

# Theoretische Festkörperphysik

Teil II  
Phononen, Magnetismus, Supraleitung

Carsten Timm

Sommersemester 2001, Freie Universität Berlin

Dieses Skript wurde für die zweite Hälfte einer Vorlesung über theoretische Festkörperphysik erstellt, die der Autor gemeinsam mit Dr. W.-D. Schöne und Prof. K.H. Schotte angeboten hat. Die Vorlesung hatte einen Umfang von vier Semesterwochenstunden. Der vorliegende zweite Teil umfaßt Gitterschwingungen, Elektron-Phonon-Wechselwirkung, Supraleitung und eine Einführung in den Magnetismus. Die Herleitungen in diesem Skript verwenden vielfach den Formalismus der Green-Funktionen bei endlichen Temperaturen, der in einem Anhang eingeführt wird. Aufgaben, die in den Übungen zur Vorlesung verwendet wurden, sind ebenfalls angefügt. Die Numerierung der Kapitel schließt sich an den ersten Teil des Skriptes an.



# Inhaltsverzeichnis

<b>7</b>	<b>Gitterschwingungen und Phononen</b>	<b>3</b>
7.1	Klassische Theorie des harmonischen Gitters	3
7.1.1	Lineare Kette ohne Basis	4
7.1.2	Lineare Kette mit Basis	7
7.1.3	Dreidimensionales Gitter	7
7.2	Elastizitätstheorie	8
7.3	Quantenmechanische Theorie der Gitterschwingungen	10
7.3.1	Phononen-Spektrum	10
7.3.2	Spezifische Wärme	11
7.3.3	Die Modelle von Debye und Einstein	14
7.4	Green-Funktions-Theorie für Phononen	15
7.4.1	Phonon-Green-Funktion bei $T = 0$	15
7.4.2	Phonon-Green-Funktion bei endlichen Temperaturen	17
<b>8</b>	<b>Elektron-Phonon-Wechselwirkung</b>	<b>19</b>
8.1	Fröhlich-Polaron	19
8.1.1	Brillouin-Wigner-Störungstheorie und Tamm-Dankoff-Näherung	20
8.2	Phononen in Metallen	23
8.2.1	Ungestörte Phononen	24
8.2.2	Wechselwirkungsterm	25
8.2.3	Kohn-Anomalie	28
8.2.4	Elektronische Selbstenergie und Massenrenormierung	28
8.2.5	Elektron-Phonon-Kopplung $\alpha^2 F$	31
8.3	Leitfähigkeit von Metallen	32
8.3.1	Drude-Leitfähigkeit	32
8.3.2	Elektron-Phonon-Streuung und Leitfähigkeit	33
8.3.3	Kubo-Formel	35
<b>9</b>	<b>Supraleitung</b>	<b>39</b>
9.1	Einleitung	39
9.2	London-Theorie	39
9.2.1	Quantenmechanische Motivation, Flußquantisierung	41
9.3	BCS-Theorie	42
9.3.1	Cooper-Instabilität	42
9.3.2	Anomale Green-Funktionen	44
9.3.3	Quasiteilchen und Gap-Gleichung	47
9.3.4	Alternativer Zugang: BCS-Grundzustand und Bogoliubov-Transformation	51
9.3.5	Elektron-Tunneln	52
9.3.6	Josephson-Effekt	57
<b>10</b>	<b>Magnetismus</b>	<b>60</b>
10.1	Atomarer Magnetismus	60
10.1.1	Larmor-Diamagnetismus	61
10.1.2	Paramagnetismus einzelner Ionen	62
10.1.3	Pauli-Paramagnetismus und Landau-Diamagnetismus in Metallen	64
10.2	Magnetische Wechselwirkungen	66
10.2.1	Magnetische Dipol-Wechselwirkung	66

10.2.2	Antiferromagnetische Austauschwechselwirkung . . . . .	66
10.2.3	Ferromagnetische Austauschwechselwirkung . . . . .	68
10.3	Magnetische Ordnung . . . . .	69
10.3.1	Weißsche Theorie des Ferromagnetismus . . . . .	69
10.3.2	Grundzustand von Antiferromagneten . . . . .	71
<b>M Matsubara-Green-Funktionen</b>		<b>73</b>
M.1	Definition . . . . .	73
M.2	Freie thermische Green-Funktionen . . . . .	75
M.3	Retardierte Green-Funktion und Spektralfunktion . . . . .	76
<b>N Aufgaben</b>		<b>79</b>
N.1	Dimensionalität und Schwingungsmoden . . . . .	79
N.2	Gitterschwingungen im kubisch-flächenzentrierten Gitter . . . . .	79
N.3	Green-Funktionen bei endlichen Temperaturen . . . . .	79
N.4	Retardierte Selbstenergie und Spektralfunktion . . . . .	80
N.5	Phononen im Metall – Näherung starrer Elektronen . . . . .	80
N.6	Elektron-Phonon-Kopplung und Lebensdauer der Elektronen . . . . .	81
N.7	Impulsverteilung im Supraleiter . . . . .	81
N.8	Spezifische Wärme eines Supraleiters . . . . .	81

# Kapitel 7

## Gitterschwingungen und Phononen

In diesem Kapitel soll die bisher gemachte Annahme eines *starren* Gitters fallengelassen werden. Wir wollen also die *Bewegung* der Atome oder Ionen im Festkörper verstehen. Danach betrachten wir die Auswirkungen dieser Bewegung auf die elektronischen Eigenschaften. Wichtige Stichworte sind hier:

- Leitfähigkeit von Metallen,
- Supraleitung.

Aus Zeitgründen beschränken wir uns auf geordnete Festkörper (Kristalle), in denen die Auslenkungen der Atome gegenüber ihrer Gleichgewichtslage klein im Vergleich zu ihrem Abstand sind. Das schließt aus

- amorphe Festkörper, z.B. Gläser,
- Quasikristalle,
- Kristalle nahe am Schmelzübergang (*Diffusion* von Atomen nicht vernachlässigbar),
- Quanten-Festkörper wie festes Helium, in denen die Auslenkungen selbst bei  $T \rightarrow 0$  groß sind.

*Lindemann-Kriterium:*

wenn die Auslenkungen  $\sim 10\%$  der Abstände betragen, schmilzt der Kristall.

Die folgende Darstellung bezieht sich außerdem überwiegend auf einatomige Gitter. Die Verallgemeinerung auf Gitter mit einer Basis und verschiedenen Atomsorten ist nicht schwierig, führt aber zu einer unübersichtlichen Notation.

### 7.1 Klassische Theorie des harmonischen Gitters

Wir nehmen zunächst an, dass die Atome einer Zweiteilchen-Wechselwirkung  $\phi(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)$  unterliegen. Dann ist für eine *beliebige* Anordnung von Atomen (lies: *Kernen*) an den Orten  $\mathbf{r}_i$  die potentielle Energie

$$U = \frac{1}{2} \sum_{ij} \phi(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j). \quad (7.1)$$

Da wir annehmen, dass die Auslenkungen gegenüber den Gleichgewichtslagen klein sind, können wir die Atome statt mit dem Index  $i$  auch durch ihre Gleichgewichtsposition  $\mathbf{R}$  kennzeichnen:

$$\mathbf{r} = \mathbf{r}(\mathbf{R}) = \mathbf{R} + \mathbf{u}(\mathbf{R}), \quad (7.2)$$

wobei  $\mathbf{u}(\mathbf{R})$  die Auslenkung ist. Dann ist

$$U = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}\mathbf{R}'} \phi(\mathbf{R} - \mathbf{R}' + \mathbf{u}(\mathbf{R}) - \mathbf{u}(\mathbf{R}')). \quad (7.3)$$

