für den ersten Term ergibt einfach eins,

$$\mathrm{Tr} \left(e^{-iH_g t} \rho_{\mathrm{eq}} e^{iH_g t} \right) = \mathrm{Tr} \left(\rho_{\mathrm{eq}} e^{iH_g t} e^{-iH_g t} \right) = 1 \quad (6.57)$$

wegen der zyklischen Invarianz der Spur. Das Gleiche gilt für den $|\downarrow\rangle\langle\downarrow|$ -Term, jedoch nicht für die *Außerdiagonal-Elemente*, wo die Spur

$$\mathrm{Tr} \left(e^{-iH_{-g} t} \rho_{\mathrm{eq}} e^{iH_g t} \right) = \mathrm{Tr} \left(\rho_{\mathrm{eq}} e^{iH_g t} e^{-iH_{-g} t} \right) \equiv \mathcal{F}_g(t) \quad (6.58)$$

von eins verschieden ist: die beiden Propagatoren für die Vorwärtszeitentwicklung $e^{-iH_{-g} t}$ und Rückwärtszeitentwicklung $e^{-iH_g t}$ sind nicht komplex konjugiert zueinander wegen des Vorzeichenunterschieds $-g$ und g . Die reduzierte Dichtematrix des Spins hat also die Form

$$\rho_S(t) = \begin{pmatrix} |\alpha|^2 & \alpha\beta^* e^{-i\omega_0 t} \mathcal{F}_g^*(t) \\ \alpha^* \beta e^{i\omega_0 t} \mathcal{F}_g(t) & |\beta|^2 \end{pmatrix}. \quad (6.59)$$

Der Faktor

$$\mathcal{F}_g(t) \equiv \mathrm{Tr} \left(\rho_{\mathrm{eq}} e^{iH_g t} e^{-iH_{-g} t} \right), \quad \text{Influenzfunktional} \quad (6.60)$$

beschreibt den Einfluß² der phononischen Umgebung auf die Kohärenzeigenschaften des Systems, hier ausgedrückt durch die Außerdiagonalelemente der Dichtematrix $\rho_S(t)$.

6.4.2 Berechnung des Influenzfunktionals (Fall $N = 1$ Phononen-Mode)

Für den Hamiltonian

$$H_g \equiv \frac{p^2}{2M} + \frac{1}{2} M \Omega^2 x^2 + gx, \quad (6.61)$$

hat man den Zeitentwicklungsoperator $U_g(t)$ als Lösung der Schrödingergleichung

$$i \frac{\partial}{\partial t} U_g(t) = H_g U_g(t), \quad U_g(0) = 1 \rightsquigarrow U_g(t) = e^{-iH_g t} \quad (6.62)$$

Wir bestimmen $U_g(t)$, wir das Wechselwirkungsbild benutzen,

$$\begin{aligned} H_g &= H_0 + gx \equiv H_0 + V \\ U_g(t) &= e^{-iH_0 t} \tilde{U}_g(t), \quad i \partial_t \tilde{U}_g(t) = \tilde{V}(t) \tilde{U}_g(t) \\ \tilde{V}(t) &= e^{iH_0 t} V(t) e^{-iH_0 t} = g \left(\hat{x} \cos \Omega t + \frac{\hat{p}}{M\Omega} \sin \Omega t \right). \end{aligned} \quad (6.63)$$

Wir bestimmen $\tilde{U}_g(t)$ durch den Ansatz

$$\tilde{U}_g(t) = e^{-iA_g(t)} e^{-iB_g(t)\hat{x}} e^{-iC_g(t)\hat{p}} \quad (6.64)$$

² Das 'Funktional' ist hier nur einer Funktion des Parameters g , in komplexeren Fällen kann g zeitabhängig werden. Dieser Fall spielt eine Rolle in der Influenz-Funktionaltheorie von Feynman und Vernon (60er Jahre), die das obiger Beispiel auf allgemeinere Systeme verallgemeinert.

mit zu bestimmenden Funktionen $A_g(t)$ etc. Das ist eine Zerlegung nach den Erzeugenden $1, \hat{x}, \hat{p}$, die die Algebra des harmonischen Oszillators aufspannen, um den es hier ja geht. Wir erhalten durch Differentiation

$$\begin{aligned}
i \frac{\partial}{\partial t} \tilde{U}_g(t) &= \dot{A}_g(t) \tilde{U}_g(t) + \hat{x} \dot{B}_g(t) \tilde{U}_g(t) + \dot{C}_g(t) e^{-iA_g(t)} \underline{e^{-iB_g(t)\hat{x}} \hat{p} e^{-iC_g(t)\hat{p}}} \\
&= \dot{A}_g(t) \tilde{U}_g(t) + \hat{x} \dot{B}_g(t) \tilde{U}_g(t) + \dot{C}_g(t) e^{-iA_g(t)} \left(\hat{p} e^{-iB_g(t)\hat{x}} + \left[e^{-iB_g(t)\hat{x}}, \hat{p} \right] \right) e^{-iC_g(t)\hat{p}} \\
&= \text{benutze } [e^{-i\alpha x}, p] = i\partial_x e^{-i\alpha x} = \alpha e^{-i\alpha x} \\
&= \left(\dot{A}_g(t) + \hat{x} \dot{B}_g(t) + \hat{p} \dot{C}_g(t) + B_g(t) \dot{C}_g(t) \right) \tilde{U}_g(t) \equiv \tilde{V}(t) \tilde{U}_g(t). \tag{6.65}
\end{aligned}$$

Vergleich mit dem Ausdruck für $\tilde{V}(t)$ gibt

$$\begin{aligned}
B_g(t) &= \int_0^t dt' g \cos \Omega t' = \frac{g}{\Omega} \sin \Omega t, \quad C_g(t) = \frac{1}{M\Omega} \int_0^t dt' g \sin \Omega t' = \frac{g}{M\Omega^2} (1 - \cos \omega t) \\
A_g(t) &= -\frac{1}{M\Omega} \int_0^t dt' \int_0^{t'} ds g \cos \Omega s \sin \Omega t' = -\frac{g^2}{M\Omega^3} \int_0^t dt' \sin^2 \Omega t'. \tag{6.66}
\end{aligned}$$

Für das Influenzfunktional Gl. (6.60), $\mathcal{F}_g(t) \equiv \text{Tr}(\rho_{\text{eq}} e^{iH_g t} e^{-iH-gt})$, benötigen wir das Produkt

$$\begin{aligned}
U_g^\dagger(t) U_{-g}(t) &= \tilde{U}_g^\dagger(t) \tilde{U}_{-g}(t) = e^{iC_g(t)\hat{p}} e^{iB_g(t)\hat{x}} e^{iA_g(t)} e^{-iA_{-g}(t)} e^{-iB_{-g}(t)\hat{x}} e^{-iC_{-g}(t)\hat{p}} \\
&= e^{iC_g(t)\hat{p}} e^{iB_g(t)\hat{x}} e^{-iB_{-g}(t)\hat{x}} e^{-iC_{-g}(t)\hat{p}} \\
&= e^{iC_g(t)\hat{p}} e^{2iB_g(t)\hat{x}} e^{iC_g(t)\hat{p}}. \tag{6.67}
\end{aligned}$$

Wir schreiben jetzt

$$\hat{x} = \sqrt{\frac{1}{2M\Omega}} (a + a^\dagger), \quad \hat{p} = i\sqrt{\frac{M\Omega}{2}} (a^\dagger - a). \tag{6.68}$$

mit Erzeugern und Vernichtern und führen die von den kohärenten Zuständen bekannten Operatoren

$$D(\alpha) \equiv e^{\alpha a^\dagger - \alpha^* a}, \quad \alpha \in \mathbb{C}, \quad \text{unitäre Verschiebungsoperatoren} \tag{6.69}$$

$$D(\alpha) D(\beta) = D(\alpha + \beta) e^{i\Im(\alpha\beta^*)} \tag{6.70}$$

$$\langle D(\alpha) \rangle_{\text{eq}} = e^{-\frac{1}{2}|\alpha|^2 \coth(\frac{\beta\Omega}{2})} \tag{6.71}$$

ein (AUFGABE: Eigenschaften von $D(\alpha)$). Damit folgt

$$iC_g(t)\hat{p} = -C_g(t) \sqrt{\frac{M\Omega}{2}} (a^\dagger - a) \rightsquigarrow e^{iC_g(t)\hat{p}} = D\left(-C_g(t) \sqrt{\frac{M\Omega}{2}}\right) \tag{6.72}$$

$$2iB_g(t)\hat{x} = 2iB_g(t) \sqrt{\frac{1}{2M\Omega}} (a + a^\dagger) \rightsquigarrow e^{2iB_g(t)\hat{x}} = D\left(2iB_g(t) \sqrt{\frac{1}{2M\Omega}}\right). \tag{6.73}$$

Wir können nun alles zusammenfassen als

$$U_g^\dagger(t)U_{-g}(t) = e^{iC_g(t)\hat{p}} e^{2iB_g(t)\hat{x}} e^{iC_g(t)\hat{p}} \quad (6.74)$$

$$= D\left(-C\sqrt{\frac{M\Omega}{2}}\right) D\left(2iB\sqrt{\frac{1}{2M\Omega}}\right) D\left(-C\sqrt{\frac{M\Omega}{2}}\right) \quad (6.75)$$

$$= D\left(-C\sqrt{\frac{M\Omega}{2}} + 2iB\sqrt{\frac{1}{2M\Omega}}\right) e^{iCB} D\left(-C\sqrt{\frac{M\Omega}{2}}\right) \quad (6.76)$$

$$= D\left(-2C\sqrt{\frac{M\Omega}{2}} + 2iB\sqrt{\frac{1}{2M\Omega}}\right) e^{iCB} e^{-iCB} \quad (6.77)$$

$$= D\left(-2C\sqrt{\frac{M\Omega}{2}} + 2iB\sqrt{\frac{1}{2M\Omega}}\right), \quad (6.78)$$

mit den expliziten Ausdrücken

$$\begin{aligned} -2C\sqrt{\frac{M\Omega}{2}} + 2iB\sqrt{\frac{1}{2M\Omega}} &= -2g\sqrt{\frac{M\Omega}{2}} \frac{1}{M\Omega^2} (1 - \cos\Omega t) + 2ig\sqrt{\frac{1}{2M\Omega^3}} \sin\Omega t \\ &= -g\sqrt{\frac{2}{M\Omega^3}} (1 - e^{i\Omega t}). \end{aligned} \quad (6.79)$$

Daraus ergibt sich das Endresultat

$$\mathcal{F}_g(t) \equiv \langle U_g^\dagger(t)U_{-g}(t) \rangle_{\text{eq}} = \exp\left(-\frac{g^2}{M\Omega^3} |1 - e^{i\Omega t}|^2 \coth\left(\frac{\beta\Omega}{2}\right)\right). \quad (6.80)$$

6.4.3 $N > 1$ Phonon-Moden

Dieser Fall ist jetzt nicht schwieriger als der für $N = 1$, weil die Phononen-Operatoren zu verschiedenen Normalmoden α miteinander vertauschen. Man spricht deshalb häufig vom **‘independent boson model’**. Für den Hamiltonian Gl. (6.45) des Dekohärenz-Modells ist alles nun wie vorher, das Influenzfunktional ist gegeben durch

$$\mathcal{F}_g(t) \equiv \text{Tr}(\rho_{\text{eq}} e^{iH_g t} e^{-iH_{-g} t}), \quad H_g \equiv \sum_{\alpha} g_{\alpha} x_{\alpha} + \sum_{\alpha} \left(\frac{p_{\alpha}^2}{2m_{\alpha}} + \frac{1}{2} m_{\alpha} \omega_{\alpha}^2 x_{\alpha}^2 \right). \quad (6.81)$$

Die Beiträge der Moden α zu $\mathcal{F}_g(t)$ faktorisieren, und es folgt mit Gl. (6.80) das Ergebnis

$$\mathcal{F}_g(t) \equiv \exp\left(-\sum_{\alpha} \frac{g_{\alpha}^2}{m_{\alpha} \omega_{\alpha}^3} |1 - e^{i\omega_{\alpha} t}|^2 \coth\left(\frac{\beta\omega_{\alpha}}{2}\right)\right). \quad (6.82)$$

Wir schreiben die Kopplung $g_{\alpha} x_{\alpha}$ um als

$$g_{\alpha} x_{\alpha} = g_{\alpha} \sqrt{\frac{1}{2m_{\alpha}\omega_{\alpha}}} (a_{\alpha} + a_{\alpha}^{\dagger}) \equiv \frac{\lambda_{\alpha}}{2} (a_{\alpha} + a_{\alpha}^{\dagger}), \quad (6.83)$$

so dass der System-Bad Hamiltonian die häufig benutzte Standard-Form

$$\mathcal{H}_{SB} = \sigma_z \sum_{\alpha} \frac{\lambda_{\alpha}}{2} (a_{\alpha} + a_{\alpha}^{\dagger}) \quad (6.84)$$

erhält, in der das $\frac{\lambda_{\alpha}}{2}$ Konvention ist. Damit folgt

$$\frac{g_{\alpha}^2}{m_{\alpha}\omega_{\alpha}^3} = \frac{\lambda_{\alpha}^2}{4} 2m_{\alpha}\omega_{\alpha} \frac{1}{m_{\alpha}\omega_{\alpha}^3} = \frac{1}{2} \frac{\lambda_{\alpha}^2}{\omega_{\alpha}^2}, \quad (6.85)$$

d.h. die Masse m_{α} fällt völlig heraus in der Darstellung mit den a_{α} , a_{α}^{\dagger} , wie wir es erwarten, und wir bekommen

$$-\ln \mathcal{F}_g(t) = \sum_{\alpha} \frac{\lambda_{\alpha}^2}{\omega_{\alpha}^2} (1 - \cos \omega_{\alpha} t) \coth \left(\frac{\beta \omega_{\alpha}}{2} \right). \quad (6.86)$$

Mit der Einführung der wichtigen Funktion

$$J(\omega) \equiv \sum_{\alpha} \lambda_{\alpha}^2 \delta(\omega - \omega_{\alpha}), \quad \text{spektrale Kopplungsdichte} \quad (6.87)$$

läßt sich somit das Influenz-Funktional³ umschreiben als

$$\mathcal{F}_g(t) = \exp \left(- \int_0^{\infty} d\omega \frac{J(\omega)}{\omega^2} (1 - \cos \omega t) \coth \left(\frac{\beta \omega}{2} \right) \right) \quad (6.88)$$

Die Ergebnisse zur Dekohärenz hängen deshalb nun nicht mehr so sehr von der spezifischen Form der einzelnen Kopplungsparameter λ_{α} ab, sondern in ‘funktionaler Form’ nur noch von der Funktion $J(\omega)$. In der Praxis wählt man deshalb oft eine *Parametrisierung von $J(\omega)$* . Eine häufig benutzte Form ist dabei

$$J(\omega) \equiv 2\alpha \omega_{\text{ph}}^{1-s} \omega^s e^{-\omega/\omega_c} \quad (6.89)$$

mit der **cut-off-Frequenz** ω_c , der Referenz-Frequenz ω_{ph} , dem Exponenten s und dem dimensionslosen **Kopplungsparameter** α . Schwache Kopplung entspricht dabei Werten von $\alpha = 0.001 \sim 0.01$, starke Kopplung (Polaron-Fall) $\alpha \gtrsim 1$. Interessant ist nun eine Diskussion der Zeitabhängigkeit des Dekohärenzfaktors $\mathcal{F}_g(t)$ z.B. für verschiedene s und α .

AUFGABE: Diskutiere das ‘Influenzfunktional’, d.h. die Funktion $\mathcal{F}_g(t)$ des obigen Dephasing-Modells mit einer expliziten numerischen und (wenn möglich) analytischen Rechnung für spektrale Kopplungsdichten Gl. (6.87): a) eine einzelne bosonische Mode mit Frequenz ω_0 ; b) kontinuierliches Spektrum der Form Gl. (6.89). Bilder erwünscht!

³ Das hier im Kontext des dephasing-Modells Gl. (6.45) definierte Influenzfunktional ist rein reell. Im allgemeinen Kontext von Korrelationsfunktionen im Spin-Boson-Modell, der Polaronen-Theorie oder der Feynman-Vernon-Influenzfunktionaltheorie hat man auch noch einen Imaginärteil, der mit dem Realteil über das Fluktuations-Dissipationstheorem zusammenhängt, vgl. z.B. T. Brandes, Phys. Rep. **408**, 315 (2005), oder Lehrbücher WEISS oder MAHAN.

6.5 Anhang: Dekohärenz und Messungen (aus dem SKRIPT QM 1)

6.5.1 Einführung

Wir bezeichnen ein System in einem reinen Zustand $|\Psi\rangle\langle\Psi|$ als quantenmechanisch kohärent oder kurz kohärent. Es gibt Basisdarstellungen, z.B.

$$|\Psi\rangle = \sum_{\alpha} c_{\alpha} |\alpha\rangle, \quad \text{kohärente Überlagerung (Superposition)} \quad (6.90)$$

nach einer VOS-Basis $|\alpha\rangle$. Ist in dieser Darstellung mehr als einer der Koeffizienten $c_{\alpha} \neq 0$, so hat man prinzipiell die Möglichkeit, *Interferenzterme* zu beobachten, beispielsweise bei Ortswellenfunktionen als

$$\begin{aligned} \Psi(x) &= c_0 \Psi_0(x) + c_1 \Psi_1(x) \\ \rightsquigarrow |\Psi(x)|^2 &= |c_0|^2 |\Psi_0(x)|^2 + |c_1|^2 |\Psi_1(x)|^2 + \underbrace{2\text{Re}(c_0 c_1^* \Psi_0(x) \Psi_1^*(x))}_{\text{Interferenzterm}}. \end{aligned} \quad (6.91)$$

Beim Doppelspaltexperiment ist der Interferenzterm für das charakteristische Beugungsmuster verantwortlich. Als **Dekohärenz** bezeichnet man dann einen Prozess, durch den der Interferenzterm unwirksam gemacht wird und als Konsequenz das charakteristische Beugungsmuster verloren geht.

Dieser Prozess kann in der Quantenmechanik für allgemeine Situationen (nicht nur für das Doppelspaltexperiment) im Rahmen von *System-Bad-Theorien* systematisch und mikroskopisch beschrieben werden. Beispiele reichen von der Kernspin-Resonanz (NMR) über die Atom- und Molekülspektroskopie bis hin zu makroskopischen Überlagerungszuständen (‘Schrödingers Katze’). Dabei wird das Gesamtsystem (‘Universum’) in ein ‘System’ mit Hamiltonian \mathcal{H}_S und ein ‘Bad’ (Umgebung) mit Hamiltonian \mathcal{H}_{SB} aufgeteilt,

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_S + \mathcal{H}_B + \mathcal{H}_{SB}, \quad (6.92)$$

die miteinander über eine Wechselwirkung \mathcal{H}_{SB} gekoppelt sind. Das Gesamtsystem wird dann z.B. durch einen reinen Zustand mit Ket $|\Psi\rangle$ beschrieben, der Zustand des Systems ist hingegen ein Gemisch, das durch einen reduzierten Dichteoperator $\rho_S(t)$ beschrieben wird. Dem Experimentator liegt dann nur die in $\rho_S(t)$ enthaltene Information und nicht die gesamte Information $|\Psi\rangle$ über das ‘Universum’ vor. Dieser *Informationsverlust* ist dann für das Auftreten von Dekohärenz verantwortlich. Wie schnell und wie stark der Interferenzverlust erfolgt, hängt vom Gesamtsystem \mathcal{H} und damit von sehr vielen Bedingungen ab.

Sei das Gesamtsystem im reinen Zustand $|\Psi\rangle$. Wir betrachten ein System mit nur zwei Zuständen $|0\rangle$ und $|1\rangle$ sowie ein Bad mit N Zuständen $|b\rangle$ und zerlegen den Ge-

samtzustand wie in Gl. (??),

$$|\Psi\rangle = \sum_{b=1}^N (c_{0b}|0\rangle \otimes |b\rangle + c_{1b}|1\rangle \otimes |b\rangle) \quad (6.93)$$

$$\rightsquigarrow \rho_S \equiv \sum_{aa'=0,1} \sum_{b=1}^N c_{ab}^* c_{a'b} |a'\rangle \langle a| = \sum_{b=1}^N \begin{pmatrix} |c_{0b}|^2 & c_{0b}^* c_{1b} \\ c_{1b}^* c_{0b} & |c_{1b}|^2 \end{pmatrix} \quad (6.94)$$

Für eine erste, qualitative Diskussion machen nun eine weitere Annahme, nämlich über die Form der $c_{0b}(t)$, $c_{1b}(t)$ als Funktion der Zeit:

$$c_{0b}(t) = c e^{i\phi_b(t)}, \quad c_{1b}(t) = c e^{i\phi'_b(t)}, \quad c = \frac{1}{\sqrt{2N}} \quad (6.95)$$

$$\phi_b(0) = \phi'_b(0) = 0 \quad (6.96)$$

mit irgendwelchen *Phasen* $\phi_b^{(\prime)}(t)$, die vom Bad und der Wechselwirkung mit dem Bad bestimmt werden. Damit stimmt die Normierung,

$$\text{Tr} \rho_S(t) = \langle 0 | \rho_S(t) | 0 \rangle + \langle 1 | \rho_S(t) | 1 \rangle = \sum_{b=1}^N (|c_{0b}|^2 + |c_{1b}|^2) = 1, \quad (6.97)$$

und man hat

$$\rho_S(t) = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & r(t) \\ r^*(t) & 1 \end{pmatrix}, \quad r(t) \equiv \frac{1}{N} \sum_{b=1}^N e^{-i(\phi_b(t) - \phi'_b(t))}. \quad (6.98)$$

Die Phasen $\phi_b(t)$ werden für jedes b unterschiedlich sein und sich im Laufe der Zeit t unterschiedlich schnell entwickeln. Selbst obwohl anfänglich bei $t = 0$ alle $\phi_b(0)$ und $\phi'_b(0)$ identisch Null sind, summiert man nach einer endlichen Zeit t im *Interferenzterm* $r(t)$ eine große Anzahl von Phasenfaktoren, die wild fluktuieren und sich für große N letztendlich effektiv wegmitteln,

$$r(t) \rightarrow 0, \quad \text{für große Zeiten } t. \quad (6.99)$$

Der Dichteoperator des Systems (in der $|0\rangle$, $|1\rangle$ -Basis) geht dadurch von einem reinen Zustand zur Zeit $t = 0$ mit Ket $\frac{1}{\sqrt{2}}(|0\rangle + |1\rangle)$ zu einem völlig inkohärenten Gemisch mit maximaler Entropie über

$$\rho_S(0) = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} \rightarrow \rho_S(t) = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad \text{für große Zeiten } t. \quad (6.100)$$

Einen solchen Fall von System-Bad-Wechselwirkung, bei der sich nur die Außerdiagonal-Terme (Interferenzterme), aber nicht die Diagonalterme (Populationen) der Dichtematrix verändern, nennt man *reine Dephasierung* (engl. ‘dephasing’).