Nun machen wir die *harmonische Näherung*: da die  $\mathbf{u}$  klein sein sollen, entwickeln wir die potentielle Energie  $U$  bis zur zweiten Ordnung in den  $\mathbf{u}$ ,

$$U \cong \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}\mathbf{R}'} \phi(\mathbf{R}-\mathbf{R}') + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}\mathbf{R}'} (\mathbf{u}(\mathbf{R}) - \mathbf{u}(\mathbf{R}')) \cdot \nabla \phi(\mathbf{R}-\mathbf{R}') + \frac{1}{4} \sum_{\mathbf{R}\mathbf{R}'} [(\mathbf{u}(\mathbf{R}) - \mathbf{u}(\mathbf{R}')) \cdot \nabla]^2 \phi(\mathbf{R}-\mathbf{R}'). \quad (7.4)$$

Höhere Ordnungen können anschließend als kleine Störungen behandelt werden. Der lineare Term enthält als Koeffizienten die Kräfte  $-\sum_{\mathbf{R}'} \nabla \phi(\mathbf{R}-\mathbf{R}')$ , die *im Gleichgewicht* auf die Atome wirken. Diese verschwinden nach Definition des Gleichgewichts. Daher ist

$$U \cong \underbrace{\frac{N}{2} \sum_{\mathbf{R}} \phi(\mathbf{R})}_{\text{Madelung-Energie}} + \frac{1}{4} \sum_{\mathbf{R}\mathbf{R}'} [u_{\mu}(\mathbf{R}) - u_{\mu}(\mathbf{R}')] \frac{\partial^2 \phi(\mathbf{R}-\mathbf{R}')}{\partial R_{\mu} \partial R_{\nu}} [u_{\nu}(\mathbf{R}) - u_{\nu}(\mathbf{R}')], \quad (7.5)$$

$N$  ist die Zahl der Gitterpunkte, über Indizes ist zu summieren. Der Madelung-Term ist für die *Dynamik* nicht wichtig. Mit der *Matrix der Kraftkonstanten*

$$D_{\mu\nu}(\mathbf{R}-\mathbf{R}') := \delta_{\mathbf{R}\mathbf{R}'} \sum_{\mathbf{R}''} \frac{\partial^2 \phi(\mathbf{R}-\mathbf{R}'')}{\partial R_{\mu} \partial R_{\nu}} - \frac{\partial^2 \phi(\mathbf{R}-\mathbf{R}')}{\partial R_{\mu} \partial R_{\nu}} \quad (7.6)$$

erhalten wir

$$U = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}\mathbf{R}'} u_{\mu}(\mathbf{R}) D_{\mu\nu}(\mathbf{R}-\mathbf{R}') u_{\nu}(\mathbf{R}'). \quad (7.7)$$

Wichtig: im Allgemeinen läßt sich die potentielle Energie *nicht* als Summe von Zweiteilchen-Wechselwirkungen schreiben, aber in der harmonischen Näherung gilt Gl. (7.7) dennoch.

Die Matrix der Kraftkonstanten hat die Symmetrien

1.  $D_{\mu\nu}(\mathbf{R}-\mathbf{R}') = D_{\nu\mu}(\mathbf{R}'-\mathbf{R})$  (folgt aus der Vertauschbarkeit der Ableitungen von  $\phi$ ),
2.  $D_{\mu\nu}(\mathbf{R}-\mathbf{R}') = D_{\mu\nu}(\mathbf{R}'-\mathbf{R})$  (da jedes Bravais-Gitter inversionssymmetrisch ist) und
3.  $\sum_{\mathbf{R}} D_{\mu\nu}(\mathbf{R}) = 0$  (da für gleiche Auslenkung *aller* Atome um  $\mathbf{d}$  die Energie

$$U = \frac{N}{2} \sum_{\mathbf{R}} d_{\mu} D_{\mu\nu}(\mathbf{R}) d_{\nu} \quad (7.8)$$

verschwinden muß).

Für reale Systeme ist  $D_{\mu\nu}$  *schwierig zu berechnen*, insbesondere weil die elektronische Struktur der Atome durch ihre Nachbarn gestört wird. Man macht üblicherweise die *adiabatische (Born-Oppenheimer-)* Näherung, wonach sich die Elektronen jederzeit im Gleichgewichtszustand im Potential des gestörten Gitters befinden. Das ist vernünftig, weil sie schneller sind als die Gitterschwingungen: die typische Geschwindigkeit der Elektronen – die Fermi-Geschwindigkeit  $v_F$  – ist i.A. viel größer als die Schallgeschwindigkeit. Die Ursache liegt in der mindestens  $\sim 2000$ -fach höheren Masse der Kerne im Vergleich zu den Elektronen.

Für die Lösung benötigen wir noch die kinetische Energie, die die übliche Form hat:

$$T = \sum_{\mathbf{R}} \frac{m}{2} \dot{u}_{\mu}(\mathbf{R}) \dot{u}_{\mu}(\mathbf{R}). \quad (7.9)$$

### 7.1.1 Lineare Kette ohne Basis

Um die Prinzipien zu verstehen, betrachten wir ein eindimensionales Gitter, d.h. eine *lineare Kette*, von Massepunkten verbunden durch gleichartige ideale Federn. Zusätzlich sollen die Massepunkte auch nur Bewegungen in *einer* Richtung ausführen.



Hier zählt  $l$  die Gleichgewichtslagen  $X_l = la$  ab. Wir müssen noch die Randbedingungen spezifizieren, wobei

- freie Ränder,
- feste Ränder,
- periodische (*Born-von Karman*-) Randbedingungen

dieselben Ergebnisse für  $N \rightarrow \infty$  liefern. Periodische Randbedingungen sind am einfachsten zu handhaben. Daher:

$$u_{N+l} \equiv u_l. \quad (7.10)$$

Mit der Lagrangefunktion

$$L = T - U = \sum_{l=1}^N \left[ \frac{m}{2} \dot{u}_l^2 - \frac{k}{2} (u_{l+1} - u_l)^2 \right] \quad (7.11)$$

erhält man die Bewegungsgleichungen

$$m\ddot{u}_l = -k(2u_l - u_{l-1} - u_{l+1}), \quad l = 1, \dots, N. \quad (7.12)$$

Zur Lösung machen wir den Ansatz 1:

$$u_l = A_l e^{-i\omega t}. \quad (7.13)$$

Dies ergibt die algebraische Gleichung

$$m\omega^2 A_l = k(2A_l - A_{l-1} - A_{l+1}) \quad (7.14)$$

oder

$$\mathbf{K}(\omega) \mathbf{A} := \begin{pmatrix} m\omega^2 - 2k & k & 0 & \cdots & k \\ k & m\omega^2 - 2k & k & \cdots & 0 \\ 0 & k & m\omega^2 - 2k & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ k & 0 & 0 & \cdots & m\omega^2 - 2k \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_1 \\ A_2 \\ A_3 \\ \vdots \\ A_N \end{pmatrix} = 0. \quad (7.15)$$

Dies ist eine *Eigenwertgleichung*, die nur dann nicht-triviale Lösungen für die *Amplituden*  $\mathbf{A}$  hat, wenn  $\omega$  eine *Eigenfrequenz* ist. Die Eigenfrequenzen sind daher durch

$$\det \mathbf{K}(\omega) = 0 \quad (7.16)$$

bestimmt.

Ansatz 2:

$$A_l = A e^{iqla} \quad (7.17)$$

Dann folgt aus (7.14):

$$m\omega^2 - k(2 - e^{-iqa} - e^{iqa}) = m\omega^2 - 2k(1 - \cos qa) = 0 \quad (7.18)$$

und damit

$$\omega = \sqrt{\frac{2k}{m}(1 - \cos qa)} = 2\sqrt{\frac{k}{m}} \left| \sin \frac{qa}{2} \right|. \quad (7.19)$$

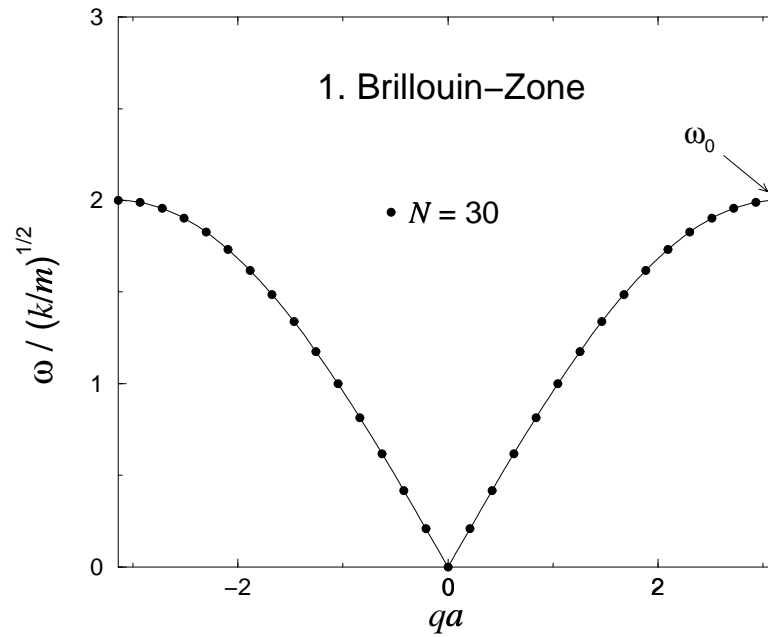
Ansatz 1 & 2 waren erfolgreich  $\rightarrow$  Bewegungen der Atome wird durch *ebene Wellen* beschrieben.<sup>1</sup> Diese bilden die *Eigenmoden* des Systems.

Die Eigenmoden führen harmonische Schwingungen mit den Eigenfrequenzen  $\omega(q)$  aus, die *Normalschwingungen*. Die  $\omega(q)$  in (7.19) werden durch die *Wellenzahl*  $q$  abgezählt. Wiederholung:

- $q$  liegt in der ersten Brillouin-Zone (sonst werden identische Lösungen für  $A_l$  produziert),
- $q = 2\pi n/Na$  mit ganzzahligem  $n$ , damit  $A_N = A e^{iqNa} = A = A_0$  gilt.

<sup>1</sup>Die negative Wurzel müssen wir nicht berücksichtigen, da sie nur Bewegung in die entgegengesetzte Richtung beschreibt, die wir durch Betrachtung positiver und negativer  $q$  bereits eingeschlossen haben.

Das System verhält sich also wie  $N$  unabhängige harmonische Oszillatoren.



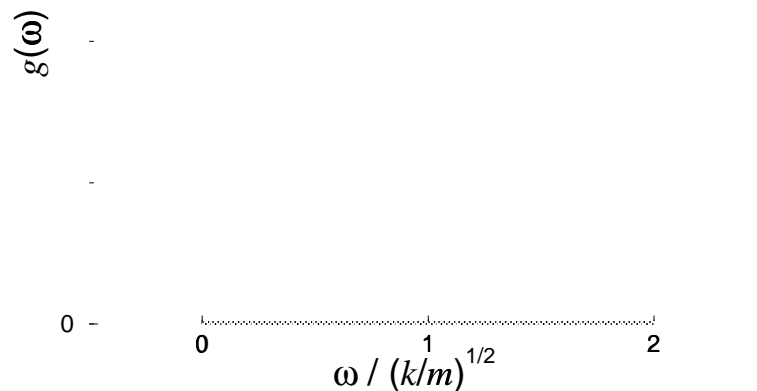
Wir berechnen noch einige nützliche Größen:

- die *Phasengeschwindigkeit* ist einfach  $v_p = \omega/q = 2\sqrt{k/m} |\sin(qa/2)|/q$
- die *Gruppengeschwindigkeit* ist  $v_g = d\omega/dq = a\sqrt{k/m} \cos(qa/2)$ . Für große Wellenlängen  $v_g(q \rightarrow 0) = v_p(q \rightarrow 0) = a\sqrt{k/m}$  – die *Schallgeschwindigkeit*

Außerdem ergibt sich die *Zustandsdichte*

$$g(\omega) = \frac{Na}{2\pi} \frac{dq}{d\omega} = \frac{Na}{2\pi} \frac{1}{v_g} = \frac{N}{\pi} \frac{1}{\sqrt{\omega_0^2 - \omega^2}} \quad (7.20)$$

mit  $\omega_0 := 2\sqrt{k/m}$ .

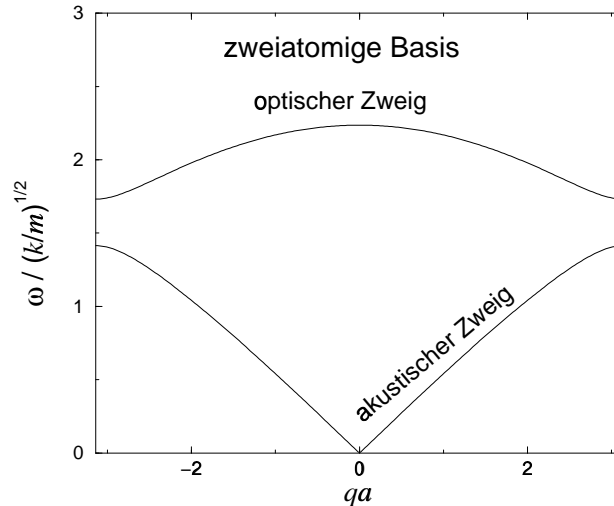




### 7.1.2 Lineare Kette mit Basis

Die Rechnung geht ebenso durch und soll hier nicht durchgeführt werden. Die wesentlichen Ergebnisse sind:

- Man erhält immer einen Zweig der Dispersion, der dem Fall oben ähnelt – *akustische* Moden (der bekannte Schall). Für kleine  $q$  schwingen die Atome *miteinander*.
- Daneben erscheinen für eine Basis aus  $n$  Atomen zusätzlich  $n - 1$  Zweige bei endlichen Frequenzen – *optische* Moden (Ursprung der Bezeichnung: ein Teil dieser Moden wechselwirkt mit Licht). Für kleine  $q$  schwingen die Atome *gegeneinander*.
- Bei kleinen Energien sind nur die akustischen Gitterschwingungen relevant.



Vgl. die ähnliche Bandaufspaltung bei Elektronen in einem schwachen periodischen Potential!

### 7.1.3 Dreidimensionales Gitter

Die Theorie ist konzeptionell identisch mit dem eindimensionalen Fall. Nur sind die Gleichgewichtspositionen  $\mathbf{R}$  und die Auslenkungen  $\mathbf{u}(\mathbf{R})$  nun Vektoren.