6.5.2 Verschiedene Arten von Messungen

Messungen sind in der Quantenmechanik durch das Projektions-Axiom und die ‘Reduktion des Wellenpakets’ axiomatisiert: Eine Observable \hat{A} habe ein vollständiges System von Eigenvektoren $|\alpha\rangle$ zum Eigenwert α . Ein System sei im Zustand $|\Psi\rangle$ mit der Fourier-Entwicklung

$$|\Psi\rangle = \sum_{\alpha} c_{\alpha} |\alpha\rangle. \quad (6.101)$$

Das Postulat besagt, daß bei einer Messung von \hat{A} das Resultat einer der Eigenwerte α ist, der mit Wahrscheinlichkeit $|c_{\alpha}|^2$ eintritt, wobei sich der Zustand unmittelbar nach der Messung in dem betreffenden Eigenzustand $|\alpha\rangle$ befindet (‘Reduktion des Wellenpakets’). Bei einer zweiten, unmittelbar folgenden Messung ist das System bereits in dem Eigenzustand $|\alpha\rangle$. Das Ergebnis der zweiten Messung reproduziert dann das Ergebnis der ersten.

Man möchte genauer verstehen, was bei einer Messung eigentlich passiert, und zwar auch aus ganz praktischen Gründen: Moderne Experimente erlauben z.B. das Beobachten einzelner Ionen oder das Zählen einzelner Elektronen oder Photonen. Insbesondere stellt sich z.B. die Frage, wie gut ein Messgerät prinzipiell eigentlich messen kann.

Man unterscheidet zwei Typen von Messungen:

- Messungen ohne Rückwirkung auf die zu messende Größe.
- Messungen mit Rückwirkung auf die zu messende Größe.

Wir definieren:

Definition Eine Rückwirkungs-freie Messung (QND-Messung, engl. **QND measurement, quantum non-demolition measurement**) einer Observablen \hat{A} hat eine Zeitentwicklung, bei der \hat{A} eine Konstante der Bewegung ist, d.h. bei der sich der Heisenberg-Operator $\hat{A}(t)$ zeitlich nicht ändert. Alle anderen Messungen heißen ‘nicht-QND-Messungen’ oder Messungen mit Rückwirkung.

Diese Definition geht von einer dynamischen Beschreibung des Messprozesses im Rahmen der Quantenmechanik mit Hilfe eines Gesamt-Hamiltonoperators \mathcal{H} aus, der die Zeitentwicklung der Messgröße $\hat{A}(t)$ bestimmt und den Messaufbau inclusive Messapparatur beschreibt. Es ist also

$$[\hat{A}, \mathcal{H}] = 0 \leftrightarrow \text{Messung von } \hat{A} \text{ ist QND.} \quad (6.102)$$

QND-Messungen sind wegen der fehlenden Rückwirkung auf das System häufig konzeptionell am einfachsten zu beschreiben. Sie entsprechen in der mikroskopischen Beschreibung oft einfachen, exakt lösbaren Dekohärenz-Modellen. Für weitere Literatur vgl. auch BREUER/PETRUCCIONE (‘The Theory of Open Quantum Systems’).

6.5.3 Modell für eine Messung

Wir wollen die Messung wie in Gl. (6.92) im Rahmen einer *System-Bad-Theorie* beschreiben, wobei das System mit dem Messgerät wechselwirkt. Die Wechselwirkung zwischen System und Messgerät legt die Art der Messung fest.

Wir betrachten hierfür ein einfaches Modell, definiert durch

$$\begin{aligned}\mathcal{H} &= \mathcal{H}_S + \mathcal{H}_M + \mathcal{H}_{SM} \\ \mathcal{H}_S &= \frac{\omega_0}{2}\sigma_z, \quad \text{System: Spin-}\frac{1}{2}, \text{ Energiedifferenz } \omega_0\end{aligned}\quad (6.103)$$

$$\mathcal{H}_M = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2x^2, \quad \text{Messgerät: harmonischer Oszillator} \quad (6.104)$$

$$\mathcal{H}_{SM} = g\sigma_zx, \quad \text{Wechselwirkung.} \quad (6.105)$$

(andere und genauere Modelle sind möglich). Falls σ_z gemessen wird, ist die Messung wegen $[\sigma_z, \mathcal{H}] = 0$ also QND. Falls σ_x gemessen wird, ist die Messung wegen $[\sigma_x, \mathcal{H}] \neq 0$ also nicht QND. Die Wechselwirkung \mathcal{H}_{SM} beschreibt eine *Verschiebung* des Oszillators um $+gx$, falls der Spin-Zustand $|\uparrow\rangle$ ist, und eine Verschiebung des Oszillators um $-gx$, falls der Spin-Zustand $|\downarrow\rangle$ ist, denn

$$\mathcal{H}_{SM}|\uparrow\rangle = +gx|\uparrow\rangle, \quad \mathcal{H}_{SM}|\downarrow\rangle = -gx|\downarrow\rangle. \quad (6.106)$$

Zur Zeit $t = 0$ sei das System im Spin-Zustand $|\uparrow\rangle$ und das Messgerät, d.h. der Oszillator, im Grundzustand $|n = 0\rangle$. Der Gesamtzustand (System und Messgerät) ist dann

$$|\Psi(0)\rangle = |\uparrow\rangle \otimes |n = 0\rangle. \quad (6.107)$$

Wegen $\sigma_z|\uparrow\rangle = |\uparrow\rangle$ läßt die Zeitentwicklung den Spin stets im Zustand $|\uparrow\rangle$.

Wir betrachten zur Vereinfachung einen langsamen Messprozess, bei dem die Wechselwirkung $g(t)$ langsam *adiabatisch* hochgefahren wird, so daß

$$g(t = 0) = 0, \quad g(t \rightarrow \infty) = g > 0. \quad (6.108)$$

Dann ist der Hamiltonian $\mathcal{H} = \mathcal{H}(t)$ zeitabhängig, und die Schrödingergleichung lautet

$$\begin{aligned}i\partial_t|\Psi(t)\rangle &= \mathcal{H}|\Psi(t)\rangle \\ \rightsquigarrow i\partial_t\langle\uparrow|\Psi(t)\rangle &= \left(\frac{\omega_0}{2} + \mathcal{H}_M + g(t)x\right)\langle\uparrow|\Psi(t)\rangle,\end{aligned}\quad (6.109)$$

wobei $\langle\uparrow|\Psi(t)\rangle$ der Oszillator-Anteil ist (der Spin bleibt immer im Zustand $|\uparrow\rangle$). Der Grundzustand $|GZ\rangle_{\mathcal{H}(t=0)}$ des Oszillator-Hamiltonians $\mathcal{H}(t = 0)$ wird in den Grundzustand $|GZ\rangle_{\mathcal{H}(t=\infty)}$ des nach *links* (wegen $+g(t)x$) verschobenen Oszillator-Hamiltonians $\mathcal{H}(t = \infty)$ überführt (*adiabatisches Theorem*, dazu mehr in Lehrbüchern). Es gilt insgesamt

$$|\uparrow\rangle \otimes |GZ\rangle_{\mathcal{H}(t=0)} \rightarrow |\uparrow\rangle \otimes |GZ\rangle_{\mathcal{H}(t=\infty)} = |\uparrow\rangle \otimes |z = -g\rangle. \quad (6.110)$$

Der Endzustand des Oszillators ist dann also der *kohärente* Zustand $|z = -g\rangle$ in der Basis des unverschobenen Oszillators, vgl. Gl. (??). Entsprechend ist für einen Spin-Anfangszustand $|\downarrow\rangle$ die Schrödingergleichung

$$\begin{aligned} i\partial_t|\Psi(t)\rangle &= \mathcal{H}|\Psi(t)\rangle \\ \rightsquigarrow i\partial_t\langle\downarrow|\Psi(t)\rangle &= \left(-\frac{\omega_0}{2} + \mathcal{H}_M - g(t)x\right)\langle\downarrow|\Psi(t)\rangle, \end{aligned} \quad (6.111)$$

wobei jetzt $\langle\downarrow|\Psi(t)\rangle$ der Oszillator-Anteil ist (der Spin bleibt immer im Zustand $|\downarrow\rangle$). Der Grundzustand $|GZ\rangle_{\mathcal{H}(t=0)}$ des Oszillator-Hamiltonians $\mathcal{H}(t=0)$ wird wieder in den Grundzustand $|GZ\rangle_{\mathcal{H}(t=\infty)}$ des jetzt nach *rechts* (wegen $-g(t)x$) verschobenen Oszillator-Hamiltonians $\mathcal{H}(t=\infty)$ überführt, d.h.

$$|\downarrow\rangle \otimes |GZ\rangle_{\mathcal{H}(t=0)} \rightarrow |\downarrow\rangle \otimes |GZ\rangle_{\mathcal{H}(t=\infty)} = |\downarrow\rangle \otimes |z = +g\rangle. \quad (6.112)$$

Die zwei Spinzustände des Systems sind somit mit den Endzuständen des ‘Messgerätes’ (Oszillator) korreliert. Diese Endzustände sind räumlich verschobene Wellenfunktionen, die bei hinreichend starker Verschiebung räumlich voneinander aufgelöst werden können. Solche Zustände nennt man auch **Zeigerzustände (pointer states)**.

6.5.4 Messung und Verschränkung

Interessant ist jetzt die *Messung einer Superposition*: Sei der Spin-Anfangszustand

$$|\Psi_0\rangle \equiv \alpha|\uparrow\rangle_z + \beta|\downarrow\rangle_z \quad (6.113)$$

mit Normierung $|\alpha|^2 + |\beta|^2 = 1$. Das Projektionspostulat, das ja keine Aussage über den Ablauf des Messprozesses macht, gibt Wahrscheinlichkeit $|\alpha|^2$ bzw. $|\beta|^2$ für spin-up bzw. spin-down.

Wir wenden auf den Spin-Anfangszustand $|\Psi_0\rangle$ unser adiabatisches Modell Gl. (6.103) an. Wegen der Linearität der Schrödingergleichung wird der Anfangszustand mit dieser Superposition dann folgendermaßen adiabatisch überführt:

$$(\alpha|\uparrow\rangle + \beta|\downarrow\rangle) \otimes |GZ\rangle_{\mathcal{H}(t=0)} \rightarrow \frac{1}{\sqrt{N}} (\alpha|\uparrow\rangle \otimes |z = -g\rangle + \beta|\downarrow\rangle \otimes |z = g\rangle). \quad (6.114)$$

Hierbei ist N ein Normierungsfaktor, denn die kohärenten Zustände $|z = g\rangle$ und $|z = -g\rangle$ sind nicht orthogonal (AUFGABE). Zur Zeit $t = 0$, also bevor die Messung beginnt, ist der Zustand des Systems durch die reduzierte Dichtematrix

$$\begin{aligned} \rho_S &= \text{Tr}_{\text{osc}}|\Psi_0\rangle \otimes |GZ\rangle_{\mathcal{H}(t=0)}\langle\Psi_0| \otimes \langle GZ|_{\mathcal{H}(t=0)} = |\Psi_0\rangle\langle\Psi_0| \\ &= \begin{pmatrix} |\alpha|^2 & \alpha\beta^* \\ \alpha^*\beta & |\beta|^2 \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (6.115)$$

(reiner Zustand).

Der Endzustand des Systems hingegen ist nun nicht mehr in Spin- und Oszillator-Anteil separabel: durch den Messprozess sind Spin- (System-) und Oszillator- (Messgerät-) Anteil miteinander *verschränkt* worden, der Zustand ist ein *verschränkter Zustand*, vgl. unsere Definition in Gl. (??). Die reduzierte Dichtematrix des Systems (Spin) erhalten wir aus

$$\begin{aligned}\rho_S^{\text{end}} &= \frac{1}{N} \text{Tr}_{\text{osc}} (\alpha |\uparrow\rangle \otimes |z = -g\rangle + \beta |\downarrow\rangle \otimes |z = g\rangle) (\alpha^* \langle\uparrow| \otimes \langle z = -g| + \beta^* \langle\downarrow| \otimes \langle z = g|) \\ &= \frac{1}{N} \alpha \alpha^* \langle z = -g | z = -g \rangle |\uparrow\rangle \langle\uparrow| + \frac{1}{N} \beta \beta^* \langle z = g | z = g \rangle |\downarrow\rangle \langle\downarrow| \\ &+ \frac{1}{N} \alpha \beta^* \langle z = g | z = -g \rangle |\uparrow\rangle \langle\downarrow| + \frac{1}{N} \beta \alpha^* \langle z = -g | z = g \rangle |\downarrow\rangle \langle\uparrow|. \quad (6.116)\end{aligned}$$

Wenn g hinreichend groß ist, dann sind die *Überlapp-Matrixelemente* zwischen den nach links und nach rechts verschobenen Oszillator-Grundzuständen $|z = \pm g\rangle$ exponentiell klein und der Normierungsfaktor $N \approx 1$. Die reduzierte Dichtematrix geht also durch den Messprozess über von ρ_S in ρ_S^{end} ,

$$\rho_S = \begin{pmatrix} |\alpha|^2 & \alpha\beta^* \\ \alpha^*\beta & |\beta|^2 \end{pmatrix} \rightarrow \rho_S^{\text{end}} \approx \begin{pmatrix} |\alpha|^2 & 0 \\ 0 & |\beta|^2 \end{pmatrix} \quad (6.117)$$

in der Spin-Basis in z -Richtung. Die Dichtematrix des Systems nach der Messung wird also durch einen gemischten Zustand beschrieben, der auf der Diagonalen die Wahrscheinlichkeiten $|\alpha|^2$ bzw. $|\beta|^2$ enthält, spin-up bzw. spin-down zu finden. Die Fourierkoeffizienten des zu messenen Zustands $|\Psi_0\rangle$ erscheinen als Betragsquadrate auf den Diagonalen. Dieses Ergebnis ist also konsistent mit dem Projektionspostulat.

Weiterhin gilt für die Wahrscheinlichkeiten für spin-up in der z - und der x -Basis (Spezialfall $\alpha = \beta = \frac{1}{2}$).

$$w_{\uparrow,z}(\rho_S) = \frac{1}{2} \rightarrow w_{\uparrow,z}(\rho_S^{\text{end}}) = \frac{1}{2}, \quad (6.118)$$

wie es sein sollte, denn es handelt sich ja um eine QND-Messung von σ_z . Dahingegen ist

$$w_{\uparrow,x}(\rho_S) = 1 \rightarrow w_{\uparrow,x}(\rho_S^{\text{end}}) = \frac{1}{2}, \quad (6.119)$$

d.h. der Wert der Observablen σ_x (spin-up in x -Richtung mit Wahrscheinlichkeit eins) wird durch die Messung zerstört (spin-up und down in x -Richtung werden gleichwahrscheinlich): Die Messung ist nicht QND bezüglich σ_x .

6.5.5 Information und Kollaps

Die Dichtematrix ρ_S gibt die Wahrscheinlichkeiten für die zwei Möglichen Messwerte an und beschreibt den Zustand des Spins *vor* dem Ablesen der Messwerte, die man dann ja noch nicht kennt: Deshalb hat man ein Gemisch.

Sobald man das Messgerät abgelesen hat, weiss man, ob der Oszillator nach rechts bzw. links verschoben ist und hat damit den Spinzustand: entweder spin-up oder spin-down. Das ist natürlich analog zur Stern-Gerlach-Apparatur. Nach der Messung ist der Spin also in einem der beiden *reinen* Zustände $|\uparrow\rangle\langle\uparrow|$ oder $|\downarrow\rangle\langle\downarrow|$. Es gilt also

$$\rho_S = \begin{pmatrix} |\alpha|^2 & 0 \\ 0 & |\beta|^2 \end{pmatrix}, \quad \text{vor dem Ablesen} \quad (6.120)$$

$$\rho_S^c = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \text{oder} \quad \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad \text{nach dem Ablesen.} \quad (6.121)$$

Der Zustand ρ_S^c nach dem Ablesen ist *konditioniert* durch die Information, die man durch das Ablesen erhält. Der ‘Kollaps’ des Wellenpakets, der sich durch den Übergang $\rho_S \rightarrow \rho_S^c$ ausdrückt, ist hiermit also letztlich in den Akt des ‘Ablesens’ verschoben worden. Man hat das zentrale ‘Dilemma’ der QM, d.h. die Frage, wo und wie der Kollaps passiert (‘im Gehirn des Beobachters?’), durch die Dichte-Matrix und Messtheorie-Maschinerie soweit also auch nicht besser in den Griff bekommen. REBHAN benutzt den Begriff ‘erste Reduktion’ (ρ_S) und ‘zweite Reduktion’ (ρ_S^c), um die beiden Fälle in Gl. (6.120) voneinander abzugrenzen.

Die konditionierte Dichtematrix ρ_S^c , Gl. (6.120), kann man jetzt z.B. verwenden, um eine erneute Messung von σ_z durchzuführen: dabei wird sich nichts mehr am Messergebnis ändern, denn wegen der speziellen Wahl unseres QND- Messaufbaus bleibt ein Spin, der einmal im reinen Zustand $|\uparrow, \mathbf{e}_z\rangle$ ist, für immer in diesem Zustand (entsprechend für $|\downarrow, \mathbf{e}_z\rangle$). Die Messung ändert nichts mehr am Zustand.

Anders ist das mit einem Spin im Zustand $|\uparrow, \mathbf{e}_x\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow, \mathbf{e}_z\rangle + |\downarrow, \mathbf{e}_z\rangle)$, d.h. ein Spin-up in x -Richtung, der unserem Anfangszustand in Gl. (6.114) mit $\alpha = \beta = \frac{1}{\sqrt{2}}$ entspricht: wie wir gesehen haben, geht dieser Zustand durch die Messung in das Gemisch ρ_S über: die Messung ändert den Zustand drastisch. In beiden Fällen handelt es sich um eine QND-Messung, aber je nach ‘hineingestecktem’ Anfangszustand beeinflusst die Messung diesen Zustand oder nicht. Die QND-*Observable* σ_z hingegen ändert sich nicht durch die Messung, es gilt z.B. für den Erwartungswert

$$\langle\sigma_z\rangle_t = \text{const}, \quad \text{für alle Zeiten } t. \quad (6.122)$$

Wenn wir statt σ_z nun σ_x messen, handelt es sich nicht mehr um eine QND Messung wegen $[\mathcal{H}, \sigma_x] \neq 0$. Für den Anfangszustand $|\uparrow, \mathbf{e}_x\rangle$ gilt z.B. $\langle\sigma_x\rangle_{t=0} = 1$, wohingegen $\langle\sigma_x\rangle_{t=\infty} = 0$.

7. SUPRALEITUNG

Das Phänomen der Supraleitung ist eine der dramatischsten Konsequenzen der Elektron-Phonon-Wechselwirkung. Viele gute Lehrbücher existieren hierzu: DE GENNES, TINKHAM, SCHRIEFFER,... Eine minimale Diskussion der ‘klassischen’ Supraleitung ist meist folgendermassen aufgebaut:

- Phänomenologie.
- Ursprung der attraktiven Wechselwirkung.
- Das Cooper-Problem.
- Die BCS-Theorie.

Es werden dann weitere Phänomene im Umfeld der Supraleitung diskutiert wie der Einfluß äußerer Felder, der Josephson-Effekt und mehr. Moderne Entwicklungen sind dann neuartige Supraleiter (SL) (z.B. Hochtemperatur-SL), mesoskopische SL und Andreev-Reflexion, ...

7.1 Phänomenologie

Hier eine kurze Zusammenstellung.

7.1.1 Elektrischer Widerstand

Heike Kamerlingh Onnes fand 1911, dass der elektrische Widerstand von Hg (Quecksilber) unterhalb einer **Sprungtemperatur** $T_c = 4.2\text{K}$ plötzlich verschwindet.

7.1.2 Äußeres Magnetfeld H

Dieses wird aus dem SL verdrängt (Meißner und Ochsenfeld 1933). Oberhalb eines kritischen Feldes $H_c(T)$ dringt das Feld aber wieder in den SL ein (Typ-I-Supraleiter, einfaches Phasendiagramm in der H - T -Ebene, SKIZZE). Man hat es mit einem **thermodynamischen Phasenübergang** zu tun: analog dem Gas-Flüssig-Übergang in Fluiden (SKRIPT THERMODYNAMIK 2006) endet die Parabel-förmige Grenzkurve der Phasenübergänge (erster Ordnung) zwischen normaler und SL Phase in einem kritischen Punkt T_c , was als Phasenübergang zweiter Ordnung bezeichnet wird: oberhalb der kritischen Temperatur T_c gibt es zwischen den zwei Phasen keinen Unterschied mehr (es gibt nur noch die normale Phase).

7.1.3 Materialien

Viele *Metalle* können SL werden, aber auch Legierungen und andere Materialien. Der Glücksfall für die Theorie ist die Tatsache, dass man SL ausgehend von der einfachsten Sommerfeld-Theorie der Metalle (Elektronen als Fermionen) beschreiben kann (vgl. Lehrbuch LEGGETT).

7.1.4 Isotopen-Effekt

(Voraussage H. Fröhlich, 1950). Es gilt

$$T_c \propto \frac{1}{M^{\frac{1}{2}}} \propto H_c(T = 0), \quad (7.1)$$

wobei M die Isotopenmasse der Atomkerne ist. Das führte zu der Schlußfolgerung, dass *Phononen* entscheidend am Phänomen der SL beteiligt sind.

7.1.5 Energielücke

Im Gegensatz zu normalen Metallen existiert in SL eine Energielücke Δ für elementare Anregungen des SL z.B. durch Photonen $\hbar\omega$.