Wir betrachten im Detail nur Bravais-Gitter (d.h. Gitter mit trivialer, einatomiger Basis). Wir kennen bereits die Lagrange-Funktion

$$L = T - U = \sum_{\mathbf{R}} \frac{m}{2} \dot{\mathbf{u}}(\mathbf{R}) \cdot \dot{\mathbf{u}}(\mathbf{R}) - \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}\mathbf{R}'} \mathbf{u}(\mathbf{R}) \mathbf{D}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') \mathbf{u}(\mathbf{R}'). \quad (7.21)$$

hier in Matrixschreibweise. Die Bewegungsgleichungen sind

$$m\ddot{\mathbf{u}}(\mathbf{R}) = - \sum_{\mathbf{R}'} \mathbf{D}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') \mathbf{u}(\mathbf{R}'). \quad (7.22)$$

Ansatz: ebene Wellen

$$\mathbf{u}(\mathbf{R}, t) = A\boldsymbol{\epsilon} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R} - i\omega t}, \quad (7.23)$$

wobei der Vektor  $\boldsymbol{\epsilon}$ , o.B.d.A. mit  $|\boldsymbol{\epsilon}| = 1$ , *Polarisations-Vektor* heißt. Mit periodischen Randbedingungen und Gittergröße  $N = N_1 \times N_2 \times N_3$  sind erlaubte Werte für  $\mathbf{q}$  (analog zu 7.1.1)

$$\mathbf{q} = \frac{n_1}{N_1} \mathbf{b}_1 + \frac{n_2}{N_2} \mathbf{b}_2 + \frac{n_3}{N_3} \mathbf{b}_3, \quad (7.24)$$

$n_i$  ganzzahlig, wobei  $\mathbf{b}_i$  die Einheitsvektoren des reziproken Gitters sind.

Mit (7.23) folgt

$$m\omega^2 \boldsymbol{\epsilon} = \mathbf{D}(\mathbf{q}) \boldsymbol{\epsilon} \quad (7.25)$$

mit der *dynamischen Matrix*

$$\mathbf{D}(\mathbf{q}) = \sum_{\mathbf{R}} e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}} \mathbf{D}(\mathbf{R}). \quad (7.26)$$

Aus den obigen Symmetrien erhalten wir die Darstellung

$$D(\mathbf{q}) = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}} D(\mathbf{R}) \left[ \underbrace{e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}} + e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}}}_{D(-\mathbf{R})=D(\mathbf{R})} - \underbrace{2}_{\sum_{\mathbf{R}} D(\mathbf{R})=0} \right] = -2 \sum_{\mathbf{R}} D(\mathbf{R}) \sin^2 \frac{\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}}{2}, \quad (7.27)$$

also ist  $D(\mathbf{q})$  eine *reelle* und *gerade* Funktion von  $\mathbf{q}$ . Weiter folgt aus den Symmetrien, dass  $D(\mathbf{q})$  *symmetrisch* ist.

Jede reelle, symmetrische  $3 \times 3$  Matrix  $D(\mathbf{q})$  hat drei reelle Eigenwerte  $\lambda_i(\mathbf{q})$  mit reellen Eigenvektoren  $\epsilon_i(\mathbf{q})$ , die orthonormalisiert werden können. (Das Eigenwertproblem für eine  $3 \times 3$  Matrix ist exakt lösbar und numerisch trivial.)

Für jeden der  $N$   $\mathbf{q}$ -Punkte gibt es also drei Eigenmoden mit

$$m\omega_i^2(\mathbf{q}) = \lambda_i(\mathbf{q}) \quad \Rightarrow \quad \omega_i(\mathbf{q}) = \sqrt{\frac{\lambda_i(\mathbf{q})}{m}}. \quad (7.28)$$

Man kann zeigen, dass die Energie der drei Zweige für  $\mathbf{q} \rightarrow 0$  wieder linear verschwindet, wenn  $D(\mathbf{R})$  schneller als  $1/R^5$  abfällt  $\rightarrow$  drei akustische Zweige (mit aufeinander senkrecht stehenden Polarisations-Vektoren).

- Nur für  $\mathbf{q}$  in Richtungen hoher Symmetrie ist für eine der Moden  $\epsilon \parallel \mathbf{q}$  (*longitudinal*) und für die beiden anderen  $\epsilon \perp \mathbf{q}$  (*transversal*).
- Für allgemeine  $\mathbf{q}$  läßt sich diese Unterscheidung nicht exakt treffen; in der Nähe von Richtungen hoher Symmetrie gilt sie jedoch näherungsweise.
- Für  $\mathbf{q}$  entlang einer 3-, 4- oder 6-zähligen Rotationsachse sind die beiden transversalen Moden entartet.

Für Gitter mit  $n$ -atomiger Basis findet man darüberhinaus  $3(n-1)$  optische Zweige – für die Unterscheidung longitudinal/transversal gilt das bereits gesagte.

Nun wollen wir die *spezifische Wärme* bestimmen. Dazu müssen wir nicht rechnen: der Gleichverteilungssatz aus der Statistischen Mechanik sagt uns, dass bei der Temperatur  $T$  jeder quadratische Term in der Hamiltonfunktion  $H = T + U$  gerade  $1/2 k_B T$  zur inneren Energie beiträgt. Für ein 3D Gitter aus  $N$  Atomen sind das  $6N$  Terme, also  $U/V = U_0/V + 3Nk_B T/V$ .

Daraus folgt das *Gesetz von Dulong und Petit*:

$$c_V = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = 3 \frac{N}{V} k_B \equiv 3nk_B. \quad (7.29)$$

Man beobachtet z.B. für feste Edelgase jedoch Abweichungen hiervon:

- für große  $T$  aufgrund der hier vernachlässigten *anharmonischen Terme* in der Hamiltonfunktion,
- für  $T \rightarrow 0$  findet man  $c_V \sim T^3 \rightarrow 0 \rightarrow$  quantenmechanische Beschreibung nötig!

## 7.2 Elastizitätstheorie

Die Elastizitätstheorie beschreibt das Verhalten von Festkörpern unter mechanischer Spannung. Sie betrachtet den Festkörper als *kontinuierliches, homogenes* Medium, d.h. die Auslenkungen  $\mathbf{u}(\mathbf{r})$  sind hier eine stetige Funktion der Orte  $\mathbf{r}$  und nicht nur an Gitterpunkten  $\mathbf{R}$  definiert.

Die elastischen Eigenschaften beruhen andererseits auf dem zugrundeliegenden Gitter und man kann sie aus der besprochenen Theorie herleiten.  $\mathbf{u}(\mathbf{r})$  können wir offenbar nur als stetig ansehen, wenn es sich von einem Gitterplatz zum nächsten nur wenig ändert, also für akustische Moden bei kleinen  $\mathbf{q}$  (großen Wellenlängen). Wir beschränken uns auf Gitter ohne Basis.

Die potentielle Energie in harmonischer Näherung lautet nach (7.7):

$$U = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}\mathbf{R}'} \mathbf{u}(\mathbf{R}) D(\mathbf{R} - \mathbf{R}') \mathbf{u}(\mathbf{R}') = -\frac{1}{4} \sum_{\mathbf{R}\mathbf{R}'} [\mathbf{u}(\mathbf{R}') - \mathbf{u}(\mathbf{R})] D(\mathbf{R} - \mathbf{R}') [\mathbf{u}(\mathbf{R}') - \mathbf{u}(\mathbf{R})], \quad (7.30)$$

dabei haben wir die oben angegebenen Symmetrien ausgenutzt. Ist  $\mathbf{u}(\mathbf{r})$  eine schwach veränderliche Funktion, so ist

$$\mathbf{u}(\mathbf{R}') - \mathbf{u}(\mathbf{R}) \cong [(\mathbf{R}' - \mathbf{R}) \cdot \nabla] \mathbf{u}(\mathbf{R}) \quad (7.31)$$

so dass, nach Übergang zum Integral,

$$U = \frac{1}{2} \int d^3r \sum_{\mu\nu\sigma\tau} E_{\sigma\mu\tau\nu} \frac{\partial u_\mu}{\partial r_\sigma} \frac{\partial u_\nu}{\partial r_\tau} \quad (7.32)$$

mit

$$E_{\sigma\mu\tau\nu} = -\frac{1}{2v} \sum_{\mathbf{R}} R_\sigma D_{\mu\nu}(\mathbf{R}) R_\tau, \quad (7.33)$$

wobei  $v$  das Volumen der Einheitszelle ist.

Nun darf sich  $U$  bei Drehungen des gesamten Gitters nicht ändern. Für eine Drehung um  $\delta\alpha$  um den Einheitsvektor  $\hat{\mathbf{n}}$  ist  $\mathbf{u}(\mathbf{r}) = \delta\alpha \hat{\mathbf{n}} \times \mathbf{r}$ . Damit sich  $U$  nicht ändert, darf  $U$  nur von der symmetrischen Kombination, dem *Verzerrungstensor* (Deformationstensor)

$$\epsilon_{\sigma\mu} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial u_\mu}{\partial r_\sigma} + \frac{\partial u_\sigma}{\partial r_\mu} \right) \quad (7.34)$$

abhängen:

$$U = \frac{1}{2} \int d^3r \sum_{\mu\nu\sigma\tau} \epsilon_{\sigma\mu} c_{\sigma\mu\tau\nu} \epsilon_{\tau\nu} \quad (7.35)$$

mit

$$c_{\sigma\mu\tau\nu} = \frac{E_{\sigma\mu\tau\nu} + E_{\mu\sigma\tau\nu} + E_{\sigma\mu\nu\tau} + E_{\mu\sigma\nu\tau}}{4}. \quad (7.36)$$

Offensichtlich ist  $c_{\sigma\mu\tau\nu}$  invariant unter  $\sigma \leftrightarrow \mu$  und  $\tau \leftrightarrow \nu$ . Aus den Symmetrien von  $D$  sehen wir, dass  $c_{\sigma\mu\tau\nu}$  auch invariant ist unter

- $\mu \leftrightarrow \nu$
- $\sigma \leftrightarrow \tau$
- $\sigma\mu \leftrightarrow \tau\nu$

Nachzählen ergibt, dass  $c_{\sigma\mu\tau\nu}$  nur noch von 21 anstatt von  $3^4 = 81$  unabhängigen Komponenten abhängt.

Durch Ausnutzung der Gittersymmetrien läßt sich diese Anzahl weiter reduzieren: gewisse Komponenten sind identisch und andere sind exakt Null. Für alle kubischen Gittertypen ergeben sich z.B. nur *drei* unabhängige Komponenten

$$c_{11} := c_{xxxx}, \quad (7.37)$$

$$c_{12} := c_{xxyy}, \quad (7.38)$$

$$c_{44} := c_{xyxy}. \quad (7.39)$$

Damit ist

$$U = \frac{1}{2} \int d^3r [c_{11}(\epsilon_{xx}^2 + \epsilon_{yy}^2 + \epsilon_{zz}^2) + c_{12}(\epsilon_{xx}\epsilon_{yy} + \dots) + c_{44}(\epsilon_{xy}^2 + \dots)]. \quad (7.40)$$

Andere Gittertypen sind komplizierter.

Nach Einführen der kinetischen Energie

$$T = \frac{\rho}{2} \int d^3r \dot{\mathbf{u}}^2 \quad (7.41)$$

( $\rho$  ist die Dichte), erhält man wiederum Bewegungsgleichungen, die nun verallgemeinerte Wellengleichungen (partielle Differentialgleichungen in Zeit und Ort) sind. Die Lösungen – ebene Wellen – stimmen mit denen der Theorie für das Gitter im Limes kleiner  $\mathbf{q}$  überein, für große  $\mathbf{q}$  dagegen nicht. Die kontinuierlich Elastizitätstheorie hat trotzdem Vorteile:

- ist einfacher für komplizierte Gitter, da nur dessen Symmetrie wichtig ist
- Anwendbarkeit von feldtheoretischen Methoden
- ... z.B. der Landau-Theorie für (strukturelle) Phasenübergänge
- Beschreibung von Gitterdefekten (Versetzungen etc.)

## 7.3 Quantenmechanische Theorie der Gitterschwingungen

### 7.3.1 Phononen-Spektrum

Aus der Quantenmechanik wissen wir, dass die Energie von schwingenden Systemen quantisiert ist und wir wollen sehen, ob das für Gitterschwingungen auch zutrifft.

Wir schreiben zunächst den Hamilton-Operator hin, wobei wir uns auf ein Bravais-Gitter beschränken:

$$H = \frac{1}{2m} \sum_{\mathbf{R}} \mathbf{p}^2(\mathbf{R}) + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}\mathbf{R}'} \mathbf{u}(\mathbf{R}) \mathbf{D}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') \mathbf{u}(\mathbf{R}'), \quad (7.42)$$

wobei  $\mathbf{p}$  der kanonisch konjugierte Impuls zu  $\mathbf{u}$  ist (wie in der klassischen Mechanik), der nun jedoch nicht mehr mit  $\mathbf{u}$  kommutiert:

$$[u_\mu(\mathbf{R}), p_\nu(\mathbf{R}')] = i\hbar \delta_{\mu\nu} \delta_{\mathbf{R}\mathbf{R}'}. \quad (7.43)$$

Aus 7.1.3 kennen wir die klassischen *Normalkoordinaten*

$$\mathbf{u}_{\mathbf{q}i}(\mathbf{R}) = \epsilon_i(\mathbf{q}) e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}}, \quad (7.44)$$

die Normalschwingungen mit den Frequenzen  $\omega_i(\mathbf{q})$  ausführen.

Das System verhält sich wie  $3N$  harmonische Oszillatoren. Die Quantisierung des harmonischen Oszillators ist bekannt – wie wollen dasselbe hier tun. Dazu entwickeln wir die Operatoren  $\mathbf{u}$  und  $\mathbf{p}$  nach den Normalkoordinaten  $\rightarrow$  Fourier-Transformation:

$$\mathbf{u}(\mathbf{R}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}} \mathbf{u}(\mathbf{q}), \quad (7.45)$$

$$\mathbf{p}(\mathbf{R}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}} \mathbf{p}(\mathbf{q}). \quad (7.46)$$

Mit Hermitizität von  $\mathbf{u}$  und  $\mathbf{p}$  folgt

$$H = \frac{1}{2m} \sum_{\mathbf{q}} \mathbf{p}^2(\mathbf{q}) + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{q}} \mathbf{u}(\mathbf{q}) \mathbf{D}(\mathbf{q}) \mathbf{u}(\mathbf{q}). \quad (7.47)$$

Wir projizieren auf die Polarisations-Vektoren und führen in Analogie zu einem einzigen harmonischen Oszillator die Operatoren

$$a_{\mathbf{q}i} = \sqrt{\frac{m\omega_i(\mathbf{q})}{2\hbar}} \epsilon_i(\mathbf{q}) \cdot \left( \mathbf{u}(\mathbf{q}) + \frac{i}{m\omega_i(\mathbf{q})} \mathbf{p}(-\mathbf{q}) \right), \quad (7.48)$$

$$a_{\mathbf{q}i}^\dagger = \sqrt{\frac{m\omega_i(\mathbf{q})}{2\hbar}} \epsilon_i(\mathbf{q}) \cdot \left( \mathbf{u}(-\mathbf{q}) - \frac{i}{m\omega_i(\mathbf{q})} \mathbf{p}(\mathbf{q}) \right) \quad (7.49)$$

ein. Aus (7.43) ergeben sich die Vertauschungsrelationen

$$[a_{\mathbf{q}i}, a_{\mathbf{q}'j}^\dagger] = \delta_{\mathbf{q}\mathbf{q}'} \delta_{ij}, \quad (7.50)$$

$$[a_{\mathbf{q}i}, a_{\mathbf{q}'j}] = [a_{\mathbf{q}i}^\dagger, a_{\mathbf{q}'j}^\dagger] = 0. \quad (7.51)$$

$a_{\mathbf{q}i}^\dagger$  ist damit ein bosonischer Erzeugungsoperator. Die Quanten, die von  $a_{\mathbf{q}i}^\dagger$  erzeugt werden, sind die *Phononen*.