7.2 Effektive Anziehungskraft zwischen Elektronen

In ‘klassischen’ BCS-Supraleitern sind die Phononen, d.h. die Schwingungen der positiven Gitterrümpfe, die Ursache für eine effektive *attraktive Wechselwirkung* der Elektronen über ein effektives Coulomb-Potential

$$V_{C,\text{eff}}(\mathbf{q}, \omega) = \frac{4\pi e^2}{q^2 \varepsilon(\mathbf{q}, \omega)} \quad (7.2)$$

mit der dielektrischen Funktion $\varepsilon(\mathbf{q}, \omega)$. Diskutiert wird hierbei meist zuerst ein sehr einfaches, selbstkonsistentes Modell, in dem die Ionenrümpfe als klassische Teilchen behandelt werden.

7.2.1 Selbstkonsistentes Potential (‘Multi-Spezies-RPA’)

Wir verallgemeinern unsere Diskussion aus Kapitel 5 etwas, indem wir mehrere Teilchensorten α , die jeweils die Ladung $Z_\alpha e$ tragen, zulassen ($e > 0$). Wieder beschreiben wir die Wechselwirkung durch ein gemeinsam erzeugtes, effektives Potential $V_\alpha(\mathbf{r}, t)$, das durch die (zeitabhängige) mittlere Dichte $\rho_{\alpha'}(\mathbf{r}', t)$ aller Teilchen bestimmt wird und das auf die Spezies α wirkt,

$$V_\alpha(\mathbf{r}, t) = \sum_{\alpha'} \int d^d r' w_{\alpha\alpha'}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \delta\rho_{\alpha'}(\mathbf{r}', t), \quad \tilde{V}_\alpha(\mathbf{q}, \omega) = \sum_{\alpha'} \tilde{w}_{\alpha\alpha'}(\mathbf{q}) \delta\tilde{\rho}_{\alpha'}(\mathbf{q}, \omega) \quad (7.3)$$

wobei wieder nur die Abweichungen $\delta\rho_\alpha(\mathbf{r}', t)$ der Dichten von festen (Orts- und Zeit-unabhängigen) Gleichgewichtsdichten $\rho_\alpha^{(0)}$ eingehen sollen.

In der kinetischen Gleichung für die Verteilungsfunktion $\delta\tilde{f}$ in Kap. 5 hatten wir in

$$(-(\omega + i\delta) + \mathbf{v}_p \mathbf{q}) \delta\tilde{f}(\mathbf{p}, \mathbf{q}, \omega) = \mathbf{q} \nabla_{\mathbf{p}} f_0(\mathbf{p}) \tilde{V}_{\text{ext}}(\mathbf{q}, \omega) \quad (7.4)$$

das externe Potential $\tilde{V}_{\text{ext}}(\mathbf{q}, \omega)$ durch das selbstkonsistente, effektive Potential

$$\tilde{V}_{\text{eff}}(\mathbf{q}, \omega) \equiv \tilde{V}_{\text{ext}}(\mathbf{q}, \omega) + \tilde{V}_w(\mathbf{q}, \omega) \quad (7.5)$$

ersetzt, was zu

$$\delta\tilde{\rho}(\mathbf{q}, \omega) = -\chi_0(\mathbf{q}, \omega) \tilde{V}_{\text{eff}}(\mathbf{q}, \omega) \quad (7.6)$$

mit der Dichte-Responsefunktion des freien Systems (ohne Wechselwirkung) führte.

Verallgemeinert auf mehrere Spezies α lautet das jetzt (mit der freien Dichte-Responsefunktion $\chi_{0,\alpha}(\mathbf{q}, \omega)$ für Spezies α),

$$\delta\tilde{\rho}_\alpha(\mathbf{q}, \omega) = -\chi_{0,\alpha}(\mathbf{q}, \omega) \tilde{V}_{\text{eff},\alpha}(\mathbf{q}, \omega) = -\chi_{0,\alpha}(\mathbf{q}, \omega) \left[\tilde{V}_{\text{ext},\alpha}(\mathbf{q}, \omega) + \sum_{\alpha'} \tilde{w}_{\alpha\alpha'}(\mathbf{q}) \delta\tilde{\rho}_{\alpha'}(\mathbf{q}, \omega) \right] \quad (7.7)$$

Die selbstkonsistente (RPA) Dichteresponsefunktion $\chi_\alpha(\mathbf{q}, \omega)$ ist definiert über den Response nur auf das *externe Potential*,

$$\delta\tilde{\rho}_\alpha(\mathbf{q}, \omega) = -\chi_{0,\alpha}(\mathbf{q}, \omega) \tilde{V}_{\text{eff},\alpha}(\mathbf{q}, \omega) = -\chi_\alpha(\mathbf{q}, \omega) \tilde{V}_{\text{ext},\alpha}(\mathbf{q}, \omega). \quad (7.8)$$

Weil wir ein System von Ladungen haben, setzen wir weiterhin

$$\tilde{V}_{\text{ext},\alpha}(\mathbf{q}, \omega) = Z_\alpha \tilde{\phi}_{\text{ext}}(\mathbf{q}, \omega), \quad \tilde{w}_{\alpha\alpha'}(\mathbf{q}) = Z_\alpha Z_{\alpha'} \tilde{w}(\mathbf{q}). \quad (7.9)$$

(man mache sich am Beispiel des Coulomb-Potentials klar, warum man die Ladungsfaktoren Z_α braucht.) Damit vereinfacht sich die Gl. (7.7) zu

$$\chi_\alpha Z_\alpha \tilde{\phi}_{\text{ext}} = \chi_{0,\alpha} \left[Z_\alpha - \sum_{\alpha'} Z_\alpha Z_{\alpha'} \tilde{w}(\mathbf{q}) \chi_{\alpha'} Z_{\alpha'} \right] \tilde{\phi}_{\text{ext}} \quad (7.10)$$

Wir erhalten damit die Selbstkonsistenz-Gleichung

$$\chi_\alpha(\mathbf{q}, \omega) = \chi_{0,\alpha}(\mathbf{q}, \omega) \left[1 - \sum_{\alpha'} Z_{\alpha'}^2 \tilde{w}(\mathbf{q}) \chi_{\alpha'}(\mathbf{q}, \omega) \right] \quad (7.11)$$

mit der Lösung (durch Iteration oder einfach Einsetzen)

$$\begin{aligned} \chi_\alpha(\mathbf{q}, \omega) &= \frac{\chi_{0,\alpha}(\mathbf{q}, \omega)}{\varepsilon(\mathbf{q}, \omega)}, \quad \text{RPA-Dichteresponse (Multi-Spezies).} \\ \varepsilon(\mathbf{q}, \omega) &\equiv 1 + \sum_{\alpha'} Z_{\alpha'}^2 \tilde{w}(\mathbf{q}) \chi_{0,\alpha'}(\mathbf{q}, \omega) \end{aligned} \quad (7.12)$$

Wegen Gl. (7.8) und Gl. (7.12) hat man also wieder die Abschirm-Definition $\tilde{V}_{\text{eff},\alpha}(\mathbf{q}, \omega) = \tilde{V}_{\text{ext},\alpha}(\mathbf{q}, \omega) / \varepsilon(\mathbf{q}, \omega)$. Man beachte auch, dass $\varepsilon(\mathbf{q}, \omega)$ dasselbe für alle Spezies α ist! Bis hierhin ist noch alles recht allgemein.

7.2.2 Minimalmodell: Elektronen und Ionen

Das in der Supraleitungstheorie benutzte Minimalmodell für die Abschirmung des Coulomb-Potentials in Metallen ($d = 3$),

$$\tilde{V}_{\text{eff}}(\mathbf{q}, \omega) = \frac{4\pi e^2}{q^2 \varepsilon(\mathbf{q}, \omega)} \quad (7.13)$$

ist fast schon lächerlich einfach: es beschreibt den elektronischen Anteil (e) der Abschirmung im Thomas-Fermi-Modell, sowie den Anteil der Z -fach positiv geladenen Ionenrumpfe (i) in einem klassischen Kontinuums-Modell basierend auf den Newtonschen Gleichungen für ein Ion der Masse M . Zunächst also der elektronische Anteil $\chi_{0,e}(\mathbf{q}, \omega)$ in

$$\varepsilon(\mathbf{q}, \omega) \equiv 1 + \frac{4\pi e^2}{q^2} [\chi_{0,e}(\mathbf{q}, \omega) + Z^2 \chi_{0,i}(\mathbf{q}, \omega)], \quad (7.14)$$

der als *statische Abschirmung* im Thomas-Fermi-Modell Gl. (5.114),

$$\chi_{0,e}(\mathbf{q}, 0) = \frac{\kappa_{\text{TF}}^2}{4\pi e^2}, \quad \kappa_{\text{TF}}^2 = 4\pi e^2 \nu_1(E_F), \quad \text{Thomas-Fermi-Abschirmung} \quad (7.15)$$

genähert wird.

Nun zum Anteil $\chi_{0,i}(\mathbf{q}, \omega)$ der Ionenrumpfe: Hier wird die Kontinuitätsgleichung

$$\dot{\rho}_i(\mathbf{r}, t) = -\nabla \cdot \mathbf{j}_i(\mathbf{r}, t) \quad (7.16)$$

kombiniert mit der Newtonschen Gleichung $M\dot{\mathbf{v}} = -\nabla\phi_{\text{ext}}(\mathbf{r}, t)$

$$M \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{j}_i(\mathbf{r}, t) = -n_i \nabla \phi_{\text{ext}}(\mathbf{r}, t), \quad (7.17)$$

mit der mittleren Ionendichte n_i . Durch Einsetzen

$$\ddot{\rho}_i(\mathbf{r}, t) = \frac{n_i}{M} \Delta \phi_{\text{ext}}(\mathbf{r}, t), \quad (7.18)$$

und durch Fouriertransformation erhält man

$$\tilde{\rho}(\mathbf{q}, \omega) = \frac{n_i q^2}{\omega^2 M} \tilde{\phi}_{\text{ext}}(\mathbf{q}, \omega) \equiv -\chi_{0,i}^{(cl)}(\mathbf{q}, \omega) \tilde{\phi}_{\text{ext}}(\mathbf{q}, \omega) \quad (7.19)$$

$$\rightsquigarrow \chi_{0,i}^{(cl)}(\mathbf{q}, \omega) = -\frac{n_i q^2}{M \omega^2}. \quad (7.20)$$

Insgesamt erhalten wir also in dieser klassischen Näherung für die dielektrische Funktion

$$\varepsilon^{(cl)}(\mathbf{q}, \omega) = 1 + \frac{\kappa_{\text{TF}}^2}{q^2} - \frac{\Omega_p^2}{\omega^2}, \quad \text{einfaches DF-Modell (Metall)} \quad (7.21)$$

$$\Omega_p^2 \equiv \frac{4\pi (Ze)^2 n_i}{M}, \quad \text{Plasmafrequenz der Ionen.} \quad (7.22)$$

Voraussetzung für die Thomas-Fermi-Näherung, die wir aus dem $\omega = 0$ -Grenzwert von $\chi_{0,i}(\mathbf{q}, \omega)$ bekamen, ist sicherlich

$$\omega \ll \omega_p, \quad \omega_p^2 \equiv \frac{4\pi e^2 n}{m}, \quad \text{Plasmafrequenz der Elektronen .} \quad (7.23)$$

Die kollektiven Plasmaschwingungen des Elektronengases spielen dann keine Rolle. Allerdings gibt es mit $\varepsilon^{(cl)}(\mathbf{q}, \omega)$ andere kollektive Moden des Metalls, deren Frequenz ω_q aus dem Verschwinden von $\varepsilon^{(cl)}(\mathbf{q}, \omega)$ bestimmt wird:

$$\omega_q^2 = \Omega_p^2 \frac{q^2}{q^2 + \kappa_{\text{TF}}^2}. \quad (7.24)$$

Im Grenzfall $q \rightarrow 0$ folgen hieraus **Schallwellen** mit linearer Dispersionsrelation

$$\omega_q = c_s q, \quad c_s \equiv \frac{\Omega_p}{\kappa_{\text{TF}}}, \quad \text{Bohm-Staver-Beziehung .} \quad (7.25)$$

Das Vorhandensein der Elektronen führt also aus Sicht der Ionenrümpfe zu akustischen Schwingungen der Ionen mit Schallwellen der Geschwindigkeit c_s ! In der Tat ist dieses das einfachste Modell für Gitterschwingungen (akustische Phononen). Es wird keine Gitterstruktur und keine weiteren mikroskopischen Parameter (Form des Gitterpotentials etc.) vorausgesetzt.

Mit Hilfe von Gl. (7.24) können wir $\varepsilon^{(cl)}(\mathbf{q}, \omega)$, Gl. (7.21), umschreiben und erhalten als effektives Wechselwirkungspotential zwischen den Elektronen

$$\tilde{V}_{\text{eff},e}(\mathbf{q}, \omega) = \frac{4\pi e^2}{q^2 \varepsilon(\mathbf{q}, \omega)} = \frac{4\pi e^2}{q^2 + \kappa_{\text{TF}}^2} \left(1 + \frac{\omega_q^2}{\omega^2 - \omega_q^2} \right). \quad (7.26)$$

Diese Form ist nun außerordentlich günstig für eine erste physikalische Interpretation (LEGGETT, ‘Quantum Liquids’): Der erste Term in $\tilde{V}_{\text{eff},e}(\mathbf{q}, \omega)$ ist das normale, abgeschirmte Coulomb-Potential. Der zweite Term ist eine effektive Wechselwirkung, die indirekt durch die Gitterschwingungen (Phononen) der Ionenrümpfe des Metalls vermittelt wird. Sie ist im Fourier-Raum frequenzabhängig, in der Zeitdomäne also *retardiert*. Für $\omega < \omega_q$ ist $\tilde{V}_{\text{eff},e}(\mathbf{q}, \omega)$ attraktiv: ein Elektron erzeugt im Ionengitter eine Polarisaton, die von einem anderen Elektron zu einem späteren Zeitpunkt wahrgenommen wird. Für große $\omega > \omega_q$ ‘siegt’ die normale Coulomb-Wechselwirkung. Nachteile dieses Modells: Für $\omega = 0$, d.h. im statischen Fall, verschwindet die effektive Wechselwirkung, was pathologisch ist. Weiterhin hat man *immer* eine attraktive Wechselwirkung für kleine Frequenzen, was nicht erklärt, warum manche Metalle supraleitend werden und andere nicht. Hierzu braucht man eine genauere Theorie (z.B. ‘Eliashberg-Theorie’ 60er Jahre).

7.2.3 Polaron-Transformation und effektiver Hamiltonian

Eine weitere Möglichkeit, die effektive anziehende Wechselwirkung zwischen Elektronen zu beschreiben, besteht in einer kanonischen Transformation

$$H' \equiv e^S H e^{-S} \quad (7.27)$$

des Hamiltonoperators $H = H_0 + \mathcal{H}_{e-p}$, wobei \mathcal{H}_{e-p} die Elektron-Phonon-Wechselwirkung und H_0 die freien Elektronen und Phononen mit Dispersion ω_q beschreibt, mit

$$\mathcal{H}_{e-p} = \sum_{\mathbf{q}} \sum_{\mathbf{k}\sigma} M_{\mathbf{q}} \left(a_{\mathbf{q}} + a_{-\mathbf{q}}^\dagger \right) c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma}, \quad (7.28)$$

vgl. Gl. (6.18). Im Ergebnis (KITTEL, CZYCHOLL) erhält man bis zu zweiter Ordnung im Kopplungs-Matrixelement $M_{\mathbf{q}}$ die transformierte Elektron-Phonon-Wechselwirkung

$$\mathcal{H}'_{e-p} = \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'\sigma\sigma'} \sum_{\mathbf{q}} |M_{\mathbf{q}}|^2 \frac{\omega_q^2}{(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}})^2 - \omega_q^2} c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} c_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}\sigma'}^\dagger c_{\mathbf{k}'\sigma'}. \quad (7.29)$$

Im Vergleich mit Gl. (7.26) erhalten wir nun explizit einen - nicht so überraschenden - Ausdruck für die Frequenz ω in dem Phononen-induzierten Anteil $\frac{\omega_q^2}{\omega^2 - \omega_q^2}$, nämlich

$$\hbar\omega = |\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}|, \quad (7.30)$$

d.h. die Energiedifferenz eines Elektrons bei Emission/Absorption eines Phonons der Energie $\hbar\omega$.

Der Vorteil dieser Modellierung besteht in der potentiell genaueren Erfassung der Elektron-Phonon-Wechselwirkung über das Matrixelement $M_{\mathbf{q}}$, ohne auf einfachste Theorien wie die Bohm-Staver-Relation Gl. (7.25) zurückgreifen zu müssen.

AUFGABE: Wir studieren die Polarontransformation in einem Spin-Boson Modell

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_e + \mathcal{H}_{e-p} + \mathcal{H}_p \equiv \varepsilon J_z + J_z \sum_{\mathbf{q}} g_{\mathbf{q}} (a_{\mathbf{q}} + a_{-\mathbf{q}}^\dagger) + \sum_{\mathbf{q}} \omega_{\mathbf{q}} a_{\mathbf{q}}^\dagger a_{\mathbf{q}}. \quad (7.31)$$

Hierbei ist der kollektive (Pseudo-Spin)-Operator $\mathbf{J} = \frac{1}{2} \sum_i^N \boldsymbol{\sigma}^{(i)}$ mit den Vektoren der Pauli (Pseudo)-Spinmatrizen von N (Pseudo)-Spins. Die Komponente in z -Richtung ist beispielsweise $J_z \equiv \frac{1}{2} \sum_i^N \sigma_z^{(i)}$.

a) Zeige, dass mit $S \equiv J_z \sum_{\mathbf{q}} \frac{g_{\mathbf{q}}}{\omega_{\mathbf{q}}} (a_{\mathbf{q}}^\dagger - a_{-\mathbf{q}})$ der Polaron-transformierte Hamiltonian die Form

$$\mathcal{H}' \equiv e^S \mathcal{H} e^{-S} = \mathcal{H}_e + \mathcal{H}_p - \kappa J_z^2 \quad (7.32)$$

hat. Berechne die Konstante κ und drücke sie durch eine geeignete phononische Spektraldichte aus, z.B. das $J(\omega)$ Gl. (6.87) des Spin-Boson Problems, und berechne κ für den Fall $s = 1$ (ohmsche Dissipation) explizit. Interpretiere und diskutiere das Ergebnis Gl. (7.32) für \mathcal{H}' , insbesondere auch im Hinblick auf die obige Diskussion zur Supraleitung.

b) Wie transformiert sich der Operator J_x unter der Polaron-Transformation?

7.3 Das Cooper-Problem

Das Cooper-Problem (1956) ist als Zweiteilchen-Problem die wichtigste Vorstufe zur vollen BCS-Vielteilchentheorie der Supraleitung.

Wir betrachten zwei Elektronen in einem Spin-Singlett

$$|S\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle) \quad (7.33)$$

und mit symmetrischer Wellenfunktion ('Paar-Wellenfunktion') zum Schwerpunktsimpuls Null im Ortsraum

$$|\Psi\rangle \equiv \sum_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}} |\mathbf{k}, -\mathbf{k}\rangle, \quad \Psi(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) = \sum_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)}, \quad (7.34)$$

mit Koeffizienten $c_{\mathbf{k}} = c_{-\mathbf{k}}$, die aus der zeitunabhängigen Schrödingergleichung

$$\begin{aligned} \left[-\frac{\Delta_1 + \Delta_2}{2m} + V_{\text{eff}}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \right] \Psi(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) &= \mathcal{E} \Psi(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \\ \sum_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}'} \left[-\frac{\Delta_1 + \Delta_2}{2m} + V_{\text{eff}} - \mathcal{E} \right] |\mathbf{k}', -\mathbf{k}'\rangle &= 0 \end{aligned} \quad (7.35)$$

zu Energien \mathcal{E} bestimmt werden sollen. Sandwichen mit $\langle \mathbf{k}, -\mathbf{k} |$ liefert

$$\left(\frac{2k^2}{2m} - \mathcal{E} \right) c_{\mathbf{k}} + \sum_{\mathbf{k}'} c_{\mathbf{k}'} V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} = 0, \quad V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \equiv \langle \mathbf{k}, -\mathbf{k} | V_{\text{eff}} | \mathbf{k}', -\mathbf{k}' \rangle \quad (7.36)$$

oder umgeschrieben als Integralgleichung (\mathbf{k} -Summe \rightarrow Integral)

$$c_{\mathbf{k}} = -\frac{1}{2\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mathcal{E}} \sum_{\mathbf{k}'} c_{\mathbf{k}'} V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}, \quad \varepsilon_{\mathbf{k}} \equiv \frac{k^2}{2m}. \quad (7.37)$$

Bis hierhin ist noch alles allgemein und hat noch nichts mit Supraleitung zu tun. Jetzt kommen die entscheidenden Annahmen:

- Um aus den $N = 2$ -Teilchenproblem ein Vielteilchenproblem mit $N + 2$ Teilchen zu machen, werden $N \gg 1$ Elektronen als bis zur Fermi-Energie $E_F = k_F^2/2m$ gefüllter 'Fermi-Eisblock' angenommen, der weiter nichts bewirkt, als die Summe über \mathbf{k} in Gl. (7.37) auf $|\mathbf{k}| > k_F$ zu beschränken. Die zwei durch Gl. (7.37) beschriebenen Elektronen bewegen sich dann im \mathbf{k} -Raum ausserhalb des Fermisees, und zwar mit entgegengesetzten Impulsen (Schwerpunktsimpuls Null) und (wegen des Spin-Singletts) entgegengesetztem Spin.
- Das Wechselwirkungsmatrixelement $V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}$ wird drastisch genähert, und zwar durch

$$\begin{aligned} V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} &= -V_0 < 0, \quad |\epsilon_{\mathbf{k}}| < \epsilon_c, |\epsilon_{\mathbf{k}'}| < \epsilon_c, \quad \epsilon_{\mathbf{k}} \equiv \frac{k^2}{2m} - E_F \\ &= 0, \quad \text{sonst.} \end{aligned} \quad (7.38)$$

Hierbei ist ϵ_c eine Abschneide-Energie von der Grössenordnung der Debye-Energie $\hbar\omega_D$ der akustischen Phononen im Metall, d.h. der grössten erlaubten Phononenenergie. Gl. (7.38) ist eine Karikatur der attraktiven, Phononen-induzierten Wechselwirkung Gl. (7.26) mit der zusätzlichen Einschränkung, dass überhaupt nur Elektronen mit Energien ϵ_k innerhalb eines relativ dünnen ‘Mantels’ der Dicke ϵ_c um die Oberfläche $|\mathbf{k}| = k_F$ der Fermikugel betroffen sind.