Analogie zum elektromagnetischen Feld (und zur Magnetisierung):

Feld	klass. Anregungen	Quanten
elektromagnetisch	elektromag. Wellen	Photonen
Gitterverzerrung	Deformationswellen	Phononen
Magnetisierung	Spinwellen	Magnonen

Wir drücken  $\mathbf{u}$  und  $\mathbf{p}$  wieder durch  $a_{\mathbf{q}i}$  und  $a_{\mathbf{q}i}^\dagger$  aus und setzen in den Hamilton-Operator ein:

$$\begin{aligned}
H &= \frac{1}{4} \sum_{\mathbf{q}i} \hbar\omega_i(\mathbf{q}) (a_{\mathbf{q}i} - a_{-\mathbf{q}i}^\dagger) (a_{\mathbf{q}i}^\dagger - a_{-\mathbf{q}i}) + \frac{1}{4} \sum_{\mathbf{q}i} \hbar\omega_i(\mathbf{q}) (a_{\mathbf{q}i} + a_{-\mathbf{q}i}^\dagger) (a_{-\mathbf{q}i} + a_{\mathbf{q}i}^\dagger) \\
&= \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{q}i} \hbar\omega_i(\mathbf{q}) (a_{\mathbf{q}i} a_{\mathbf{q}i}^\dagger + a_{\mathbf{q}i}^\dagger a_{\mathbf{q}i}) \\
&= \sum_{\mathbf{q}i} \hbar\omega_i(\mathbf{q}) \left( a_{\mathbf{q}i}^\dagger a_{\mathbf{q}i} + \frac{1}{2} \right). \tag{7.52}
\end{aligned}$$

Auch quantenmechanisch erhalten wir  $3N$  unabhängige harmonische Oszillatoren.

Der bosonische Teilchenzahloperator  $a_{\mathbf{q}i}^\dagger a_{\mathbf{q}i}$  hat die Eigenwerte  $n_{\mathbf{q}i} = 0, 1, 2, \dots$ . Da  $[H, a_{\mathbf{q}i}^\dagger a_{\mathbf{q}i}] = 0$ , sind die  $n_{\mathbf{q}i}$  gute *Quantenzahlen* und die Energieeigenwerte sind<sup>2</sup>

$$E = \sum_{\mathbf{q}i} \left( n_{\mathbf{q}i} + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega_i(\mathbf{q}). \tag{7.53}$$

Die typische *Energieskala* können wir abschätzen: wir tun so, als ob die akustischen Moden bis zum Zonenrand eine lineare Dispersion aufweisen (die Idee des *Debye-Modells*). Dann ist die maximale Energie pro Phonon  $\approx \hbar c\pi/a$ , wo  $c$  die Schallgeschwindigkeit und  $a$  die Gitterkonstante sind. Dies ergibt Energien in der Größenordnung 10–100 meV (vgl. elektronische Energien!).

Wir können jetzt die Zeitentwicklung der Phononen-Erzeuger und -Vernichter bestimmen. Im Heisenberg-Bild lauten die Operatoren

$$a_{\mathbf{q}i}(t) = e^{iHt} a_{\mathbf{q}i} e^{-iHT}, \quad a_{\mathbf{q}i}^\dagger(t) = e^{iHt} a_{\mathbf{q}i}^\dagger e^{-iHT}, \tag{7.54}$$

sie gehorchen der Heisenberg-Gleichung

$$\frac{d}{dt} a_{\mathbf{q}i}(t) = \frac{i}{\hbar} [H, a_{\mathbf{q}i}(t)] = -i\omega_i(\mathbf{q}) a_{\mathbf{q}i}(t) \tag{7.55}$$

mit der Lösung

$$a_{\mathbf{q}i}(t) = e^{-i\omega_i(\mathbf{q})t} a_{\mathbf{q}i}, \tag{7.56}$$

wobei  $a_{\mathbf{q}i} = a_{\mathbf{q}i}(t=0)$  der Operator im Schrödingerbild ist. Entsprechend

$$a_{\mathbf{q}i}^\dagger(t) = e^{i\omega_i(\mathbf{q})t} a_{\mathbf{q}i}^\dagger. \tag{7.57}$$

Wir können den Operator der lokalen Auslenkung  $\mathbf{u}$  rekonstruieren:

$$\mathbf{u}(\mathbf{R}, t) = \sum_{\mathbf{q}i} \sqrt{\frac{\hbar}{2mN\omega_i(\mathbf{q})}} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}} \boldsymbol{\epsilon}_i(\mathbf{q}) \left( a_{\mathbf{q}i} e^{-i\omega_i(\mathbf{q})t} + a_{-\mathbf{q},i}^\dagger e^{i\omega_i(\mathbf{q})t} \right). \tag{7.58}$$

Der Operator  $\mathbf{u}$  zeigt also im wesentlichen dieselbe Dynamik wie die klassische Auslenkung. Insbesondere gehorcht daher der Erwartungswert  $\langle \mathbf{u}(\mathbf{R}, t) \rangle$  der *klassischen* Bewegungsgleichung. Der wesentliche Effekt der Quantisierung liegt im Auftreten diskreter Energieeigenwerte, nicht in der Zeitabhängigkeit der Auslenkungen.

### 7.3.2 Spezifische Wärme

Nun berechnen wir die spezifische Wärme quantenmechanisch. Die innere Energie ist

$$U = \frac{\sum_{\{n_{\mathbf{q}i}\}} E e^{-\beta E}}{\sum_{\{n_{\mathbf{q}i}\}} e^{-\beta E}} = \frac{1}{Z} \sum_{\{n_{\mathbf{q}i}\}} E e^{-\beta E}, \tag{7.59}$$

<sup>2</sup>Dies ist ein Beispiel für *zweite Quantisierung*: für gegebenes  $\mathbf{q}$  sind zum einen nur diskrete Schwingungsfrequenzen erlaubt (das ist allerdings ein rein klassischer Effekt, wie wir gesehen haben), zum anderen kann jede dieser Moden nun auch nur diskrete Energiemengen enthalten, d.h. die Amplituden sind ebenfalls quantisiert.

wobei die Summen über alle erlaubten Werte aller  $n_{\mathbf{q}i}$  gehen. Nun ist

$$\begin{aligned}
Z &= \sum_{\{n_{\mathbf{q}i}\}} e^{-\beta E} = \sum_{\{n_{\mathbf{q}i}\}} \exp \left[ -\beta \sum_{\mathbf{q}i} \hbar \omega_i(\mathbf{q}) (n_{\mathbf{q}i} + 1/2) \right] \\
&= \sum_{\{n_{\mathbf{q}i}\}} \prod_{\mathbf{q}i} \exp[-\beta \hbar \omega_i(\mathbf{q}) (n_{\mathbf{q}i} + 1/2)] \\
&= \prod_{\mathbf{q}i} \sum_n \exp[-\beta \hbar \omega_i(\mathbf{q}) (n + 1/2)] \tag{7.60}
\end{aligned}$$