Durch Einführen der Zustandsdichte $\nu_1(\epsilon) = \sum_{\mathbf{k}} \delta(\epsilon - \epsilon_k)$ wird Gl. (7.37) nun zu

$$c(\epsilon) = \frac{V_0}{2\epsilon - E} \int_0^{\epsilon_c} d\epsilon' \nu_1(\epsilon') c(\epsilon'), \quad E \equiv \mathcal{E} - 2E_F, \quad (7.39)$$

wobei jetzt alle Energien relativ zur Fermienergie E_F gerechnet werden: es gilt also $\nu_1(\epsilon = 0) \equiv N(0)$, was konventionell die Zustandsdichte des Fermigas bei der Fermienergie bezeichnet. Mit dem cut-off $\epsilon_c \ll E_F$ approximieren wir unter dem Integral in Gl. (7.39) $\nu_1(\epsilon')$ durch $N(0)$ und erhalten dann durch Integration und $E = -|E|$

$$1 = N(0)V_0 \int_0^{\epsilon_c} \frac{d\epsilon}{2\epsilon - E} = \frac{N(0)}{2} V_0 \ln \left(\frac{2\epsilon_c}{|E|} + 1 \right). \quad (7.40)$$

Wegen $E = -|E|$ folgt dann

$$E = -2\epsilon_c \frac{1}{e^{2/N(0)V_0} - 1}, \quad (7.41)$$

und insbesondere für schwache anziehende Wechselwirkung $N(0)V_0 \ll 1$ die Vereinfachung

$$E \approx -2\epsilon_c \exp \left(-\frac{2}{N(0)V_0} \right), \quad \text{Bindungsenergie eines Cooper-Paares.} \quad (7.42)$$

Dieses Ergebnis (Cooper, 1956) ist ausserordentlich interessant: zunächst ist die Bindungsenergie tatsächlich negativ, d.h. es gibt bei *noch so schwacher* anziehender Wechselwirkung ($-V_0$) einen gebundenen Zustand von zwei Fermionen in der Nähe der Fermi-Oberfläche. Weiterhin ist der Ausdruck Gl. (7.42) *nichtanalytisch* in V_0 (wesentliche Singularität der Form $e^{-1/x}$): das bedeutet, dass eine Taylor-Entwicklung in ‘kleinen’ Wechselwirkungsstärken, d.h. Störungstheorie in V_0 , *zum Scheitern verurteilt* ist. Drittens (und das ist im Zusammenhang mit SL der wichtigste Punkt) kann man jetzt natürlich das ganze Argument iterieren und weitere zwei Elektronen des ursprünglichen Fermisees unter Energieabsenkung zu einem Cooperpaar binden: der ganze Fermisee wird also gegenüber dieser Paarbildung instabil, und es muss ein neuer Vielteilchenzustand entstehen (der natürlich nicht mehr von Gl. (7.37)-Gl. (7.42) erfasst wird).

AUFGABE: Berechne und diskutiere die Paarwellenfunktion des Cooperpaares im Ortsraum! ZUSATZ: was passiert bei Triplet- statt Singlett-Paarung?

7.4 Die BCS-Wellenfunktion

Der neue Zustand, der Gl. (7.42) auf eine makroskopische Zahl von Teilchen verallgemeinert, wird durch die **BCS-Wellenfunktion** beschrieben. Während das Cooper-Paar in zweiter Quantisierung die Form

$$|\Phi_1\rangle = \sum_{|\mathbf{k}| > k_F} g_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger |F\rangle \quad (7.43)$$

hatte ($|F\rangle$ bezeichnet den gefüllten Fermi-See), ist ein natürlicher Ansatz für N Elektronen ($N = 2n$ gerade) von der Form (DE GENNES)

$$|\Phi_N\rangle = \sum_{\mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_n} g_{\mathbf{k}_1 \dots \mathbf{k}_n} c_{\mathbf{k}_1\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}_1\downarrow}^\dagger \dots c_{\mathbf{k}_n\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}_n\downarrow}^\dagger |0\rangle, \quad (7.44)$$

wobei $|0\rangle$ jetzt das Vakuum ohne Elektronen bezeichnet. Die Idee ist, eine Wellenfunktion zu finden, die den exakten Grundzustand des Supraleiters möglichst gut wiedergibt. Sie soll durch Variation der in die Wellenfunktion eingehenden Parameter derart optimiert werden, dass der so erhaltene Erwartungswert der Energie minimal wird. Die Funktion $|\Phi_N\rangle$ ist für eine solche Rechnung noch zu unhandlich.

Die Idee von Schrieffer war es jetzt, statt $|\Phi_N\rangle$ eine Variations-Wellenfunktion der Form

$$|\Psi_0\rangle = \prod_{\mathbf{k}} e^{g_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger} |0\rangle \quad (7.45)$$

anzusetzen, wohl auch motiviert (SCHRIEFFER, ‘Theory of Superconductivity’) durch ähnliche Formen beim Polaron-Problem, wo Phononen-Wellenfunktionen der Form

$$\prod_{\mathbf{q}} e^{g_{\mathbf{q}} (a_{\mathbf{q}}^\dagger - a_{-\mathbf{q}})} |0\rangle \quad (7.46)$$

auftreten (vgl. die AUFGABE zur kanonischen Transformation am Ende von Sektion 7.2.3).

Zunächst gilt

$$|\tilde{\Psi}_0\rangle = \prod_{\mathbf{k}} e^{g_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger} |0\rangle = \prod_{\mathbf{k}} \left(1 + g_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger \right) |0\rangle, \quad (7.47)$$

denn mit dem Pauli-Prinzip ist

$$c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger = 0 \quad (7.48)$$

und alle höheren Potenzen verschwinden bei der Entwicklung der Exponentialfunktion. Da $|\tilde{\Psi}_0\rangle$ sowieso noch nicht normiert ist, schreiben wir es etwas um als

$$|\Psi_0\rangle = \prod_{\mathbf{k}} \left(u_{\mathbf{k}} + v_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger \right) |0\rangle, \quad u_{\mathbf{k}}, v_{\mathbf{k}} \in \mathbb{C}. \quad (7.49)$$

mit der Normierungsbedingung

$$|u_{\mathbf{k}}|^2 + |v_{\mathbf{k}}|^2 = 1. \quad (7.50)$$

Im Folgenden benutzen wir meist reelles $u_{\mathbf{k}}, v_{\mathbf{k}}$.

7.4.1 Reduzierter Hamiltonoperator

Wiederum motiviert durch das Cooper-Problem, soll der Hamiltonoperator jetzt durch die Form

$$\mathcal{H}_{\text{BCS}} \equiv \sum_{\mathbf{k}\sigma} \epsilon_k c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} + \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}'\downarrow} c_{\mathbf{k}'\uparrow} \quad (7.51)$$

beschrieben werden, wobei wieder die ‘Karikatur’ Gl. (7.38)

$$\begin{aligned} V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} &= -g < 0, & |\epsilon_k| < \epsilon_c, & |\epsilon_{k'}| < \epsilon_c, & \text{BCS-Näherung} & (7.52) \\ &= 0, & \text{sonst.} & & & \end{aligned}$$

benutzt werden soll. Es streuen hier also die zwei Elektronen des Paares ($-\mathbf{k}' \downarrow, \mathbf{k}' \uparrow$) in neue \mathbf{k} -Zustände, so dass das neue Paar ($-\mathbf{k} \downarrow, \mathbf{k} \uparrow$) entsteht (SKIZZE). Hierbei ist in der kinetischen Energie ϵ_k also bereits ein Anteil $E_F \sum_{\mathbf{k}\sigma} c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} = \mu \hat{N}$ abgezogen worden, wie es in der statistischen Mechanik bei der Beschreibung des *gross-kanonischen Ensembles* mit chemischem Potential μ und Teilchenzahl-Operator \hat{N} ublich ist. Der hier betrachtete gross-kanonische Dichteoperator ist einfach der reine Zustand

$$|\Psi_0\rangle\langle\Psi_0|, \quad (7.53)$$

mit dem wir den Erwartungswert der Energie berechnen. In der Tat hat die Wellenfunktion $|\Psi_0\rangle$ auch *keine feste Teilchenzahl*, was wir weiter unten noch diskutieren werden. Aus der Rechnung ergibt sich jetzt (AUFGABE)

$$\langle\Psi_0|\mathcal{H}_{\text{BCS}}|\Psi_0\rangle = \sum_{\mathbf{k}} 2\epsilon_k v_{\mathbf{k}}^2 + \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} u_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}} u_{\mathbf{k}'} v_{\mathbf{k}'}. \quad (7.54)$$

Zur weiteren Rechnung nutzen wir $u_{\mathbf{k}}^2 + v_{\mathbf{k}}^2 = 1$ aus und setzen

$$u_{\mathbf{k}} = \sin \theta_{\mathbf{k}}, \quad v_{\mathbf{k}} = \cos \theta_{\mathbf{k}}. \quad (7.55)$$

Mit $2 \sin \alpha \cos \alpha = \sin 2\alpha$ folgt dann

$$\langle\Psi_0|\mathcal{H}_{\text{BCS}}|\Psi_0\rangle = 2 \sum_{\mathbf{k}} \epsilon_k \cos^2 \theta_{\mathbf{k}} + \frac{1}{4} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \sin 2\theta_{\mathbf{k}} \sin 2\theta_{\mathbf{k}'} \quad (7.56)$$

Dieser Ausdruck wird jetzt durch Variation von $\theta_{\mathbf{k}}$ minimiert - der Vorteil der Winkelparametrisierung ist dabei, dass die Normierung automatisch gleich beruicksichtigt wird. Es folgt

$$0 = -2\epsilon_k 2 \cos \theta_{\mathbf{k}} \sin \theta_{\mathbf{k}} + 2 * \frac{1}{4} \sum_{\mathbf{k}'} V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} 2 * \cos 2\theta_{\mathbf{k}} \sin 2\theta_{\mathbf{k}'} \quad (7.57)$$

$$= -2\epsilon_k \sin 2\theta_{\mathbf{k}} + \sum_{\mathbf{k}'} V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \cos 2\theta_{\mathbf{k}} \sin 2\theta_{\mathbf{k}'}, \quad V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} = V_{\mathbf{k}'\mathbf{k}}. \quad (7.58)$$

(Bei der Summe gibt es den extra Faktor zwei wegen der doppelten Summation). Mit der Definition

$$\Delta_{\mathbf{k}} \equiv -\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}'} V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \sin 2\theta_{\mathbf{k}'} = - \sum_{\mathbf{k}'} V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} u_{\mathbf{k}'} v_{\mathbf{k}'} \quad (7.59)$$

vereinfacht sich das zu

$$\tan 2\theta_{\mathbf{k}} = -\frac{\Delta_{\mathbf{k}}}{\epsilon_{\mathbf{k}}} \quad (7.60)$$

Weiterhin

$$2u_{\mathbf{k}}v_{\mathbf{k}} = \sin 2\theta_{\mathbf{k}} = -\frac{\tan 2\theta_{\mathbf{k}}}{(1 + \tan^2 2\theta_{\mathbf{k}})^{1/2}} = \frac{\Delta_{\mathbf{k}}}{E_{\mathbf{k}}} \quad (7.61)$$

mit

$$E_{\mathbf{k}} \equiv (\epsilon_{\mathbf{k}}^2 + \Delta_{\mathbf{k}}^2)^{1/2}. \quad (7.62)$$

Damit erhalten wir eine der zentralen Selbstkonsistenz-Gleichungen der BCS-Theorie,

$$\Delta_{\mathbf{k}} = -\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}'} V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \frac{\Delta_{\mathbf{k}'}}{\sqrt{\epsilon_{\mathbf{k}'}^2 + \Delta_{\mathbf{k}'}^2}}, \quad \text{Gap-Gleichung.} \quad (7.63)$$

Bis hier ist die physikalische Bedeutung von $E_{\mathbf{k}}$ und $\Delta_{\mathbf{k}}$ natürlich noch überhaupt nicht klar, das folgt aber sogleich.

Mit der BCS-Näherung für die Wechselwirkung Gl. (7.52) folgt nun

$$\begin{aligned} \Delta_{\mathbf{k}} &= \Delta, \quad |\epsilon_{\mathbf{k}}| < \epsilon_c \\ &= 0, \quad \text{sonst.} \end{aligned} \quad (7.64)$$

Eine Lösung von Gl. (7.63) ist $\Delta = 0$, sie entspricht dem Grundzustand des normalen Fermigas (AUFGABE). Die Lösung mit $\Delta \neq 0$ folgt aus

$$\Delta = -\frac{g}{2} \sum_{\mathbf{k}, |\epsilon_{\mathbf{k}}| < \epsilon_c} \frac{\Delta}{\sqrt{\epsilon_{\mathbf{k}}^2 + \Delta^2}} \rightsquigarrow 1 = \frac{g}{2} N(0) \int_{-\epsilon_c}^{\epsilon_c} \frac{d\epsilon}{\sqrt{\Delta^2 + \epsilon^2}} = gN(0) \sinh^{-1} \frac{\epsilon_c}{\Delta} \quad (7.65)$$

wobei im Integral wieder die Zustandsdichte durch die Konstante $N(0)$ (Zustandsdichte an der Fermikante) ersetzt wurde. Für den Fall schwacher Kopplung $gN(0) \ll 1$ erhalten wir

$$\Delta = 2\epsilon_c \exp\left(-\frac{1}{gN(0)}\right). \quad (7.66)$$

Die exponentiell-inverse Abhängigkeit $\exp\left(-\frac{1}{gN(0)}\right)$ ist analog zum Cooper-Problem!

7.4.2 Kondensations-Energie

Der Erwartungswert der Energie mit dem BCS-Zustand Gl. (7.49) wird mit Gl. (7.54)

$$\langle \Psi_0 | \mathcal{H}_{\text{BCS}} | \Psi_0 \rangle = 2 \sum_{\mathbf{k}} \epsilon_k \cos^2 \theta_{\mathbf{k}} - \frac{g}{4} \left(\sum_{\mathbf{k}, |\epsilon_k| < \epsilon_c} \sin 2\theta_{\mathbf{k}} \right)^2, \quad \sin 2\theta_{\mathbf{k}} = \frac{\Delta_{\mathbf{k}}}{E_{\mathbf{k}}} \quad (7.67)$$

$$= \sum_{\mathbf{k}} \epsilon_k (1 + \cos 2\theta_{\mathbf{k}}) - \frac{g}{4} \left(\sum_{\mathbf{k}, |\epsilon_k| < \epsilon_c} \frac{\Delta}{E_{\mathbf{k}}} \right)^2, \quad \cos 2\theta_{\mathbf{k}} = -\frac{\epsilon_k}{E_{\mathbf{k}}} \quad (7.68)$$

$$= \sum_{\mathbf{k}} \epsilon_k \left(1 - \frac{\epsilon_k}{E_{\mathbf{k}}} \right) - \frac{g}{4} \left(\frac{2\Delta}{g} \right)^2 \quad (7.69)$$

$$= \sum_{\mathbf{k}} \epsilon_k \left(1 - \frac{\epsilon_k}{E_{\mathbf{k}}} \right) - \frac{\Delta^2}{g}. \quad (7.70)$$

AUFGABE: Zeigen Sie, dass für schwache Kopplung ($N(0)V_0 \ll 1$) der Erwartungswert der Energie im BCS-Zustand Gl. (7.49) um

$$E_s - E_n \approx -\frac{1}{2} N(0) \Delta^2 \quad (7.71)$$

gegenüber der Grundzustandsenergie des normalen Fermigasess abgesenkt ist. Hinweis: verwenden Sie Gl. (7.67) und machen Sie sich klar, welche \mathbf{k} -Vektoren zur Summe beitragen. Eine Skizze der Funktion ϵ_k in der Nähe von k_F ist nützlich.

Der supraleitende Zustand mit $\Delta \neq 0$ ist für Temperatur $T = 0$ also thermodynamisch günstiger!

7.4.3 Gap-Energie und Einteilchen-Anregungen

(SCHRIEFFER) Wir beschreiben den Grundzustand des SL durch die BCS-Wellenfunktion Gl. (7.49)

$$|\Psi_0\rangle = \prod_{\mathbf{k}} \left(u_{\mathbf{k}} + v_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger \right) |0\rangle, \quad (7.72)$$

der dem Erwartungswert der Energie

$$W_0 \equiv \langle \Psi_0 | \mathcal{H}_{\text{BCS}} | \Psi_0 \rangle = \sum_{\mathbf{k}} 2\epsilon_k v_{\mathbf{k}}^2 + \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} u_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}} u_{\mathbf{k}'} v_{\mathbf{k}'} \quad (7.73)$$

entspricht. Wieviel Energie kostet es, aus $|\Psi_0\rangle$ einen Zustand $|\Psi_{\mathbf{p}\uparrow}\rangle$ zu erzeugen, der ein Cooper-Paar mit Impulsen $\mathbf{p}, -\mathbf{p}$ weniger hat und dafür ein einzelnes zusätzliches Elektron mit Impuls \mathbf{p} und Spin \uparrow ? Das zusätzliche Elektron hat die kinetische Energie ϵ_p , aber weil das Cooper-Paar $\mathbf{p}, -\mathbf{p}$ nicht mehr da ist, ändert sich die Energie des neuen Zustands um den Wert

$$\epsilon_p - \left(2\epsilon_p v_{\mathbf{p}}^2 + 2 \sum_{\mathbf{k}} V_{\mathbf{p}\mathbf{k}} u_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}} u_{\mathbf{p}} v_{\mathbf{p}} \right), \quad (7.74)$$

wobei der zweite Term die durch das Paars $\mathbf{p}, -\mathbf{p}$ verursachte Wechselwirkungsenergie beschreibt. Es wechselwirken nur Cooper-Paare, deshalb verändert das zusätzliche Elektron mit Impuls \mathbf{p} und Spin \uparrow die Wechselwirkungsenergie nicht. Die Energieänderung ist also

$$W_{\mathbf{p}\uparrow} - W_0 = \langle \Psi_{\mathbf{p}\uparrow} | \mathcal{H}_{\text{BCS}} | \Psi_{\mathbf{p}\uparrow} \rangle - \langle \Psi_0 | \mathcal{H}_{\text{BCS}} | \Psi_0 \rangle \quad (7.75)$$

$$= \epsilon_p(1 - 2v_p^2) - 2 \sum_{\mathbf{k}} V_{\mathbf{p}\mathbf{k}} u_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}} u_{\mathbf{p}} v_{\mathbf{p}} = \epsilon_p(1 - 2v_p^2) + 2\Delta_{\mathbf{p}} u_{\mathbf{p}} v_{\mathbf{p}}, \quad (7.76)$$

wobei wir Gl. (7.59), $\Delta_{\mathbf{p}} = - \sum_{\mathbf{k}} V_{\mathbf{p}\mathbf{k}} u_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}}$, benutzt haben. Einsetzen ergibt

$$W_{\mathbf{p}\uparrow} - W_0 = E_p = (\epsilon_p^2 + \Delta_{\mathbf{p}}^2)^{1/2}, \quad \text{Quasiteilchen-Energie} \quad (7.77)$$

(SKIZZE von E_p).

Im folgenden Abschnitt formalisieren und vertiefen wir diese Betrachtungen etwas weiter.

7.5 Bogoliubov-Transformation

7.5.1 Mean-Field-Hamiltonian

Weitere Einsicht in das Auftreten von Quasi-Teilchen und das Verhalten von SL bei endlichen Temperaturen erhalten wir durch erneutes Betrachten des BCS-Hamiltonians

$$\mathcal{H}_{\text{BCS}} \equiv \sum_{\mathbf{k}\sigma} \epsilon_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} + \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}'\downarrow} c_{\mathbf{k}'\uparrow}, \quad (7.78)$$

den wir jetzt in mean-field-Näherung (MF) behandeln wollen. Typischerweise wird dabei ein Produkt zweier Operatoren A und B als

$$AB = \langle A \rangle B + \langle B \rangle A - \langle A \rangle \langle B \rangle + (A - \langle A \rangle)(B - \langle B \rangle) \quad (7.79)$$

ersetzt durch Weglassen des letzten 'Fluktuations-Terms', d.h.

$$AB \rightarrow \langle A \rangle B + \langle B \rangle A - \langle A \rangle \langle B \rangle. \quad (7.80)$$

Dazu wählen wir im Wechselwirkungsterm

$$A = c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger, \quad B = c_{-\mathbf{k}'\downarrow} c_{\mathbf{k}'\uparrow}, \quad (7.81)$$

denn wir wollen uns bei der Bildung der Erwartungswerte von den Cooper-Paaren in der BCS-Wellenfunktion $|\Psi_0\rangle$ leiten lassen. Dort gilt z.B.

$$\langle \Psi_0 | c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger | \Psi_0 \rangle = u_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}} \neq 0. \quad (7.82)$$

Jetzt definieren wir etwas allgemeiner

$$F_{\mathbf{k}} \equiv \langle c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger \rangle \quad (7.83)$$

und schreiben damit den BCS-Hamiltonian in mean-field-Näherung,

$$\mathcal{H}_{\text{BCS}}^{(MF)} \equiv \sum_{\mathbf{k}\sigma} \epsilon_k c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} + \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \left(F_{\mathbf{k}} c_{-\mathbf{k}'\downarrow} c_{\mathbf{k}'\uparrow} + F_{\mathbf{k}'}^* c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger - F_{\mathbf{k}} F_{\mathbf{k}'}^* \right) \quad (7.84)$$

$$= \sum_{\mathbf{k}\sigma} \epsilon_k c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} - \sum_{\mathbf{k}} \Delta_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger - \sum_{\mathbf{k}} \Delta_{\mathbf{k}}^* c_{-\mathbf{k}\downarrow} c_{\mathbf{k}\uparrow} - \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} F_{\mathbf{k}} F_{\mathbf{k}'}^* \quad (7.85)$$

$$\Delta_{\mathbf{k}} = - \sum_{\mathbf{k}'} V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \langle c_{-\mathbf{k}'\downarrow} c_{\mathbf{k}'\uparrow} \rangle. \quad (7.86)$$

Erwartungswerte $\langle \dots \rangle$ sollen im Folgenden selbstkonsistent und auch bei endlichen Temperaturen T berechnet werden. Die zugehörige Zustands-Dichtematrix wird dabei erst einmal nicht als bekannt vorausgesetzt. Die Notation $\Delta_{\mathbf{k}}$ wurde aber bereits als das uns vom $T = 0$ -Fall bekannte 'gap' gewählt, das im Folgenden durch eine Selbstkonsistenz-Gleichung berechnet wird, die sich als nichts anderes als die Verallgemeinerung der gap-Gleichung Gl. (7.63) zu endlichen Temperaturen herausstellen wird.

Der mean-field Hamiltonian $\mathcal{H}_{\text{BCS}}^{(MF)}$ ist nun quadratisch in den fermionischen Erzeugern und Vernichtern und kann deshalb durch eine unitäre Transformation (**Bogoliubov-Transformation**) diagonalisiert werden (BRUUS/FLENSBERG, hier Vorzeichenwahl wie in SCHRIEFFER)

$$\begin{pmatrix} \gamma_{\mathbf{k}\uparrow} \\ \gamma_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} u_{\mathbf{k}}^* & -v_{\mathbf{k}} \\ v_{\mathbf{k}}^* & u_{\mathbf{k}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{\mathbf{k}\uparrow} \\ c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger \end{pmatrix} \quad (7.87)$$

$$|u_{\mathbf{k}}|^2 = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{\epsilon_k}{E_{\mathbf{k}}} \right), \quad |v_{\mathbf{k}}|^2 = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{\epsilon_k}{E_{\mathbf{k}}} \right) \quad (7.88)$$

$$E_{\mathbf{k}} = \sqrt{\epsilon_k^2 + |\Delta_{\mathbf{k}}|^2}. \quad (7.89)$$

Der BCS-Hamiltonian wird damit zu (AUFGABE)

$$\mathcal{H}_{\text{BCS}}^{(MF)} \equiv \sum_{\mathbf{k}\sigma} E_{\mathbf{k}} \gamma_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger \gamma_{\mathbf{k}\sigma} + E_0 \quad (7.90)$$

mit einer Konstanten E_0 (AUFGABE).

7.5.2 Quasiteilchen

Die neuen Bogoliubov-Operatoren γ^\dagger und γ sind Linearkombinationen der ursprünglichen Elektronen-Erzeugern und -Vernichtern, z.B.

$$\gamma_{\mathbf{k}\uparrow} = u_{\mathbf{k}}^* c_{\mathbf{k}\uparrow} - v_{\mathbf{k}} c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger \quad (7.91)$$

Die Kombination von Erzeugern mit Vernichtern ist ungewöhnlich und unterscheidet sich von dem üblichen Wechsel einer Einteilchen-Basis, der in zweiter Quantisierung z.B.

$$c_\alpha = \sum_n \langle \alpha | n \rangle c_n \quad (7.92)$$

für einen Wechsel $|n\rangle \rightarrow |\alpha\rangle$ lautet. Bei der Bogoliubov-Transformation werden Teilräume des Fockraums mit unterschiedlicher Teilchenzahl transformiert.

Formal erfüllen die Bogoliubov-Operatoren *Antivertauschungsrelationen*, z.B. (AUF-GABE)

$$\{\gamma_{\mathbf{k}\sigma}, \gamma_{\mathbf{k}'\sigma'}^\dagger\} = \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \delta_{\sigma\sigma'}. \quad (7.93)$$

Für einen thermischen Zustand mit $\mathcal{H}_{\text{BCS}}^{(MF)}$ gilt dann z.B.

$$\rho_{\text{eq}} = \frac{e^{-\beta\mathcal{H}_{\text{BCS}}^{(MF)}}}{Z} \rightsquigarrow \langle \gamma_{\mathbf{k}'\sigma'}^\dagger \gamma_{\mathbf{k}\sigma} \rangle_{\text{eq}} = f(E_{\mathbf{k}}), \quad f(E) = \frac{1}{e^{\beta E} + 1} \quad (7.94)$$

wie bei der Fermi-Statistik, allerdings ohne chemisches Potential μ . Der Grundzustand von $\mathcal{H}_{\text{BCS}}^{(MF)}$ entspricht dem Zustand ohne **Bogoliubov-Quasiteilchen**, d.h. Besetzung $\langle \gamma_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger \gamma_{\mathbf{k}\sigma} \rangle = 0$. Der Grundzustand $|\Psi_0\rangle$ ist durch

$$\gamma_{\mathbf{k}\uparrow} |\Psi_0\rangle = (u_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\uparrow} - v_{\mathbf{k}} c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger) |\Psi_0\rangle = 0 \quad (7.95)$$

$$\gamma_{-\mathbf{k}\downarrow} |\Psi_0\rangle = (u_{\mathbf{k}} c_{-\mathbf{k}\downarrow} + v_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger) |\Psi_0\rangle = 0 \quad (7.96)$$

gegeben (wir beschränken uns jetzt wieder auf rein reelle $u_{\mathbf{k}}, v_{\mathbf{k}}$). Der normierte Grundzustand $|\Psi_0\rangle$ ist der BCS-Zustand Gl. (7.49)

$$|\Psi_0\rangle = \prod_{\mathbf{k}} (u_{\mathbf{k}} + v_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger) |0\rangle, \quad (7.97)$$

für ihn gilt z.B.

$$c_{\mathbf{p}\uparrow}^\dagger |\Psi_0\rangle = u_{\mathbf{p}} |\Psi_{\mathbf{p}\uparrow}\rangle, \quad c_{-\mathbf{p}\downarrow} |\Psi_0\rangle = -v_{\mathbf{p}} |\Psi_{\mathbf{p}\uparrow}\rangle \quad (7.98)$$

$$|\Psi_{\mathbf{p}\uparrow}\rangle \equiv c_{\mathbf{p}\uparrow}^\dagger \prod_{\mathbf{k} \neq \mathbf{p}} (u_{\mathbf{k}} + v_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger) |0\rangle, \quad (7.99)$$

woraus $\gamma_{-\mathbf{p}\downarrow} |\Psi_0\rangle = 0$ folgt. Weiterhin wird aus dem Grundzustand $|\Psi_0\rangle$ durch Anwendung der Bogoliubov-Erzeuger

$$\gamma_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger |\Psi_0\rangle = (u_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger - v_{\mathbf{k}} c_{-\mathbf{k}\downarrow}) |\Psi_0\rangle = (u_{\mathbf{k}} u_{\mathbf{k}} - v_{\mathbf{k}} (-v_{\mathbf{k}})) |\Psi_{\mathbf{k}\uparrow}\rangle = |\Psi_{\mathbf{k}\uparrow}\rangle \quad (7.100)$$

wegen der Normierung $u_{\mathbf{k}}^2 + v_{\mathbf{k}}^2 = 1$.

Definition Der Zustand

$$\gamma_{\mathbf{p}\uparrow}^\dagger |\Psi_0\rangle = c_{\mathbf{p}\uparrow}^\dagger \prod_{\mathbf{k} \neq \mathbf{p}} (u_{\mathbf{k}} + v_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger) |0\rangle \equiv |\Psi_{\mathbf{p}\uparrow}\rangle \quad (7.101)$$

heißt **(Ein)-Quasiteilchenzustand** oder **'Quasiteilchen'** bzw. Quasiteilchen-Anregung zum Impuls/Spin $\mathbf{p} \uparrow$, er entspricht einem zusätzlichem Elektron $\mathbf{p} \uparrow$ über dem um ein Cooper-Paar \mathbf{p} verringertem BCS-Zustand. Die Quasiteilchen gehorchen wegen der fermionischen Antivertauschungsrelationen der Bogoliubov-Operatoren der Fermi-Statistik. Die Energie zur Erzeugung eines Quasiteilchens $\mathbf{p} \uparrow$ ist wegen $\mathcal{H}_{\text{BCS}}^{(MF)} \equiv \sum_{\mathbf{k}\sigma} E_{\mathbf{k}} \gamma_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger \gamma_{\mathbf{k}\sigma}$ durch $E_{\mathbf{p}} = \sqrt{\epsilon_{\mathbf{p}}^2 + |\Delta_{\mathbf{p}}|^2}$ gegeben.

7.5.3 Endliche Temperaturen

Ein grosser Vorteil der Bogoliubov-Methode ist, dass man sofort Ergebnisse zu endlichen Temperaturen $T > 0$ erhält. Die Selbstkonsistenzgleichung für das gap $\Delta_{\mathbf{k}}$ wird durch Übergang zu den γ -Operatoren zu

$$\Delta_{\mathbf{k}} = - \sum_{\mathbf{k}'} V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \langle c_{-\mathbf{k}'\downarrow} c_{\mathbf{k}'\uparrow} \rangle = - \sum_{\mathbf{k}'} V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} u_{\mathbf{k}'} v_{\mathbf{k}'} (1 - 2f(E_{\mathbf{k}'})) \quad (7.102)$$

$$= - \sum_{\mathbf{k}'} V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \frac{\Delta_{\mathbf{k}'}}{2E_{\mathbf{k}'}} \tanh \frac{1}{2} \beta E_{\mathbf{k}'}. \quad (7.103)$$

Wie vorher benutzen wir wieder die BCS-Näherung für die Wechselwirkung

$$\begin{aligned} V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} &= -g < 0, \quad |\epsilon_{\mathbf{k}}|, |\epsilon_{\mathbf{k}'}| < \epsilon_c \\ &= 0, \quad \text{sonst.}, \quad \text{BCS-Näherung für Wechselwirkung,} \end{aligned} \quad (7.104)$$

so dass folgt

$$\begin{aligned} \Delta_{\mathbf{k}} &= \Delta, \quad |\epsilon_{\mathbf{k}}| < \epsilon_c \\ &= 0, \quad \text{sonst.} \end{aligned} \quad (7.105)$$

Wir lösen die gap-Gleichung bei der *kritischen Temperatur* T_c des SL, die durch

$$\Delta(T_c) = 0 \quad (7.106)$$

definiert ist. Dann ist $E_{\mathbf{k}} = |\epsilon_{\mathbf{k}}|$, und wir erhalten aus Gl. (7.102) mit $\beta_c \equiv 1/T_c$

$$\frac{1}{g} = N(0) \int_{-\epsilon_c}^{\epsilon_c} d\epsilon \frac{\tanh \frac{1}{2} \beta_c \epsilon}{\epsilon}. \quad (7.107)$$

Die Berechnung des Integrals ergibt für $\beta_c \epsilon_c \gg 1$ die Gleichung

$$\frac{1}{gN(0)} = \ln \left(\frac{2e^c}{\pi} \right) \frac{\epsilon_c}{T_c}. \quad (7.108)$$

Mit dem gap bei Temperatur Null, Gl. (7.66)

$$\Delta(T=0) = 2\epsilon_c \exp \left(-\frac{1}{gN(0)} \right), \quad c \equiv 0.577\dots, \quad \text{Euler-Konstante} \quad (7.109)$$

bekommt man damit den wichtigen Zusammenhang

$$\boxed{\frac{2\Delta(T=0)}{T_c} = \frac{2\pi}{e^c}. \quad (7.110)}$$

Dieser Zusammenhang kann für $gN(0) \ll 1$ (was hier vorausgesetzt war) als ein **Gesetz der korrespondierenden Zustände** interpretiert werden. Das Verhältnis vom Gap bei $T=0$ zur kritischen Temperatur ist für alle Supraleiter gleich.

Als Funktion der Temperatur verhält sich $\Delta(T)$ in der Nähe von T_c wie bei einem Phasenübergang zweiter Ordnung, und zwar findet man durch Entwickeln um $\Delta=0$

$$\Delta(T \rightarrow T_c) = \pi \left(\frac{8}{7\zeta(3)} \right)^{1/2} T_c \left(1 - \frac{T}{T_c} \right)^\beta, \quad \beta = \frac{1}{2}. \quad (7.111)$$

Das Gap Δ ist der **Ordnungsparameter** des Supraleiter-Normalleiter Phasenübergangs, der in der BCS-Theorie durch den **kritischen Exponenten** $\beta = \frac{1}{2}$ charakterisiert ist. Der Wert $\beta = \frac{1}{2}$ ist dabei typisch für eine *mean-field-Theorie*, vgl. SKRIPT THERMODYNAMIK.

7.6 Meissner-Effekt, London-Gleichung

Ein äusseres Magnetfeld mit Vektorpotential \mathbf{A} dringt nur bis zur *Londonschen Eindringtiefe* λ in den SL ein, die aus der Londonschen Gleichung (1935)

$$\mathbf{j} = -\frac{e^2 n_s}{m} \mathbf{A} \quad (7.112)$$

und den Maxwell-Gleichungen berechnet wird, wobei n_s die Dichte der supraleitenden Elektronen ist. Die Londonsche Gleichung wurde zunächst postuliert und wird dann im Rahmen der BCS-Theorie begründet und interpretiert.

7.6.1 Stromdichteoperator

Bei Anwesenheit elektromagnetischer Felder hat der quantenmechanische Stromdichte-Operator für ein Teilchen mit Ladung q zwei Anteile - einen paramagnetischen und einen diamagnetischen. Mit der **minimalen Kopplung** ersetzt man den kanonischen Impuls \mathbf{p} durch den kinematischen Impuls

$$\mathbf{p} = \frac{\hbar}{i} \nabla, \quad \text{kanonischer Impuls} \quad (7.113)$$

$$m\mathbf{v} \equiv \mathbf{p} - \frac{q}{c} \mathbf{A}(\mathbf{r}, t), \quad \text{kinematischer Impuls}, \quad (7.114)$$

denn damit hat man **Eichinvarianz** und es folgt die richtige kinetische Bewegungsgleichung mit der Lorentzkraft auf das Teilchen der Ladung q , s. SKRIPT QM (2009).

In erster Quantisierung lautet der Stromdichteoperator für Elektronen der Masse m und Ladung $q = -e$

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}) \equiv \frac{-e}{2} \sum_{j=1}^N \left[\mathbf{v}_j \delta^{(d)}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) + \delta^{(d)}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) \mathbf{v}_j \right]. \quad (7.115)$$

Diese Form ist symmetrisch bezüglich der Reihenfolge von Orts- und Impulsoperatoren. Sie ist kompatibel mit der Coulomb-Eichung

$$\text{div} \mathbf{A} = 0, \quad (7.116)$$

die in der nicht-relativistischen Theorie meist verwendet wird. Man schreibt

$$\begin{aligned}\mathbf{j}(\mathbf{r}, t) &\equiv \mathbf{j}_p(\mathbf{r}) + \mathbf{j}_d(\mathbf{r}) & (7.117) \\ \mathbf{j}_p(\mathbf{r}, t) &\equiv \frac{-e}{2m} \sum_{j=1}^N \left[\mathbf{p}_j \delta^{(d)}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) + \delta^{(d)}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) \mathbf{p}_j \right], & \text{paramagnetischer Anteil} \\ \mathbf{j}_d(\mathbf{r}, t) &\equiv -\frac{e^2}{mc} \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) \sum_{j=1}^N \delta^{(d)}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) = -\frac{e^2}{mc} \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) \rho(\mathbf{r}), & \text{diamagnetischer Anteil}\end{aligned}$$

mit dem Operator der Teilchenzahldichte $\rho(\mathbf{r})$.

7.6.2 Londons Annahme

(CZYCHOLL) In normalen Metallen, die das Ohmsche Gesetz

$$\mathbf{j} = \sigma \mathbf{E} \quad (7.118)$$

erfüllen (Stromdichte ist proportional zur elektrischen Feldstärke), läßt sich aus den Maxwell-Gleichungen die Telegraphen-Gleichung herleiten, womit man den sogenannten Skin-Effekt erklären kann, d.h. das exponentiell abklingende Eindringen elektromagnetischer Wechselfelder in Leiter. Einen analogen Effekt für das exponentiell abklingende Eindringen von Magnetfeldern in einen Supraleiter erhält man aus den Maxwell-Gleichungen unter der Annahme, dass im SL die Stromdichte proportional zum Vektorpotential ist.

Das einfache Drude-Modell einer Leitfähigkeit geht aus von

$$m\dot{\mathbf{v}} = -e\mathbf{E} - \frac{m}{\tau} \mathbf{v} \rightarrow -e\mathbf{E}, \quad \tau = \infty \quad (7.119)$$

$$\rightsquigarrow \frac{d}{dt} \mathbf{j} = \frac{d}{dt} (-e) \mathbf{v} n = \frac{ne^2}{m} \mathbf{E}, \quad n = \text{const.} \quad (7.120)$$

Mit $\mathbf{E} = -\frac{d}{dt} \mathbf{A}$ (ohne skalares Potential) ergibt sich durch Vergleich und mit Weglassen der Integrationskonstanten

$$\mathbf{j} = -\frac{ne^2}{mc} \mathbf{A}, \quad \text{Londonscher Ansatz.} \quad (7.121)$$

Hier ist n zunächst die Dichte der Elektronen. Im nächsten Schritt ersetzt man n nun phänomenologisch

$$n \rightarrow n_s, \quad \text{'Dichte der supraleitenden Elektronen'}. \quad (7.122)$$

Aus dem Londonschen Ansatz (1935) kann nun das Eindringen eines statischen Magnetfeldes z.B. in einen SL-Halbraum mit Hilfe der Maxwell-Gleichungen berechnet werden (AUFGABE). Das Magnetfeld fällt auf der Längenskala

$$\lambda_L \equiv \sqrt{\frac{mc^2}{4\pi n_s e^2}}, \quad \text{Londonsche Eindringtiefe.} \quad (7.123)$$

im Inneren des SL exponentiell ab, was den Meissner-Effekt erklärt.

Der Vergleich des Londonschen Ansatzes mit dem Ausdruck für den Stromdichteoperator

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}) \equiv \mathbf{j}_p(\mathbf{r}) + \mathbf{j}_d(\mathbf{r}) = \mathbf{j}_p(\mathbf{r}) - \frac{e^2}{mc} \mathbf{A}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) \quad (7.124)$$

legt nahe, ein Verschwinden des paramagnetischen Stroms im SL zu vermuten. London spekulierte, dass wegen einer ‘Steifheit’ der Wellenfunktion des SL gegenüber einem äußeren Magnetfeld der Erwartungswert

$$\langle \mathbf{j}_p(\mathbf{r}) \rangle \quad (7.125)$$

im SL mit statischem Magnetfeld verschwindet. Falls $\langle \mathbf{j}_p(\mathbf{r}) \rangle = O(\mathbf{A})^2$, so gilt dann zumindest

$$\langle \mathbf{j}(\mathbf{r}) \rangle = -\frac{n_s e^2}{mc} \mathbf{A} + O(\mathbf{A})^2, \quad n_s = \langle \rho \rangle \quad (7.126)$$

und die London-Gleichung ist für schwache Vektorpotentiale, d.h. schwache Magnetfelder erfüllt.

7.6.3 Mikroskopische Begründung der Londonschen Vermutung

Die Mikroskopische Begründung der Londonschen Vermutung erfolgt aus einer Kombination der BCS-Wellenfunktion mit Störungstheorie im Magnetfeld, oder alternativ direkt mit dem Bogoliubov-diagonalisiertem BCS-Hamiltonian.

AUFABE: Benutze die Bogoliubov-Operatoren und

$$\begin{pmatrix} \gamma_{\mathbf{k}\uparrow} \\ \gamma_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} u_{\mathbf{k}}^* & -v_{\mathbf{k}} \\ v_{\mathbf{k}}^* & u_{\mathbf{k}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{\mathbf{k}\uparrow} \\ c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger \end{pmatrix} \equiv U \begin{pmatrix} c_{\mathbf{k}\uparrow} \\ c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger \end{pmatrix}, \quad (7.127)$$

um die Darstellung des paramagnetischen Ladungs-Stromdichteoperators im Supraleiter in 2. Quantisierung,

$$\mathbf{j}_p \equiv \mathbf{j}_p(\mathbf{q} = 0) \equiv \frac{-e\hbar}{m} \sum_{\mathbf{k}\sigma} \mathbf{k} c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} = \frac{-e\hbar}{m} \sum_{\mathbf{k}\sigma=\pm} \mathbf{k}\sigma \gamma_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger \gamma_{\mathbf{k}\sigma}, \quad (7.128)$$

herzuleiten.