(Distributivgesetz!). Entsprechend gilt für den Zähler in (7.59):

$$\begin{aligned}
&\sum_{\{n_{\mathbf{q}i}\}} \sum_{\mathbf{q}'i'} \hbar \omega_{i'}(\mathbf{q}') (n_{\mathbf{q}'i'} + 1/2) \exp \left[ -\beta \sum_{\mathbf{q}i} \hbar \omega_i(\mathbf{q}) (n_{\mathbf{q}i} + 1/2) \right] \\
&= \sum_{\mathbf{q}'i'} \sum_{\{n_{\mathbf{q}i}\}} \hbar \omega_{i'}(\mathbf{q}') (n_{\mathbf{q}'i'} + 1/2) \prod_{\mathbf{q}i} \exp[-\beta \hbar \omega_i(\mathbf{q}) (n_{\mathbf{q}i} + 1/2)] \\
&= \sum_{\mathbf{q}'i'} \left( \sum_n \hbar \omega_{i'}(\mathbf{q}') (n + 1/2) \exp[-\beta \hbar \omega_{i'}(\mathbf{q}') (n + 1/2)] \right) \\
&\quad \times \prod_{\mathbf{q} \neq \mathbf{q}', i \neq i'} \sum_n \exp[-\beta \hbar \omega_i(\mathbf{q}) (n + 1/2)], \tag{7.61}
\end{aligned}$$

i.e. jeweils nur *ein* Faktor enthält den Term  $(n + 1/2)$ . In (7.59) kürzen sich die meisten Terme weg:

$$\begin{aligned}
U &= \sum_{\mathbf{q}'i'} \frac{\sum_n \hbar \omega_{i'}(\mathbf{q}') (n + 1/2) \exp[-\beta \hbar \omega_{i'}(\mathbf{q}') (n + 1/2)]}{\sum_n \exp[-\beta \hbar \omega_{i'}(\mathbf{q}') (n + 1/2)]} \\
&= \sum_{\mathbf{q}i} \frac{\sum_n \hbar \omega_i(\mathbf{q}) (n + 1/2) \exp[-\beta \hbar \omega_i(\mathbf{q}) n]}{\sum_n \exp[-\beta \hbar \omega_i(\mathbf{q}) n]}. \tag{7.62}
\end{aligned}$$

Wie erwartet zerfällt die innere Energie einfach in eine Summe über unabhängige Moden. Nun gilt (geometrische Reihe)

$$\sum_{n=0}^{\infty} e^{-na} = \sum_{n=0}^{\infty} (e^{-a})^n = \frac{1}{1 - e^{-a}} = \frac{e^a}{e^a - 1} \tag{7.63}$$

und

$$\sum_{n=0}^{\infty} n e^{-na} = -\frac{d}{da} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-na} = -\frac{d}{da} \frac{e^a}{e^a - 1} = -\frac{e^a(e^a - 1) - e^a e^a}{(e^a - 1)^2} = \frac{e^a}{(e^a - 1)^2} \tag{7.64}$$

und damit

$$U = \sum_{\mathbf{q}i} \hbar \omega_i(\mathbf{q}) \left( n_B[\hbar \omega_i(\mathbf{q})] + \frac{1}{2} \right) \tag{7.65}$$

mit der *Bose-Funktion*

$$n_B(E) := \frac{1}{e^{\beta E} - 1}. \tag{7.66}$$

Die spezifische Wärme

$$c_V = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{q}i} \frac{\partial}{\partial T} \frac{\hbar \omega_i(\mathbf{q})}{e^{\beta \hbar \omega_i(\mathbf{q})} - 1} \tag{7.67}$$

hängt nun vom speziellen Spektrum  $\omega_i(\mathbf{q})$  ab.

## Spezifische Wärme bei hohen Temperaturen

Wenn  $k_B T \gg \hbar \omega_i(\mathbf{q}) \forall i, \mathbf{q}$ , dann

$$n_B(E) = \frac{1}{e^{\beta E} - 1} \cong \frac{1}{1 + \beta E - 1} = \frac{1}{\beta E} = \frac{k_B T}{E} \quad (7.68)$$

Es folgt

$$c_V = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{q}^i} \frac{\partial}{\partial T} k_B T = \frac{3N}{V} k_B \equiv 3nk_B. \quad (7.69)$$

Wir erhalten wieder das klassische Dulong-Petit-Gesetz.

## Spezifische Wärme bei tiefen Temperaturen

Sei nun  $k_B T \ll \max(\hbar \omega_i(\mathbf{q}))$ . Moden mit  $\hbar \omega_i(\mathbf{q}) \gg k_B T$  sind praktisch unbesetzt ( $n_B \approx 0$ ) und tragen nicht bei. Für kleine  $k_B T$  ist das für alle Moden der Fall *außer* für die akustischen Moden mit kleinen  $\mathbf{q}$ . Daher kann man folgende Näherungen machen:

1. vernachlässige die optischen Moden,
2. nähere die Dispersion der akustischen Moden durch  $\omega_i(\mathbf{q}) = c_i(\hat{\mathbf{q}}) q$  an und
3. erlaube  $\mathbf{q}$  aus  $\mathbb{R}^3$ , nicht nur aus der ersten Brillouin-Zone.

Dann gilt

$$c_V = \frac{\partial}{\partial T} \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{q}^i} \frac{\hbar c_i(\hat{\mathbf{q}}) q}{e^{\beta \hbar c_i(\hat{\mathbf{q}}) q} - 1} = \frac{\partial}{\partial T} \sum_i \int \frac{d^3 q}{(2\pi)^3} \frac{\hbar c_i(\hat{\mathbf{q}}) q}{e^{\beta \hbar c_i(\hat{\mathbf{q}}) q} - 1}, \quad (7.70)$$

wo wir ausgenutzt haben, dass das Volumen pro  $\mathbf{q}$ -Punkt gerade  $1/N$  des Volumens der Brillouin-Zone ist, also  $(2\pi)^3/V$ . Weiter:

$$c_V = \frac{\partial}{\partial T} \sum_i \int \frac{dq d\Omega q^2}{(2\pi)^3} \frac{\hbar c_i(\hat{\mathbf{q}}) q}{e^{\beta \hbar c_i(\hat{\mathbf{q}}) q} - 1} \quad (7.71)$$

und mit der Substitution  $x = \beta \hbar c_i(\hat{\mathbf{q}}) q$ :

$$c_V = \frac{\partial}{\partial T} \sum_i \int \frac{d\Omega}{\beta^4 \hbar^3 c_i^3(\hat{\mathbf{q}})} \int_0^\infty \frac{dx x^3}{e^x - 1} = \frac{\partial}{\partial T} \frac{(k_B T)^4}{\hbar^3} \underbrace{\frac{3}{2\pi^2} \frac{1}{3} \sum_i \int \frac{d\Omega}{4\pi} \frac{1}{c_i^3(\hat{\mathbf{q}})}}_{=: 1/c^3} \int_0^\infty \frac{dx x^3}{e^x - 1}, \quad (7.72)$$

wo wir eine merkwürdig definierte mittlere Schallgeschwindigkeit eingeführt haben.

Integrale wie das vorstehende über  $x$  kommen recht häufig vor. Man löst sie am besten mittels *Reihenentwicklung*:

$$\begin{aligned} \int_0^\infty \frac{dx x^3}{e^x - 1} &= \int_0^\infty dx x^3 \frac{e^{-x}}{1 - e^{-x}} = \int_0^\infty dx x^3 e^x \sum_{n=0}^\infty e^{-nx} = \int_0^\infty dx x^3 \sum_{n=1}^\infty e^{-nx} = \sum_{n=1}^\infty \int_0^\infty dx x^3 e^{-nx} \\ &= \sum_{n=1}^\infty \frac{6}{n^4} = \frac{\pi^4}{15}, \end{aligned} \quad (7.73)$$

das letzte Integral ist elementar und die resultierende Summe kann man nachschlagen.