Jetzt betrachten wir eine Störung des BCS-Hamiltonians durch ein zeitlich konstantes Magnetfeld mit Vektorpotential $\mathbf{A}(\mathbf{r})$

$$\begin{aligned} \mathcal{H} &= \mathcal{H}_{\text{BCS}}^{(MF)} + \mathcal{H}_1 \\ \mathcal{H}_{\text{BCS}}^{(MF)} &\equiv \sum_{\mathbf{k}\sigma} E_{\mathbf{k}} \gamma_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger \gamma_{\mathbf{k}\sigma} + E_0 \end{aligned} \quad (7.129)$$

$$\mathcal{H}_1 \equiv - \int d\mathbf{r} \mathbf{j}_p(\mathbf{r}) \mathbf{A}(\mathbf{r}) = -\frac{1}{L^d} \sum_{\mathbf{q}} \mathbf{j}_p(\mathbf{q}) \mathbf{A}(-\mathbf{q}). \quad (7.130)$$

wobei nur der Term linear in $\mathbf{A}(\mathbf{r})$ mitgenommen wurde. Als nächste Vereinfachung nehmen wir nur noch die $\mathbf{q} = 0$ -Komponente des Vektorpotentials mit, da wir uns für räumlich homogene Felder interessieren bzw. für Felder, die räumlich sehr langsam variieren. Diese Vereinfachung ist allerdings sehr mit Vorsicht zu genießen¹. Der Hamiltonian ist jetzt in der Tat diagonal,

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{\text{BCS}}^{(MF)} - \frac{1}{L^d} \mathbf{j}_p(\mathbf{q} = 0) \mathbf{A}(\mathbf{q} = 0) \quad (7.131)$$

$$= \sum_{\mathbf{k}\sigma} \left(E_{\mathbf{k}} + \frac{e\hbar}{mcL^d} \mathbf{k}\sigma \mathbf{A}(\mathbf{q} = 0) \right) \gamma_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger \gamma_{\mathbf{k}\sigma} + E_0, \quad (7.132)$$

und der Erwartungswert von $\mathbf{j}_p(\mathbf{q} = 0)$ kann damit einfach berechnet werden,

$$\langle \mathbf{j}_p(\mathbf{q} = 0) \rangle = \frac{-e}{m} \sum_{\mathbf{k}\sigma=\pm} \mathbf{k}\sigma f \left(E_{\mathbf{k}} + \frac{e}{mcL^d} \mathbf{k}\sigma \mathbf{A}(\mathbf{q} = 0) \right) \quad (7.133)$$

$$= \frac{-e}{m} \frac{2e}{mcL^d} \sum_{\mathbf{k}} \mathbf{k} (\mathbf{k} \mathbf{A}(\mathbf{q} = 0)) \frac{\partial f}{\partial E_{\mathbf{k}}} + O(\mathbf{A})^2. \quad (7.134)$$

mit der Fermifunktion $f(E)$ der Bogoliubov-Fermionen. Die \mathbf{k} -Summe läßt sich jetzt wieder in ein Energie-Integral umwandeln (AUFGABE), und man erhält für den gesamten Ladungsdichtestrom

$$\langle \mathbf{j} \rangle \equiv \langle \mathbf{j}_p(\mathbf{q} = 0) + \mathbf{j}_d(\mathbf{q} = 0) \rangle \quad (7.135)$$

$$= \frac{ne^2}{mc} \left(2 \int_{\Delta}^{\infty} dE \left[(-f'(E)) \frac{E}{\sqrt{E^2 + \Delta^2}} \right] - 1 \right) \mathbf{A}(\mathbf{q} = 0). \quad (7.136)$$

Im *Normalzustand* verschwindet das Gap, $\Delta = 0$, und der Erwartungswert der Stromdichte wird Null: para- und diamagnetischer Anteil heben sich gerade weg. Im SL dagegen ist $\Delta \neq 0$ und die beiden Anteile kompensieren sich nicht mehr.

7.7 Wichtige weitere Eigenschaften von Supraleitern

Zum Schluss stellen wir hier einige wichtige und interessante Eigenschaften von SL kurz zusammen (Details sollen in Seminarvorträgen zum Thema ‘Quanten-Materie’ nächstes Wintersemester 2010/11 besprochen werden).

7.7.1 Spontan gebrochene globale $U(1)$ -Eichinvarianz

Unterhalb der kritischen Temperatur T_c erhält der Ordnungsparameter

$$\Delta_{\mathbf{k}} = - \sum_{\mathbf{k}'} V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \langle c_{-\mathbf{k}'\downarrow} c_{\mathbf{k}'\uparrow} \rangle \quad (7.137)$$

¹ Das Ergebnis, das wir erhalten, ist aber korrekt. Für eine genauere Diskussion siehe SCHRIEFFER oder DE GENNES.

einen endlichen, makroskopischen Wert mit einem bestimmten Betrag und einer bestimmten Phase ϕ , obwohl der zugrundeliegende Hamiltonian invariant unter Transformationen der Erzeuger und Vernichter, $c \rightarrow ce^{i\phi}$ etc., ist. Diese Art von *spontaner Symmetriebrechung* tritt in vielen Bereichen der Physik auf, angefangen von Kristallen, Ferromagneten, Bose-Einstein-Kondensaten, Supraleitern, bis hin zum Higgs-Mechanismus in der relativistischen Teilchenphysik.

7.7.2 Josephson-Effekt

Zwischen zwei Supraleitern mit Phasendifferenz $\phi_1 - \phi_2$ der Ordnungsparameter Δ existiert bei Verbindung über einen dünnen, isolierenden Tunnelkontakt ein endlicher Gleichgewichtsstrom (**Josephson-Strom**)

$$I_J = \frac{\pi}{2} \frac{\Delta}{eR_N} \tanh\left(\frac{\Delta\beta}{2}\right) \sin(\phi_1 - \phi_2), \quad (7.138)$$

wobei R_N der Tunnel-Widerstand im Normalzustand ist.

7.7.3 Andreev-Reflektion

An einem Normalleiter-Supraleiter-Kontakt fällt ein Elektron $\mathbf{k} \uparrow$ mit ‘sub-gap’-Energie $< \Delta$ auf den SL. Dort wird ein Cooper-Paar erzeugt, das sich in Richtung von \mathbf{k} weiterbewegt. Gleichzeitig wird im Normalleiter ein *Loch* mit Impuls $-\mathbf{k}$ und Spin \downarrow *retro-reflektiert* (SKIZZE). Diese Art von Reflektion ist für mesoskopische Supraleiter von grosser Bedeutung und wird auch im Zusammenhang mit der Erzeugung von verschränkten Wellenfunktionen in der Quanten-Informationstheorie diskutiert.

8. MAGNETISMUS

(ASHCROFT/MERMIN, YOSHIDA) Magnetismus äußert sich im Verhalten von Materie in einem Magnetfeld \mathbf{B} . Unterschiedliche magnetische Phänomene basieren auf den magnetischen Eigenschaften (nach aufsteigender Komplexität): a) einzelner Elektronen (Spin, Bahndrehimpuls), b) einzelner Atome bzw. Ionen (Atomphysik, Schalenmodell, Spin-Bahn-Kopplung, Hund'sche Regeln...), und c) Wechselwirkungseffekten. Bereits b) ist ja eigentlich ein Vielteilchenproblem, das in der Festkörperphysik allerdings vereinfacht behandelt wird, um sich voll auf die komplexen Phänomene aus c) zu konzentrieren.

8.1 Freie Elektronen

Die Ladung des Elektrons sei $-e < 0$). Im Magnetfeld \mathbf{B} ist der einfachste Hamiltonian dann (Pauli-Gleichung!)

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{\text{dia}} + \mathcal{H}_{\text{Zeeman}} \quad (8.1)$$

$$\mathcal{H}_{\text{dia}} = \frac{1}{2m} \left(\mathbf{p} + \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^2, \quad \mathcal{H}_{\text{Zeeman}} \equiv g_0 \mu_B \mathbf{B} \mathbf{S} \quad (8.2)$$

wobei $\mathbf{B} = \text{rot} \mathbf{A}$ und

$$\mu_B \equiv \frac{e \hbar}{2mc}, \quad \text{Bohrsches Magneton} \quad (8.3)$$

$$g_0 = 2 \left[1 + \frac{\alpha}{2\pi} + O(\alpha^2) \right] \approx 2.0023, \quad \alpha = \frac{e^2}{\hbar c} \approx \frac{1}{137}, \quad \text{Feinstrukturkonstante} \quad (8.4)$$

Weiterhin ist $\mathbf{S} = \frac{1}{2} \boldsymbol{\sigma}$ der Operator des Elektronen-Spins mit dem Vektor $\boldsymbol{\sigma}$ der Pauli-matrizen.

Es gibt zwei konzeptionell äußerst einfache, auf \mathcal{H}_{dia} und $\mathcal{H}_{\text{Zeeman}}$ beruhende magnetische Effekte für wechselwirkungsfreie Elektronen (z.B. als Modell eines Metalls): **Landau-Diamagnetismus** sowie **Pauli-Paramagnetismus**. Beide werden meist getrennt behandelt, da man an den Suszeptibilitäten, also an Effekten linear in \mathbf{B} interessiert ist.

8.1.1 Pauli-Paramagnetismus

Wir diskutieren den Zeeman-Term

$$\mathcal{H}_{\text{Zeeman}} = g_0 \mu_B \mathbf{B} \mathbf{S} \equiv -\boldsymbol{\mu} \mathbf{B}, \quad \boldsymbol{\mu} \equiv -g_0 \mu_B \mathbf{S}, \quad \text{magnetisches Moment } \boldsymbol{\mu}. \quad (8.5)$$

Der Operator des magnetischen Moments $\boldsymbol{\mu}$ wird dabei über die Korrespondenz zum entsprechenden Ausdruck der potentiellen Energie eines magnetischen Moments im Magnetfeld definiert, der aus der klassischen Magnetostatik bekannt ist. Der Spin des Elektrons erzeugt also ein magnetisches Moment. Für ein konstantes Magnetfeld B in z -Richtung und mit $g_0 \approx 2$ gilt dann

$$\mathcal{H}_{PP} \equiv \frac{1}{2m} \mathbf{p}^2 + V(\mathbf{r}) + \mu_B B \sigma_z + \text{diamagnetischer Teil}, \quad (8.6)$$

wobei hier im Hamiltonian nur der Zeeman-Term betrachtet wird und zusätzlich noch ein elektrostatisches Potential $V(\mathbf{r})$ erlaubt sein soll. Mit der Einteilchenbasis

$$|\alpha\rangle \otimes \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad |\alpha\rangle \otimes \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (8.7)$$

zu den Eigenenergien $\varepsilon_\alpha \pm \mu_B B$ (plus für Spin up, minus für Spin down) lautet \mathcal{H}_{PP} in zweiter Quantisierung

$$\mathcal{H}_{PP} = \sum_{\alpha, \sigma = \pm 1} (\varepsilon_\alpha \pm \mu_B B) c_{\alpha\sigma}^\dagger c_{\alpha\sigma}. \quad (8.8)$$

Entsprechend wird in zweiter Quantisierung der Operator des magnetischen Moments μ_z in z -Richtung zu

$$\mu_z = \sum_{\alpha, \sigma = \pm 1} (-\mu_B \sigma) c_{\alpha\sigma}^\dagger c_{\alpha\sigma} \quad (8.9)$$

Im *thermischen Gleichgewicht* (großkanonisches Ensemble) ist der Erwartungswert von $\boldsymbol{\mu}$ deshalb

$$\langle \mu_z \rangle = -\mu_B \sum_{\alpha} [f(\varepsilon_\alpha + \mu_B B) - f(\varepsilon_\alpha - \mu_B B)] \quad (8.10)$$

mit Fermifunktionen zum chemischen Potential E_F . Mit Hilfe der Zustandsdichte $\nu_1(E) \equiv \sum_{\alpha} \delta(E - \varepsilon_\alpha)$ wird daraus bei Temperatur $T = 0$ in erster Ordnung im Magnetfeld B

$$\langle \mu_z \rangle = 2\mu_B^2 B \nu_1(E_F) + O(B^2), \quad T = 0. \quad (8.11)$$

Daraus erhält man

$$\chi_{\text{Pauli}} \equiv \frac{\partial \langle \mu_z \rangle}{\partial B} = 2\mu_B^2 \nu_1(E_F) \quad T = 0, \quad \text{Pauli-Suszeptibilität freier Elektronen} \quad (8.12)$$

8.1.2 de-Haas-van-Alphen-Effekt

Entsprechend diskutiert man nun den diamagnetischen Anteil mit

$$\mathcal{H}_{\text{dia}} = \frac{1}{2m} \left(\mathbf{p} + \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^2. \quad (8.13)$$

Dieser Hamiltonian liefert für konstantes Magnetfeld $\mathbf{B} = \text{rot} \mathbf{A}$ in z -Richtung die Eigenwerte

$$\varepsilon_n(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + E_n, \quad E_n \equiv \hbar \omega_c \left(n + \frac{1}{2} \right), \quad \text{Landau-Niveaus} \quad (8.14)$$

mit

$$\omega_c \equiv \frac{eB}{mc}, \quad \text{Zyklotron-Frequenz.} \quad (8.15)$$

Senkrecht zum Magnetfeld ist die Bewegung der Elektronen *entartet*, zu jedem n, k gibt es

$$N_s = \frac{L_x L_y}{2\pi l^2}, \quad l \equiv \sqrt{\frac{\hbar c}{|eB|}}, \quad \text{magnetische Länge} \quad (8.16)$$

Zustände mit der gleichen Energie (SKRIPT Quantenmechanik 1, AUFGABE). Die Zustandsdichte pro Volumen für feste Spin-Polarisation ist dann im thermodynamischen Limes

$$\nu_1(E) \equiv \frac{1}{L_x L_y L_z} \sum_k \sum_n N_s \delta(E - \varepsilon_n(k)) \rightarrow \frac{1}{2\pi} \int \frac{dk}{2\pi l^2} \sum_n \delta(E - \varepsilon_n(k)) \quad (8.17)$$

Die Berechnung der Delta-Funktion ergibt (AUFGABE) die Einteilchen-Zustandsdichte in drei Dimensionen im konstanten Magnetfeld,

$$\nu_1(E) = \frac{m^{3/2} \omega_c}{2^{5/2} \pi^2 \hbar^2} \sum_n \frac{\theta(E - E_n)}{\sqrt{E - E_n}}, \quad (8.18)$$

also eine Abfolge von eindimensionalen, inverse-Wurzelförmigen Zustandsdichten mit **van-Hove-Singularitäten** an den Landau-Niveaus E_n (SKIZZE), deren energetischer Abstand $\hbar \omega_c$ ist. Umgekehrt hat die Gleichung $E = E_n$ bei fester Energie E Lösungen als Funktion von $1/B$,

$$\frac{1}{B} = \frac{\hbar e}{mcE} \left(n + \frac{1}{2} \right), \quad n \in \mathbb{N}. \quad (8.19)$$

Bei Variieren von B mit konstantem E sind die Abstände der Singularitäten also $\frac{\hbar e}{mcE} = \frac{1}{B}$. Dieses quasi-oszillatorische Verhalten der Zustandsdichte ist die Grundlage des **de-Haas-van-Alphen-Effekts**: die Magnetisierung M der Elektronen oszilliert als Funktion von $1/B$. Quantitativ berechnen läßt sich das aus der Teilchenzahl N und der inneren Energie U ,

$$N = \int_0^{E_F} dE \nu_1(E), \quad U = \int_0^{E_F} dE E \nu_1(E). \quad (8.20)$$

Damit kann man (numerisch) $U(N, B)$ und die Magnetisierung

$$M(B) = -\frac{\partial U}{\partial B} \quad (8.21)$$

berechnen (SKIZZE, CZYCHOLL). Der de-Haas-van-Alphen-Effekt ist insbesondere interessant zur Vermessung nicht-trivialer Fermiflächen für komplizierte Bänder im \mathbf{k} -Raum (in der obigen Diskussion haben wir uns ja nur auf freie Elektronen beschränkt, wo die Fermifläche eine Kugel ist).

8.1.3 Landau-Diamagnetismus

Aus den Landau-Niveaus läßt sich das großkanonische Potential

$$\Omega(T, V, B, \mu) = -k_B T \ln \mathcal{Z}_{\text{gk}} = -k_B T \int d\varepsilon 2\nu_1(\varepsilon) \ln [1 + e^{-\beta(\varepsilon - \mu)}] \quad (8.22)$$

und die Magnetisierung

$$M(B) = -\frac{\partial \Omega}{\partial B} \quad (8.23)$$

bei endlicher Temperatur konkret berechnen. Das ist konzeptionell sehr einfach (VL THERMODYNAMIK, STATISTIK), die Rechnung ist nur etwas umständlich. Das Ergebnis für die Landau-Suszeptibilität ist

$$\chi_{\text{Landau}} = -\frac{1}{3} \chi_{\text{Pauli}}, \quad (8.24)$$

also negativ, was als *diamagnetisch* bezeichnet wird. Das induzierte magnetische Moment ist dem erzeugenden Magnetfeld entgegengerichtet. Im Gegensatz hierzu ist der Beitrag der Spins (Zeeman, Gl. (8.12)) positiv und wird als *paramagnetisch* bezeichnet. Das dabei erzeugte magnetische Moment ist zum erzeugenden Magnetfeld parallel.

Eine alternative Berechnung des Landau-Diamagnetismus benutzt die Landau-Quantisierung gar nicht, sondern geht von einer einfachen Störungstheorie in \mathbf{A} in $\mathcal{H}_{\text{Zeeman}}$ aus, wobei dia- und paramagnetischer Anteil der Stromdichte berechnet werden. Die Rechnung hat hier Anknüpfungspunkte mit der entsprechenden Berechnung des Meissner-Effekts in Supraleitern (s. o.). Für mehr Details s. YOSHIDA, Kap. 11.

8.2 Atomarer Magnetismus

Als nächste Stufe betrachten wir jetzt nicht mehr wechselwirkungsfreie Elektronen, sondern Atome, die ja bereits komplizierte Vielteilchensysteme darstellen.

Zunächst gibt es analog zum magnetischen Moment $\boldsymbol{\mu} \equiv -g_0\mu_B\mathbf{S}$ des Elektrons, Gl. (8.5), ein magnetisches Moment des Atomkerns mit Spin \mathbf{I} ,

$$\boldsymbol{\mu} \equiv g_N\mu_N\mathbf{I}, \quad (8.25)$$

mit dem Kern-Magneton $\mu_N = e\hbar/2m_p c$: die Elektronenmasse des Bohr-Magnetons wird durch die Protonenmasse m_p ersetzt. Deshalb kann das magnetische Moment der Kerne häufig vernachlässigt werden (YOSHIDA).

Für die N Elektronen im Atom gibt es im homogenen Magnetfeld mit Vektorpotential $\mathbf{A} = -\frac{1}{2}\mathbf{r} \times \mathbf{B}$ die aus Gl. (8.1) bekannten Korrekturen, die sich als

$$\mathcal{H}_B \equiv \mathcal{H}_1 + \mathcal{H}_2 \equiv \mu_B(\mathbf{L} + g_0\mathbf{S})\mathbf{B} + \frac{e^2 B^2}{8mc^2} \sum_{i=1}^N (x_i^2 + y_i^2) \quad (8.26)$$

zusammenfassen lassen (AUFGABE bzw. ASHCROFT/MERMIN, vgl. auch SKRIPT QM 2007), mit den Operatoren des Gesamt-Bahndrehimpulses \mathbf{L} und dem Operator des Gesamt-Spins \mathbf{S} .

Im Wesentlichen geht es jetzt zunächst darum, das Verhalten eines einzelnen Ions unter dem Einfluß von \mathcal{H}_B zu verstehen. Dazu wird Störungstheorie 2. Ordnung in \mathcal{H}_B verwendet, und zwar ausgehend vom als bekannt angenommenen Grundzustand $|0\rangle$ des Ions¹.

8.2.1 Atom-Modell

Im einfachsten Atom-Modell wird die SG für die N Elektronen in der Molekularfeld-Näherung, die hier *Hartree-Näherung* heißt, selbstkonsistent gelöst. Man erhält dann wie im Wasserstoff-Problem wieder ein Einteilchen-Bild mit Spin-Orbitalen, die mit wechselwirkungsfreien Elektronen ‘gefüllt’ werden (Schalenmodell). Der Grundzustand ist durch Quantenzahlen S, L, J charakterisiert, J steht für den Gesamt-Drehimpuls $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$.

8.2.2 Ionen mit vollständig gefüllten Schalen

In diesem Fall hat der Grundzustand $J = L = S = 0$. Die magnetische Suszeptibilität $\chi = -\frac{\partial \langle \mathcal{H} \rangle_0}{\partial B}$ ist dann gegeben durch

$$\chi = \frac{\partial M}{\partial B} = -\frac{\partial^2}{\partial B^2} \langle 0 | \frac{e^2}{8mc^2} \sum_{i=1}^N (x_i^2 + y_i^2) | 0 \rangle \quad (8.27)$$

$$= -\frac{e^2}{6mc^2} \langle 0 | \sum_{i=1}^N r_i^2 | 0 \rangle, \quad \text{Larmor-Diamagnetismus} \quad (8.28)$$

¹ Atome werden hierbei auch als Ionen mit Ladung Null bezeichnet (ASHCROFT/MERMIN).

wobei $\langle 0 | \sum_{i=1}^N r_i^2 | 0 \rangle = 3 \langle 0 | \sum_{i=1}^N x_i^2 | 0 \rangle$ benutzt wurde. Dieses Ergebnis scheint die magnetischen Suszeptibilitäten z.B. der Edelgas-Atome oder der Ionen Na^+ , Cl^- etc. gut zu repräsentieren.

8.2.3 Ionen mit unvollständig gefüllten Schalen

(ASHCROFT/MERMIN) Dieser Fall ist schwieriger. Die Quantenzahlen $L; S; J$ des Grundzustand $|0\rangle$ werden empirisch durch die *Hundschen Regeln* festgelegt, die aber eine physikalische Basis z.B. in der Spin-Bahn-Kopplung haben. Bezüglich der magnetischen Suszeptibilität macht man jetzt eine Fallunterscheidung:

1) Im Fall $J = 0$ kommt der Hamiltonian \mathcal{H}_1 , Gl. (8.26), in zweiter Ordnung Störungstheorie zum Tragen und liefert einen paramagnetischen Beitrag (**van-Vleck-Paramagnetismus**), der mit dem Larmor-Diamagnetismus Gl. (8.27) konkurriert.

2) Im Fall $J \neq 0$ ist der Grundzustand des Ions $2J + 1$ -fach entartet, und man muss entartete Störungstheorie erster Ordnung mit $\mathcal{H}_1 = \mu_B(\mathbf{L} + g_0\mathbf{S})\mathbf{B}$ durchführen. Im $2J + 1$ -fach entarteten Unterraum des Grundzustands (ohne Magnetfeld) läßt sich diese Störungstheorie effektiv so interpretieren, dass das Ion ein magnetisches Moment

$$\boldsymbol{\mu} = -g(JLS)\mu_B\mathbf{J}, \quad g(JLS) \equiv \frac{3}{2} + \frac{1}{2} \frac{S(S+1) - L(L+1)}{J(J+1)}, \quad \text{Landé-Faktor} \quad (8.29)$$

mit $2J+1$ Einstellungsmöglichkeiten für die Gesamtdrehimpuls-Komponente J_z hat. Das sich hieraus ergebende Problem des **Paramagnetismus eines Systems nichtwechselwirkender magnetischer Momente** ist wohlbekannt aus der statistischen Mechanik (Stichworte **Brillouin-Funktionen**). Für hinreichend hohe Temperaturen befolgt die Suszeptibilität dann

$$\chi_{\text{para}} \propto \frac{1}{T}, \quad \text{Curie-Gesetz} . \quad (8.30)$$

AUFGABE: Berechnung des Vorfaktors im Curie-Gesetz.

8.3 Die Austauschwechselwirkung

(MATTIS, ASHCROFT/MERMIN). Als Wechselwirkung-Hamiltonian zweier magnetischer Momente $\boldsymbol{\mu}_1, \boldsymbol{\mu}_2$ im Abstand r käme im Prinzip eine Dipol-Wechselwirkung

$$\mathcal{H}_{\text{dipol}} \equiv \frac{1}{r^3} [\boldsymbol{\mu}_1\boldsymbol{\mu}_1 - 3(\boldsymbol{\mu}_1\mathbf{e})(\boldsymbol{\mu}_1\mathbf{e})] \quad (8.31)$$

(\mathbf{e} Einheitsvektor zu \mathbf{r}) als Ursache für den Magnetismus in Frage. Die Stärke dieser Wechselwirkung ist jedoch sehr viel kleiner als die Stärke der Austauschwechselwirkung, die sich direkt auf die elektrostatische Wechselwirkung der Elektronen und das Pauli-Prinzip zurückführen läßt. Sie liefert die Heisenberg-Form der Spin-Spin-Wechselwirkung

$$\mathcal{H} = -JS_1S_2 \quad (8.32)$$

mit den Spin-Operatoren $\mathbf{S}_1, \mathbf{S}_2$, die im Folgenden motiviert werden soll.

8.3.1 Heitler-London-Theorie des Wasserstoff-Moleküls

Wir betrachten zwei Elektronen mit dem Hamiltonian

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_a + \mathcal{H}_b + \mathcal{H}_W \quad (8.33)$$

mit Einteilchen-Hamiltonians \mathcal{H}_a , \mathcal{H}_b (jeweils feste Protonen an den Orten \mathbf{R}_a und \mathbf{R}_b) und der Wechselwirkung \mathcal{H}_W zwischen den zwei Elektronen. Für $\mathcal{H}_W = 0$ ist das ein exakt lösbares Problem: die Zweielektronen-Ortswellenfunktionen können aus den Eielektronen-Ortswellenfunktionen $\Psi_\alpha(\mathbf{r})$ konstruiert werden, wobei

$$\mathcal{H}_0 \Psi_\alpha(\mathbf{r}) = \varepsilon_\alpha \Psi_\alpha(\mathbf{r}), \quad \mathcal{H}_0 \equiv \mathcal{H}_a + \mathcal{H}_b \quad (8.34)$$

Wir interessieren uns für die Zustände mit der niedrigsten Energie. Eine gute Näherung für die zwei energetisch niedrigsten WF sind

$$\Psi_+(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_a(\mathbf{r}) + \varphi_b(\mathbf{r})] \quad (8.35)$$

$$\Psi_-(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_a(\mathbf{r}) - \varphi_b(\mathbf{r})], \quad (8.36)$$

d.h. die räumlich zwischen \mathbf{R}_a und \mathbf{R}_b *delokalisierten* symmetrischen bzw. antisymmetrischen Linearkombinationen der um \mathbf{R}_a bzw. \mathbf{R}_b *lokalisierten Grundzustands-WF* $\varphi_a(\mathbf{r})$ bzw. $\varphi_b(\mathbf{r})$ (vgl. unsere Diskussion des Zwei-Niveausystems/Doppelmuldenpotential in QM 1). Dabei erfüllen die zugehörigen Energien $E_+ < E_-$, d.h. $\Psi_+(\mathbf{r})$ ist eine gute Approximation des Grundzustands des Eielektronen-Problems.

Ohne die Wechselwirkung \mathcal{H}_W würde man jetzt für den Grundzustand des Zweielektronen-Problems die symmetrische Wellenfunktion

$$\langle \mathbf{r}_1 \mathbf{r}_2 | GZ \rangle^0 = \Psi_+(\mathbf{r}_1) \Psi_+(\mathbf{r}_2) \quad (8.37)$$

haben. Da die WF inklusive Spin antisymmetrisch bzgl. Teilchenvertauschung sein muß, lautet der Grundzustand inklusive Spin dann also

$$\langle \mathbf{r}_1 \mathbf{r}_2 | GZ \rangle^0 \otimes |S\rangle \quad (8.38)$$

mit dem **Spin-Singlett** $|S\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle]$. Der Grundzustand ist also ein Spin-Singlett, wie es sein muß:

Satz 13. *Der Grundzustand eines Zwei-Elektronen Hamiltonians $\mathcal{H} = \frac{\mathbf{p}_1^2}{2m} + \frac{\mathbf{p}_2^2}{2m} + V(\mathbf{r}_1 \mathbf{r}_2)$ mit skalarem Potential $V(\mathbf{r}_1 \mathbf{r}_2) = V(\mathbf{r}_2 \mathbf{r}_1)$ (kein Magnetfeld) hat im Ortsraum keine Knoten und ist ein Spin-Singlett.*

BEWEIS: s. MATTIS.

Mit Wechselwirkung \mathcal{H}_W würde man jetzt für den Grundzustand unseres Moleküls vielleicht eine Störungstheorie, ausgehend von $\langle \mathbf{r}_1 \mathbf{r}_2 | GZ \rangle^0$, versuchen. Das ist aber keine gute Idee, denn

$$\Psi_+(\mathbf{r}_1) \Psi_+(\mathbf{r}_2) = \frac{1}{2} \left[\varphi_a(\mathbf{r}_1) \varphi_a(\mathbf{r}_2) + \varphi_b(\mathbf{r}_1) \varphi_b(\mathbf{r}_2) + \varphi_a(\mathbf{r}_1) \varphi_b(\mathbf{r}_2) + \varphi_b(\mathbf{r}_1) \varphi_a(\mathbf{r}_2) \right] \quad (8.39)$$

Der unterstrichene Term zeigt, wo das Problem liegt: diese Beiträge entsprechen zwei Elektronen in der Nähe desselben Kerns a bzw. b , was bei Anwesenheit von abstoßender Coulombwechsel zwischen den Elektronen sehr unwahrscheinlich ist.

(MATTIS) Ein besserer Ansatz für den Grundzustand ist es deshalb, nur das Produkt $\varphi_a(\mathbf{r}_1)\varphi_b(\mathbf{r}_2)$ zu nehmen. Genausogut kann man allerdings $\varphi_a(\mathbf{r}_2)\varphi_b(\mathbf{r}_1)$ nehmen, da der gesamte Hamiltonian invariant unter Vertauschung von \mathbf{r}_1 und \mathbf{r}_2 ist. Als Ansatz wählt man deshalb eine **Variations-Wellenfunktion**

$$|\Psi\rangle = c_1|\Psi_1\rangle + c_2|\Psi_2\rangle, \quad \Psi_1(\mathbf{r}_1\mathbf{r}_2) \equiv \varphi_a(\mathbf{r}_1)\varphi_b(\mathbf{r}_2), \quad \Psi_2(\mathbf{r}_1\mathbf{r}_2) \equiv \varphi_a(\mathbf{r}_2)\varphi_b(\mathbf{r}_1) \quad (8.40)$$

in der die Koeffizienten c_1 und c_2 aus der Minimierung des Erwartungswerts der Energie bestimmt werden,

$$E \equiv \frac{\langle\Psi|\mathcal{H}|\Psi\rangle}{\langle\Psi|\Psi\rangle} = \min. \quad (8.41)$$

In die Berechnung von E gehen also die Skalarprodukte

$$V \equiv \langle\Psi_1|\mathcal{H}_W|\Psi_1\rangle = \langle\Psi_2|\mathcal{H}_W|\Psi_2\rangle, \quad \text{Coulomb-Integral} \quad (8.42)$$

$$U \equiv \langle\Psi_1|\mathcal{H}_W|\Psi_2\rangle = \langle\Psi_2|\mathcal{H}_W|\Psi_1\rangle, \quad \text{Austausch-Integral} \quad (8.43)$$

$$l \equiv \langle\varphi_a|\varphi_b\rangle, \quad \text{Überlapp-Integral} \quad (8.44)$$

ein. Es ergeben sich zwei Lösungen (entsprechend den zwei Parametern c_1 und c_2 , AUFGABE)

$$c_1 = c_2, \quad \Psi_{\text{symm}} \propto \Psi_1 + \Psi_2, \quad E_{\text{symm}} \equiv E_s \equiv 2\varepsilon_a + \frac{V+U}{1+l^2} \quad (8.45)$$

$$c_1 = -c_2, \quad \Psi_{\text{antisymm}} \propto \Psi_1 - \Psi_2, \quad E_{\text{antisymm}} \equiv E_t \equiv 2\varepsilon_a + \frac{V-U}{1-l^2}, \quad (8.46)$$

wobei $\varepsilon_a = \varepsilon_b$ die Eigen-Energie zu φ_a ist. Wiederum zeigt sich, dass $E_{\text{symm}} < E_{\text{antisymm}}$, d.h. der Grundzustand ist ein Singlett, wie es sein muß. Weiterhin gibt es drei energetisch angeregte Zustände mit Ψ_{antisymm} als Bahn-Wellenfunktion und den drei Triplets als Spinoren. Zusammenfassend also

$$E_s : |\Psi_s\rangle = |\Psi_{\text{symm}}\rangle \otimes \frac{1}{\sqrt{2}} [|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle] \quad (8.47)$$

$$E_t : |\Psi_{t,1}\rangle = |\Psi_{\text{antisymm}}\rangle \otimes |\uparrow\uparrow\rangle \quad (8.48)$$

$$E_t : |\Psi_{t,0}\rangle = |\Psi_{\text{antisymm}}\rangle \otimes \frac{1}{\sqrt{2}} [|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle] \quad (8.49)$$

$$E_t : |\Psi_{t,-1}\rangle = |\Psi_{\text{antisymm}}\rangle \otimes |\uparrow\uparrow\rangle. \quad (8.50)$$

Das Austausch-Integral (immer rein reelle WF angenommen)

$$U = \langle\Psi_1|\mathcal{H}_W|\Psi_2\rangle = \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \varphi_a(\mathbf{r}_1)\varphi_b(\mathbf{r}_2)\mathcal{H}_W(\mathbf{r}_1\mathbf{r}_2)\varphi_a(\mathbf{r}_2)\varphi_b(\mathbf{r}_1) \quad (8.51)$$

erhält seinen Namen vom Austausch der zwei Variablen $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2$ in $\varphi_a(\mathbf{r}_2)\varphi_b(\mathbf{r}_1)$ unter dem Integral. Die Energiedifferenz

$$J \equiv E_{\text{symm}} - E_{\text{antisymm}} = -2 \frac{Vl^2 - U}{1 - l^4}, \quad \text{Austausch-Konstante} \quad (8.52)$$

geht für große Abstände $|\mathbf{R}_a - \mathbf{R}_b|$ der Protonen gegen

$$J \rightarrow U, \quad (8.53)$$

weshalb J selbst manchmal auch als Austausch-Integral bezeichnet wird. Die Berechnung von J ergibt $J < 0$, wie es sein muß.

8.3.2 Austausch und Heisenberg-Hamiltonian

Wegen des Pauliprinzips ist mit der Bahnwellenfunktion die Spinwellenfunktion automatisch festgelegt: zu Ψ_{symm} gehört ein Spin-Singlett, während zu Ψ_{antisymm} ein Spin-Triplett gehört. Der Spin der Zustände (Grundzustand, erster angeregter Zustand) wird also automatisch durch die Energien E_{symm} und E_{antisymm} festgelegt, obwohl diese aus einem *spin-unabhängigen* Hamiltonian \mathcal{H} bestimmt werden! Es ist also letztlich die elektrostatische Wechselwirkung, die die relative Einstellung der zwei Spins (parallel im Triplett, anti-parallel im Singlett) festlegt. Diese Aussage läßt sich durch einen Spinoperator-Hamiltonian

$$\mathcal{H}^{\text{spin}} \equiv \frac{1}{4}(E_s + 3E_t) - (E_s - E_t)\mathbf{S}_1\mathbf{S}_2 \quad (8.54)$$

formalisieren. $\mathcal{H}^{\text{spin}}$ hat wegen

$$\mathbf{S}^2 = (\mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2)^2 = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{1}{2}\right) + \frac{1}{2} \left(1 + \frac{1}{2}\right) + 2\mathbf{S}_1\mathbf{S}_2 = \frac{3}{2} + 2\mathbf{S}_1\mathbf{S}_2 \quad (8.55)$$

$$\rightsquigarrow \mathbf{S}_1\mathbf{S}_2|S\rangle = -\frac{3}{4}|S\rangle, \quad \text{Singlett}, \quad \mathbf{S}_1\mathbf{S}_2|T\rangle = \frac{1}{4}|T\rangle, \quad \text{Triplett} \quad (8.56)$$

den Eigenwert E_s im Singlett-Zustand $|S\rangle$ und den Eigenwert E_t im Triplett-Zustand $|T\rangle$. Unter Weglassen der Konstante $\frac{1}{4}(E_s + 3E_t)$ können wir dann den Spin-Hamiltonian als

$$\mathcal{H}^{\text{spin}} = -J\mathbf{S}_1\mathbf{S}_2, \quad \text{Heisenberg-Hamiltonian (zwei Spins)} \quad (8.57)$$

definieren. In dem Unterraum der vier Zustände Gl. (8.47) können wir also effektive mit $\mathcal{H}^{\text{spin}}$ das Spektrum beschreiben. Das ist natürlich für das hier vorliegende Problem *zweier* Elektronen ein reiner ‘Overkill’, allerdings wird durch den Heisenberg-Hamiltonian Gl. (8.57) erst richtig klar, wie der Zusammenhang von Spin und elektrostatischer (Austausch)-Wechselwirkung tatsächlich ist.

Der Grundzustand des Wasserstoffmoleküls ist wegen $J < 0$ ein Spin-Singlett, also ein Zustand mit anti-parallelen Spins: ein **‘embryonaler Anti-Ferromagnet’**. $J >$

0 und ein Spin-Triplett würde man dahingegen als ‘**embryonalen Ferromagneten**’ bezeichnen.

Die Verallgemeinerung von Gl. (8.57) auf N Atome mit Austauschwechselwirkung wird jetzt *postuliert*

$$\mathcal{H} = - \sum_{i,j=1}^N J_{ij} \mathbf{S}_i \mathbf{S}_j, \quad \text{Heisenberg-Hamiltonian .} \quad (8.58)$$

Hierbei ist \mathbf{S}_i ein an der Stelle \mathbf{R}_i *lokalisierter* Spin- $\frac{1}{2}$ -Operator, und J_{ij} sind die Kopplungskonstanten, die als Parameter und nicht als auszurechnende Größen aufgefaßt werden sollten (NOLTING/RAMAKANTH). Der Heisenberg-Hamiltonian ist ein Modell zur Beschreibung von Magnetismus lokalisierter magnetischer Momente, vor allem in *Isolatoren*.

8.3.3 Direkter Austausch, Superaustausch, RKKY-Wechselwirkung

Die bisher diskutierte Austauschwechselwirkung beruhte auf dem direkten Überlappen von Wellenfunktionen, z.B. bei der Berechnung des Austauschintegrals in der Heitler-London Theorie. Sie wird als direkte Austauschwechselwirkung bezeichnet.

Wichtiger für den Magnetismus sind etwas allgemeinere Austauschprozesse, z.B. solche, die durch Tunnelprozesse in zweiter Ordnung Störungstheorie entstehen (s. das Hubbard-Modell unten). Ein weiterer Prozess ist die **RKKY-Wechselwirkung**, bei der magnetische Momente indirekt über Leitungsbandelektronen wechselwirken.

8.4 Hubbard-Modell

Magnetismus existiert auch in elektrischen Leitern wie Eisen, Kobalt und Nickel. Hier spricht man von **Band-Magnetismus**, da bei diesen Elementen die $3d$ -Schalen den Magnetismus verursachen (CZYCHOLL): die $3d$ -Elektronen bilden dann Bänder mit ausgedehnten Bloch-Zuständen. Im Gegensatz zum Heisenberg-Hamiltonian sind die wechselwirkenden magnetischen Momente hier beweglich. Wiederum ist aber die Coulomb-Wechselwirkung zusammen mit dem Pauli-Prinzip entscheiden. Das einfachste Modell für eine solche Situation ist

$$\mathcal{H} = \sum_{i,j=1}^N \sum_{\sigma} t_{ij} c_{i\sigma}^{\dagger} c_{j\sigma} + \sum_i U_i \hat{n}_{i\uparrow} \hat{n}_{i\downarrow}, \quad \text{Hubbard-Hamiltonian .} \quad (8.59)$$

mit der *on-site Coulomb-Wechselwirkung* U_i am Gitterplatz i und dem *Tunnel-Matrixelement* t_{ij} , wobei $c_{i\sigma}^{\dagger}$ ein Elektron am Gitterplatz \mathbf{R}_i mit Spin σ erzeugt. Meist wählt man nächste-Nachbar-Wechselwirkung in der Summe im ersten Term mit konstantem t , sowie konstante on-site Coulomb-Wechselwirkung $U_i = U$ auf allen Gitterplätzen.

Für $U_i \equiv 0$ ist das Modell exakt lösbar und beschreibt ein Band von wechselwirkungsfreien Blochelektronen mit Blochvektor \mathbf{k} ,

$$H = \sum_{\mathbf{k}\sigma} \varepsilon_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma}, \quad U_i \equiv 0 \quad (8.60)$$

(den einfachsten Fall hatten wir bereits als tight-binding-Modell bei der Diskussion der Blochwellen kennen gelernt).

Für $t_{ij} \equiv 0$ ist das Modell wieder exakt lösbar und beschreibt einfach isolierte Gitterplätze mit vier Quantenzuständen (leer, Spin up, down, zwei Elektronen).

Im allgemeinen Fall ist das Hubbard-Modell nicht exakt lösbar. Es stellt eines der wichtigsten Modelle der theoretischen Festkörperphysik dar. Für endliches und nicht zu großes N kann man das Hubbard-Modell exakt diagonalieren (per Hand oder per Computer). Das Problem ist allerdings das exponentielle Anwachsen der Dimension des zugehörigen Hilbertraums der Zustände mit der Zahl N der Gitterplätze.

8.4.1 $N = 2$ Gitterplätze

In diesem Fall haben wir

$$\mathcal{H} = -t \sum_{\sigma} (c_{A\sigma}^\dagger c_{B\sigma} + c_{B\sigma}^\dagger c_{A\sigma}) + U_A \hat{n}_{A\uparrow} \hat{n}_{A\downarrow} + U_B \hat{n}_{B\uparrow} \hat{n}_{B\downarrow}. \quad (8.61)$$

Für **ein Elektron** ist das einfach, da dann der WW-Term bedeutungslos wird. Die zwei Eigenzustände sind aus der QM 1 bekannt (Zweiniveausystem), sie haben Energie $E_{\pm} = \pm t$.

Für **zwei Elektronen** ist das schon komplizierter. Da der Grundzustand ein Singlett sein muß, definieren wir die drei Spin-Singletts

$$|S_A\rangle \equiv c_{A\uparrow}^\dagger c_{A\downarrow}^\dagger |0\rangle, \quad |S_B\rangle \equiv c_{B\uparrow}^\dagger c_{B\downarrow}^\dagger |0\rangle \quad (8.62)$$

$$|S\rangle \equiv \frac{1}{\sqrt{2}} (c_{A\uparrow}^\dagger c_{B\downarrow}^\dagger - c_{A\downarrow}^\dagger c_{B\uparrow}^\dagger) |0\rangle \quad (8.63)$$

Es ist z.B.

$$(c_{A\uparrow}^\dagger c_{B\uparrow} + c_{B\uparrow}^\dagger c_{A\uparrow}) c_{A\uparrow}^\dagger c_{B\downarrow}^\dagger |0\rangle = c_{B\uparrow}^\dagger c_{A\uparrow}^\dagger c_{A\uparrow}^\dagger c_{B\downarrow}^\dagger |0\rangle \quad (8.64)$$

$$= -c_{B\uparrow}^\dagger c_{A\uparrow}^\dagger c_{A\uparrow}^\dagger c_{B\downarrow}^\dagger |0\rangle + c_{B\uparrow}^\dagger c_{B\downarrow}^\dagger |0\rangle \quad (8.65)$$

Leicht lassen sich damit die Matrixelemente von \mathcal{H} in der Basis $|S_A\rangle, |S_B\rangle, |S\rangle$ berechnen. Zur Kontrolle kann man direkt in erster Quantisierung nur den Ortsanteil (symmetrische Orts-WF!) betrachten, z.B.

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \langle AA|h|AB + BA\rangle, \quad h = -t(|AA\rangle\langle AB| + |AA\rangle\langle BA| + |BB\rangle\langle BA| + |BB\rangle\langle AB| + H.c.), \quad (8.66)$$

wobei h die Hüpfprozesse zwischen den Gitterplätzen A und B beschreibt. Man erhält also die Matrix

$$H_{\text{singlett}} = \begin{pmatrix} 0 & -\sqrt{2}t & -\sqrt{2}t \\ -\sqrt{2}t & U_A & 0 \\ -\sqrt{2}t & 0 & U_B \end{pmatrix} \quad (8.67)$$

Man kann das sogar noch vereinfachen durch

$$h = -t(|AA\rangle + |BB\rangle)(\langle BA| + \langle AB|) + H.c., \quad (8.68)$$

was den Basiswechsel

$$|S_{\pm}\rangle \equiv \frac{1}{\sqrt{2}}(c_{A\uparrow}^{\dagger}c_{A\downarrow}^{\dagger} \pm c_{B\uparrow}^{\dagger}c_{B\downarrow}^{\dagger})|0\rangle \quad (8.69)$$

$$|S\rangle \equiv \frac{1}{\sqrt{2}}(c_{A\uparrow}^{\dagger}c_{B\downarrow}^{\dagger} - c_{A\downarrow}^{\dagger}c_{B\uparrow}^{\dagger})|0\rangle \quad (8.70)$$

nahelegt, mit dem es nur Tunnel-Übergänge zwischen $|S\rangle$ und $|S_{+}\rangle$ gibt,

$$\langle S|h|S_{+}\rangle = -2t, \quad \langle S|h|S_{-}\rangle = 0, \quad \langle S_{+}|h|S_{-}\rangle. \quad (8.71)$$

($|AA\rangle + |BB\rangle$ in h ist z.B. das $\sqrt{2}$ -Fache des orbitalen Anteils von $|S_{+}\rangle$). Insgesamt also (für $U_B = U_A = U$)

$$H_{\text{singlett}} = \begin{pmatrix} 0 & -2t & 0 \\ -2t & U & 0 \\ 0 & 0 & U \end{pmatrix} \quad (8.72)$$

mit den drei Eigenwerten (SKIZZE)

$$E_0 = \frac{U}{2} - \sqrt{\frac{U^2}{4} + 4t^2}, \quad E_1 = U, \quad E_2 = \frac{U}{2} + \sqrt{\frac{U^2}{4} + 4t^2}. \quad (8.73)$$

Die drei *Triplet-Zustände*

$$|T_{\uparrow}\rangle \equiv c_{A\uparrow}^{\dagger}c_{B\uparrow}^{\dagger}|0\rangle, \quad |T_{\downarrow}\rangle \equiv c_{A\downarrow}^{\dagger}c_{B\downarrow}^{\dagger}|0\rangle \quad (8.74)$$

$$|T_0\rangle \equiv \frac{1}{\sqrt{2}}(c_{A\uparrow}^{\dagger}c_{B\downarrow}^{\dagger} + c_{A\downarrow}^{\dagger}c_{B\uparrow}^{\dagger})|0\rangle \quad (8.75)$$

haben bezüglich Teilchenvertauschung den anti-symmetrischen Ortszustand $\frac{1}{\sqrt{2}}(|AB\rangle - |BA\rangle)$. Sie sind Eigenzustände von h zur Energie Null und damit (da es keine Doppelbesetzungen von A oder B gibt) von \mathcal{H} zur Energie Null. Die Austausch-Konstante dieses Modells ist deshalb

$$J \equiv E_0 - 0 = \frac{U}{2} - \sqrt{\frac{U^2}{4} + 4t^2} < 0, \quad \text{2-Platz Hubbard-Modell.} \quad (8.76)$$

8.4.2 Starkkopplungs-Limes

Für sehr großes $U/t \gg 1$ läßt sich das Hubbard-Modell

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_1 \equiv U \sum_{i=1}^N \hat{n}_{i\uparrow} \hat{n}_{i\downarrow} - t \sum_{i,j=1}^N \sum_{\sigma} c_{i\sigma}^{\dagger} c_{j\sigma} \quad (8.77)$$

bei *halber Füllung*, d.h. Elektronenzahl gleich Zahl der Gitterplätze ($N_e = N$), auf einen Heisenberg-Antiferromagneten abbilden.

Dazu gehen wir vom Fall $t = 0$ aus, wo alle 2^N Grundzustände von \mathcal{H}_0 (Konfigurationen mit jeweils einem Elektron mit Spin auf oder ab pro Gitterplatz) entartet sind und die Energie Null haben. Eine Möglichkeit ist entartete Störungstheorie zweiter Ordnung in \mathcal{H}_t (FRADKIN, ‘Field theories of condensed matter systems’, nach EMERY 1979).

Eine andere Möglichkeit ist eine kanonische Transformation (CZYCHOLL)

$$\tilde{H} = e^{-iS} \mathcal{H} e^{iS} = \mathcal{H} + i[\mathcal{H}, S] - \frac{1}{2} [[\mathcal{H}, S], S] + \dots \quad (8.78)$$

$$i[\mathcal{H}_0, S] = -\mathcal{H}_1 \rightsquigarrow \tilde{H} = \mathcal{H}_0 + \frac{i}{2} [\mathcal{H}_1, S] + \dots, \quad (8.79)$$

was bis zu Termen quadratisch in \mathcal{H}_1 exakt ist, denn explizit gilt mit den Eigenzuständen $|n\rangle$ von \mathcal{H}_0 die Matrix-Darstellung

$$i\langle m | [\mathcal{H}_0, S] | n \rangle = -\langle m | \mathcal{H}_1 | n \rangle \rightsquigarrow \langle m | S | n \rangle = i \frac{\langle m | \mathcal{H}_1 | n \rangle}{E_m - E_n} \quad (8.80)$$

$$\mathcal{H}_1 S = \sum_{mn} \mathcal{H}_1 |m\rangle \langle m | S | n \rangle \langle n| = i \sum_{mn} \mathcal{H}_1 |m\rangle \frac{\langle m | \mathcal{H}_1 | n \rangle}{E_m - E_n} \langle n| \quad (8.81)$$

$$S \mathcal{H}_1 = \sum_{mn} |m\rangle \langle m | S | n \rangle \langle n | \mathcal{H}_1 = i \sum_{mn} |m\rangle \frac{\langle m | \mathcal{H}_1 | n \rangle}{E_m - E_n} \langle n | \mathcal{H}_1 \quad (8.82)$$

Insgesamt also

$$\tilde{H}^{(2)} = \mathcal{H}_0 - \frac{1}{2} \sum_{mn} \left(\mathcal{H}_1 |m\rangle \frac{\langle m | \mathcal{H}_1 | n \rangle}{E_m - E_n} \langle n| - |m\rangle \frac{\langle m | \mathcal{H}_1 | n \rangle}{E_m - E_n} \langle n | \mathcal{H}_1 \right), \quad (8.83)$$

wobei sich der Index (2) auf ‘bis zur zweiten Ordnung in \mathcal{H}_1 ’ bezieht.

Der transformierte Hamiltonian $\tilde{H}^{(2)}$ soll jetzt im Unterraum der 2^N -fach entarteten Grundzustände $|\alpha\rangle$ von \mathcal{H}_0 (halbe Füllung) wirken. Dann gilt im ersten Term in Gl. (8.83) $|n\rangle = |\alpha\rangle$, $E_n = 0$ und $|m\rangle$ sind *virtuelle Zwischenzustände* mit genau einer Doppelbesetzung, also Energie $E_m = U$. Insbesondere gilt dort für die Zwischenzustände

$$\mathcal{H}_1 |m\rangle \langle m | \mathcal{H}_1 = t^2 \sum_{i,j,i',j';\sigma,\sigma'} c_{i\sigma}^{\dagger} c_{j\sigma} |m\rangle \langle m | c_{i'\sigma'}^{\dagger} c_{j'\sigma'} = t^2 \sum_{i',j';\sigma,\sigma'} c_{j'\sigma'}^{\dagger} c_{i'\sigma'} |m\rangle \langle m | c_{i'\sigma'}^{\dagger} \quad (8.84)$$

(8.85)

denn der Zwischenzustand $|m\rangle$ enthält ein zusätzliches Elektron, das vom Gitterplatz j' nach i' gehüpft ist und anschliessend wieder mit Hilfe von $c_{i'\sigma}^\dagger c_{j'\sigma}$ zurück muss.

Im zweiten Term in Gl. (8.83) ist umgekehrt wegen des $|m\rangle$ außen gerade $|m\rangle = |\alpha\rangle$, $E_m = 0$ und $|n\rangle$ sind *virtuelle Zwischenzustände* mit einer Doppelbesetzung, also Energie $E_n = U$. Insgesamt wird alles also sehr einfach, nämlich

$$\tilde{H}^{(2)} = -\frac{t^2}{U} \sum_{i,j;\sigma,\sigma'} c_{j\sigma}^\dagger c_{i\sigma} c_{i\sigma'}^\dagger c_{j\sigma'}, \quad \text{im Unterraum der } |\alpha\rangle. \quad (8.86)$$

Diese Form läßt sich jetzt mit Hilfe von Spinoperatoren

$$S^+ = c_\uparrow^\dagger c_\downarrow \quad (8.87)$$

etc. umschreiben (AUFGABE), und zwar zur Form

$$\tilde{H}^{(2)} = -J \sum_{i,j} \mathbf{S}_i \mathbf{S}_j, \quad J \equiv -\frac{t^2}{U}, \quad \text{Heisenberg AF (halbe Füllung)}. \quad (8.88)$$

Dieser Hamiltonian beschreibt also eine antiferromagnetische Kopplung zwischen den Spins an benachbarten Gitterplätzen. Der physikalische Grund sind die durch die obige kanonische Transformation beschriebenen Hüpfprozesse, die ja benachbarte Gitterplätze mit antiparallelem Spin voraussetzen, damit es (zwischenzeitig) zu einer virtuellen Doppelbesetzung eines einzelnen Gitterplatzes kommen kann, was ja nur für Elektronen mit entgegengesetztem Spin erlaubt ist.

8.5 Molekularfeldnäherung: Stoner-Theorie

Hubbard- und Heisenbergmodell sind i.A. nicht exakt lösbar, und als erster Ansatzpunkt wird meistens eine Molekularfeldnäherung diskutiert. Wie aus der statistischen Mechanik bekannt, tritt hier erstmals das Phänomen der **spontanen Magnetisierung** in Phasenübergängen auf: unterm einer kritischen Temperatur T_c erhält die Magnetisierung auch in Abwesenheit eines Magnetfeldes im thermodynamischen Limes (Volumen unendlich) einen makroskopischen, endlichen Wert mit einer Vorzugsrichtung, die die Symmetrie des zugrundeliegenden Hamiltonians nicht mehr erfüllt: man spricht von **spontaner Symmetriebrechung**.

Die MF-Näherung des Heisenberg-Modells liefert die ältere *Weiss'sche Molekularfeld-Theorie* des Magnetismus wechselwirkender, lokalisierter Momente (SKRIPT THERMODYNAMIK 2006). Parallel dazu liefert die MF-Näherung des Hubbard-Modells die ältere *Stoner-Theorie* des itineranten (Band)-Magnetismus.

8.5.1 Nochmals Austauschwechselwirkung

Wir betrachten ein ortsabhängiges Wechselwirkungspotential $\hat{H}_1 = U(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|)$ und zwei Elektronen mit bzgl. Teilchenvertauschung symmetrischen bzw. antisymmetrischen

Ortswellenfunktionen

$$\phi_{\alpha\beta}^{\pm}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_{\alpha}(\mathbf{r}_1)\phi_{\beta}(\mathbf{r}_2) \pm \phi_{\alpha}(\mathbf{r}_2)\phi_{\beta}(\mathbf{r}_1)], \quad (8.89)$$

wobei die ϕ_{α} Einteilchenzustände sind, die dem Spin-Singlett $|S\rangle$ ($\phi_{\alpha\beta}^+$) und den drei Spin-Tripletts $|T_i\rangle, i = 0, \pm 1$ ($\phi_{\alpha\beta}^-$) entsprechen. Es soll $\alpha \neq \beta$ gelten. Für den Erwartungswert von \hat{H}_1 in den vier Zuständen

$$|\phi_S\rangle = \phi_{\alpha\beta}^+(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \otimes |S\rangle, \quad |\phi_{T,i}\rangle = \phi_{\alpha\beta}^-(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \otimes |T_i\rangle \quad (8.90)$$

gilt dann

$$\begin{aligned} \langle \phi_S | \hat{H}_1 | \phi_S \rangle &= A + J, & \langle \phi_{T,i} | \hat{H}_1 | \phi_{T,i} \rangle &= A - J & (8.91) \\ A &= \int \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 |\phi_{\alpha}(\mathbf{r}_1)|^2 U(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) |\phi_{\beta}(\mathbf{r}_2)|^2, & \text{direkter Term} \\ J &= \int \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \phi_{\alpha}^*(\mathbf{r}_2)\phi_{\beta}^*(\mathbf{r}_1)U(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|)\phi_{\alpha}(\mathbf{r}_1)\phi_{\beta}(\mathbf{r}_2), & \text{Austausch-Term.} \end{aligned}$$

Wie erwartet finden wir wieder, dass der Erwartungswert der Wechselwirkungsenergie vom Spin abhängt, obwohl das Wechselwirkungspotential $U(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|)$ selbst Spin-unabhängig ist.

Wir konkretisieren jetzt auf den Fall *ebener Wellen* im Box-Volumen L^d

$$\phi_{\alpha}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{L^d}} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}}, \quad \phi_{\beta}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{L^d}} e^{-i\mathbf{k}'\mathbf{r}} \quad (8.92)$$

und berechnen damit

$$\begin{aligned} J &= \frac{1}{L^{2d}} \int \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 e^{i(\mathbf{k}'-\mathbf{k})(\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2)} U(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) = \frac{1}{L^d} \int d\mathbf{r} e^{-i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\mathbf{r}} U(|\mathbf{r}|) \equiv \frac{1}{L^d} \tilde{U}(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \\ A &= \frac{1}{L^d} \tilde{U}(0). \end{aligned} \quad (8.93)$$

Falls $U(r)$ das nackte Coulomb-Potential beschreibt, divergiert formal der direkte Term A ; allerdings wird im Jellium-Modell die $q = 0$ -Komponenten sowieso durch die positive Hintergrundladung kompensiert und tritt im Hamiltonian gar nicht erst auf, d.h. $A = 0$ (alternativ ist für ein abgeschirmtes Potential A endlich). Im Jellium -Modell mit $U(r) = e^2/r$ gilt also für die obige Situation

$$A = 0, \quad J = \frac{1}{L^d} \frac{4\pi e^2}{|\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2|}. \quad (8.94)$$

Die gesamte Wechselwirkungsenergie eines Fermigas wird damit in erster Ordnung Störungstheorie zu

$$E^{(1)} = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2} \left(\langle \phi_S | \hat{H}_1 | \phi_S \rangle + \sum_{i=0, \pm 1} \langle \phi_{T,i} | \hat{H}_1 | \phi_{T,i} \rangle \right) f(\varepsilon_{\mathbf{k}_1}) f(\varepsilon_{\mathbf{k}_2}) \quad (8.95)$$

$$= \frac{1}{2L^d} \sum_{\mathbf{k} \mathbf{k}'} \left(4\tilde{U}(0) - 2\tilde{U}(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \right) f(\varepsilon_{\mathbf{k}}) f(\varepsilon_{\mathbf{k}'}), \quad (8.96)$$

wobei $f(\varepsilon_{\mathbf{k}})$ die Besetzungswahrscheinlichkeit des Einteilchenzustands \mathbf{k} ist, d.h. die Fermifunktion zur Energie $\varepsilon_{\mathbf{k}}$. Mit $\tilde{U}(\mathbf{k} - \mathbf{k}') > 0$ führt der Austauschterm also zu einer Absenkung der Energie, der von den Triplett-Termen herrührt: zwei Elektronen mit parallelem Spin vermeiden es wegen des Pauli-Prinzips, sich zu nahe zu kommen, was die Wechselwirkungsenergie absenkt.²

Der Ausdruck für $E^{(1)}$ läßt sich jetzt auf den Fall verallgemeinern, wo die Besetzungswahrscheinlichkeit der Elektronen selbst spin-abhängig wird. Man erhält dann

$$E^{(1)} = \frac{1}{2L^d} \sum_{\mathbf{k} \mathbf{k}'} \sum_{\sigma \sigma'} \left(\tilde{U}(0) - \delta_{\sigma \sigma'} \tilde{U}(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \right) f(\varepsilon_{\mathbf{k}, \sigma}) f(\varepsilon_{\mathbf{k}', \sigma'}). \quad (8.97)$$

Mit Bloch (1929, vgl. auch YOSHIDA) argumentieren wir jetzt zunächst qualitativ wie folgt: Angenommen, das Elektronengas ist (teilweise) spinpolarisiert, d.h. die Magnetisierung pro Elektron

$$m \equiv \langle \hat{n}_+ \rangle - \langle \hat{n}_- \rangle \neq 0. \quad (8.98)$$

Im Extremfall sei z.B. das gesamte Elektronengas (spontan) spinpolarisiert, z.B. $\langle \hat{n} \rangle = \langle \hat{n}_+ \rangle$. Dadurch wird die *Wechselwirkungsenergie abgesenkt*. Andererseits bedeutet das auch, dass im \mathbf{k} -Raum nun die vorher doppelt besetzten \mathbf{k} -Zustände nur noch einfach besetzt werden: bei gleicher Elektronenzahl müssen nun auch höhere \mathbf{k} -Zustände besetzt werden. Dadurch wird die *kinetische Energie erhöht*. Bei großer Gesamtdichte $\langle \hat{n} \rangle$ ist die kinetische Energie wichtiger (drei Dimensionen), aber die Konkurrenz zwischen beiden Mechanismen führt dazu, dass es eine kritische Gesamtdichte n_c gibt, unterhalb derer der ferromagnetische Zustand energetisch günstiger wird, vgl. YOSHIDA Kapitel 12.1 und Fig. 12.1. dort. Quantitativ hängt n_c von der genauen Form der Wechselwirkung, der räumlichen Dimension, zusätzlichen Einteilchenpotentialen, Magnetfeldern etc. ab, vgl. z.B. Kinaret, Lee; Phys. Rev. B (1990).

Man beachte, dass der Übergang von nicht-ferromagnetischem zu ferromagnetischem Zustand hier nicht in erster Linie von der Temperatur abhängt (man kann $T = 0$ annehmen), sondern von den Parametern des Hamiltonians (Wechselwirkungsstärke) und der Gesamtdichte.

² man beachte, dass hier ein Fermi-See ebener Wellen in Störungstheorie diskutiert wird. Bei der Heitler-London-Theorie des Wasserstoff-Moleküls ist das anders, dort hat das Zwei-Elektronen-Singlett die niedrigste Energie, wie es nach dem exakten Theorem Gl. (13) sein muss.

8.5.2 Stoner-Theorie

In der Stoner-Theorie (30er Jahre) vereinfacht sich die quantitative Rechnung durch Benutzung eines vereinfachten Modells: Im Hubbard Modell ersetzen wir in mean-field-Näherung

$$U \sum_{i=1}^N \hat{n}_{i\uparrow} \hat{n}_{i\downarrow} \rightarrow U \sum_{i=1}^N (\langle \hat{n}_{i\uparrow} \rangle \hat{n}_{i\downarrow} + \hat{n}_{i\uparrow} \langle \hat{n}_{i\downarrow} \rangle - \langle \hat{n}_{i\uparrow} \rangle \langle \hat{n}_{i\downarrow} \rangle), \quad (8.99)$$

was zusammen mit der kinetischen Energie $-t \sum_{i,j=1}^N \sum_{\sigma} c_{i\sigma}^{\dagger} c_{j\sigma}$ des Hubbard-Modells zu

$$\mathcal{H}^{\text{MF}} = \sum_{\mathbf{k}} (\varepsilon_{\mathbf{k}} + \mu_B B + U \langle \hat{n}_{\downarrow} \rangle) c_{\mathbf{k}\uparrow}^{\dagger} c_{\mathbf{k}\uparrow} + \sum_{\mathbf{k}} (\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu_B B + U \langle \hat{n}_{\uparrow} \rangle) c_{\mathbf{k}\downarrow}^{\dagger} c_{\mathbf{k}\downarrow} \quad (8.100)$$

führt, wobei wir den konstanten Term weglassen, räumliche Homogenität $\langle \hat{n}_{i\sigma} \rangle = \langle \hat{n}_{\sigma} \rangle$ voraussetzen, und einen Zeeman-Term eingeführt haben. (CZYCHOLL) Damit berechnen wir die Magnetisierung

$$m \equiv -\mu_B (\langle \hat{n}_{i\uparrow} \rangle - \langle \hat{n}_{i\downarrow} \rangle) = -\frac{\mu_B}{N} \sum_{\mathbf{k}} (\langle \hat{n}_{\mathbf{k}\uparrow} \rangle - \langle \hat{n}_{\mathbf{k}\downarrow} \rangle) \quad (8.101)$$

$$= -\frac{\mu_B}{N} \sum_{\mathbf{k}} (f(\varepsilon_{\mathbf{k}} + \mu_B B + U \langle \hat{n}_{\downarrow} \rangle) - f(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu_B B + U \langle \hat{n}_{\uparrow} \rangle)), \quad (8.102)$$

und die magnetische Suszeptibilität folgt nach Ausführen der Ableitungen (NACHPRÜFEN) zu

$$\chi(T) \equiv \left. \frac{\partial m}{\partial B} \right|_{B=0} = \frac{\mu_B}{N} \sum_{\mathbf{k}} 2\mu_B \left(-\frac{\partial f}{\partial \varepsilon_{\mathbf{k}}} \right) + \frac{U}{N} \chi(T) \sum_{\mathbf{k}} \left(-\frac{\partial f}{\partial \varepsilon_{\mathbf{k}}} \right), \quad (8.103)$$

was mit Hilfe der Pauli-Suszeptibilität Gl. (8.12), $\chi_{\text{Pauli}} = 2\mu_B^2 \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \left(-\frac{\partial f}{\partial \varepsilon_{\mathbf{k}}} \right)$ als

$$\chi(T) = \frac{\chi_{\text{Pauli}}}{1 - \frac{U}{2\mu_B^2} \chi_{\text{Pauli}}}, \quad \text{Stoner-Suszeptibilität} \quad (8.104)$$

geschrieben werden kann. Bei Temperatur $T = 0$ gilt wieder $\chi_{\text{Pauli}} = 2\mu_B^2 \nu_1(E_F)$ mit der Einteilchenzustandsdichte $\nu_1(E_F)$. Offenbar divergiert die Stoner-Suszeptibilität für

$$U \nu_1(E_F) \geq 1, \quad T = 0, \quad \text{Stoner-Kriterium} \quad (8.105)$$

was eine *spontane Magnetisierung* und damit Ferromagnetismus auch ohne Magnetfeld anzeigt. Das wechselwirkende Elektronensystem besitzt also im Rahmen der Molekularfeldnäherung eine **ferromagnetische Instabilität**.

(BRUUS/FLENSBERG) Für die Erwartungswerte $\langle \hat{n}_\uparrow \rangle$, $\langle \hat{n}_\downarrow \rangle$ lassen sich unter der Annahme $\varepsilon_{\mathbf{k}} = k^2/2m$ zwei Selbstkonsistenzgleichungen einfach herleiten (AUFGABE),

$$\frac{(6\pi)^{2/3}}{2m} \langle \hat{n}_\uparrow \rangle^{2/3} + U \langle \hat{n}_\downarrow \rangle = \frac{(6\pi)^{2/3}}{2m} \langle \hat{n}_\downarrow \rangle^{2/3} + U \langle \hat{n}_\uparrow \rangle = E_F. \quad (8.106)$$

Abhängig vom Wert des Stoner-Parameters $U\nu_1(E_F)$ erhält man dann keine, teilweise oder vollständige Spin-Polarisation des Elektronensystems.

Im Hubbard-Modell können nur Elektronen mit entgegengesetztem Spin lokal wechselwirken (kurzreichweitige Wechselwirkung U !) Die Wechselwirkungsenergie wird also durch einen polarisierten Grundzustand abgesenkt.