Das Ergebnis ist

$$c_V = \frac{\partial}{\partial T} \frac{(k_B T)^4}{(\hbar c)^3} \frac{3}{2\pi^2} \frac{\pi^4}{15} = \frac{2\pi^2}{5} k_B \left( \frac{k_B T}{\hbar c} \right)^3. \quad (7.74)$$

Also insbesondere  $c_V \sim T^3$ . Dies wird, einschließlich dem Vorfaktor, in unmagnetischen Isolatoren in guter Näherung beobachtet.<sup>3</sup>

*Bemerkung:* (7.74) gilt nicht, wenn andere Phononenmoden kleiner Energie auftreten  $\rightarrow$  *soft modes* in der Nähe struktureller Phasenübergänge.

<sup>3</sup>Metalle zeigen  $c_V \sim T$  aufgrund der Leitungselektronen.

### 7.3.3 Die Modelle von Debye und Einstein

#### Debye-Modell

Um zu analytischen Ausdrücken zu gelangen, betrachtet man das folgende *Debye-Modell*, das qualitativ die Physik korrekt wiedergibt, zumindest bei niedrigen Temperaturen:

- diese haben exakt lineare Dispersion  $\omega = cq$ ,
- die 1. Brillouin-Zone wird durch eine Kugel ersetzt, die genau die richtige Anzahl von Eigenmoden enthält (*Debye-Kugel*).

Radius  $k_D$  der Debye-Kugel:

$$\frac{N}{V} = n = \frac{k_D^3}{6\pi^2}. \quad (7.75)$$

Für ein einatomiges Gitter hat die Debye-Kugel genau das Volumen der BZ, für ein zweiatomiges Gitter das doppelte usw. Optische Moden werden durch die *akustischen* Zweige bei großen  $q$  angenähert (gewissermaßen in höheren BZ).

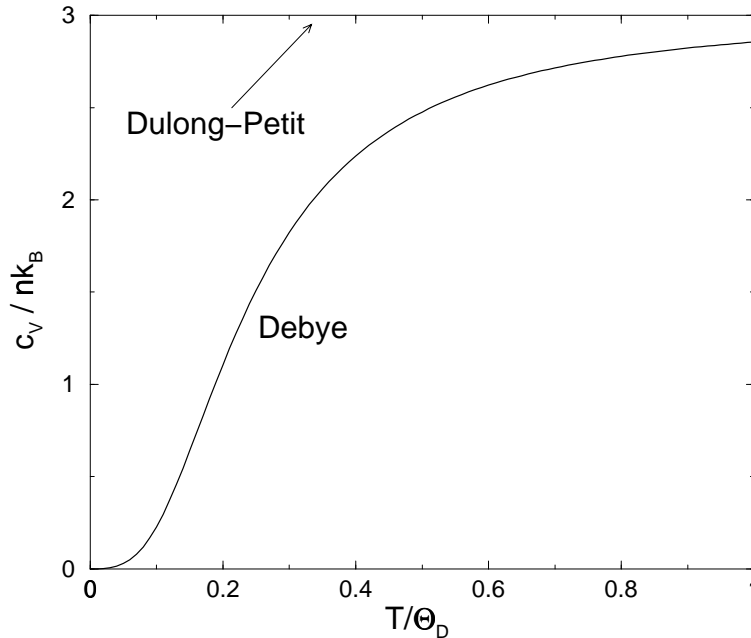
Man führt die *Debye-Frequenz* und *-Temperatur* ein:

$$\omega_D = k_D c, \quad k_B \Theta_D = \hbar \omega_D = \hbar c k_D. \quad (7.76)$$

Damit ist die spezifische Wärme

$$c_V = \frac{\partial}{\partial T} \frac{3\hbar c}{2\pi^2} \int_0^{k_D} \frac{dk k^3}{e^{\beta\hbar ck} - 1} = 9nk_B \left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{dx x^4 e^x}{(e^x - 1)^2}. \quad (7.77)$$

Diese *Skalenbeziehung* drückt  $c_V$  durch den *einen* dimensionslosen Parameter  $T/\Theta_D$  aus. Numerische Auswertung liefert:



Für reale Isolatoren ist (7.77) nicht genau erfüllt. Man stellt manchmal Experimente für  $c_V$  etwas verwirrend dar, indem man (7.77) *fordert* und dafür  $\Theta_D$  temperaturabhängig macht.

Debye-Temperatur (bei niedrigem  $T$ ):

Material	$\Theta_D(K)$
C (Diamant)	1860
Si	625
Ge	360
LiF	730
NaF	492
NaCl	321
RbCl	165



Das Debye-Modell wird bei der BCS-Theorie der Supraleitung wieder eine Rolle spielen, s. 9.3.

## Einstein-Modell

Die optischen Moden sind i.A. relativ *flach*. Es liegt nahe, sie durch ein dispersionsloses Spektrum bei der *Einstein-Frequenz*  $\omega_E$  zu beschreiben. Das ist das *Einstein-Modell*.

*Allgemein:* dispersionsloses Spektrum  $\leftrightarrow$  nicht wechselwirkende lokale Freiheitsgrade. D.h. man erhält ein Einstein-Spektrum, wenn die Atome entkoppelte harmonische Schwingungen ausführen.  $\omega_E$  ist dann die Eigenfrequenz der harmonischen Oszillatoren. Diese Betrachtungsweise ist für optische Phononen aber *nicht* sehr hilfreich, da bei diesen Moden die Atome *stark* wechselwirken.

Man definiert auch eine *Einstein-Temperatur*:

$$k_B \Theta_E := \hbar \omega_E. \quad (7.78)$$

Da das Spektrum eine Energielücke von  $k_B \Theta_E$  aufweist, ist die spezifische Wärme bei  $T \ll \Theta_E$  *exponentiell klein*,

$$c_V^E \text{ pro Zweig} = nk_B \left( \frac{\Theta_E}{T} \right)^2 \frac{e^{\Theta_E/T}}{(e^{\Theta_E/T} - 1)^2} \quad (7.79)$$

$$\cong nk_B \left( \frac{\Theta_E}{T} \right)^2 e^{-\Theta_E/T} \quad \text{für } T \ll \Theta_E. \quad (7.80)$$

Für die Beschreibung der akustischen Moden ist das Einstein-Modell nicht geeignet.

## 7.4 Green-Funktions-Theorie für Phononen

### 7.4.1 Phonon-Green-Funktion bei $T = 0$

Der allgemeine Formalismus von Green-Funktionen bei  $T = 0$  wurde bereits in Kapitel 3 besprochen.<sup>4</sup> Betrachtet werde ein System beschrieben durch den Hamiltonian  $H = H_0 + V$ , wobei  $H_0$  der oben angegebene (*ungestörte*) bilineare Hamiltonian ist und  $V$  alle anderen Terme enthält.

*Definition:* die Green-Funktion der Phononen lautet

$$D(\mathbf{q}; t - t') := -i \langle 0 | T A_{\mathbf{q};i}(t) A_{-\mathbf{q};i}(t') | 0 \rangle = \begin{cases} -i \langle 0 | A_{\mathbf{q};i}(t) A_{-\mathbf{q};i}(t') | 0 \rangle & \text{für } t > t' \\ -i \langle 0 | A_{-\mathbf{q};i}(t') A_{\mathbf{q};i}(t) | 0 \rangle & \text{für } t < t' \end{cases} \quad (7.81)$$

(*kein* Vorzeichenwechsel für Bosonen!) mit

$$A_{\mathbf{q};i}(t) = a_{\mathbf{q};i}(t) + a_{-\mathbf{q};i}^\dagger(t) \quad (7.82)$$

im *Heisenberg-Bild*.  $|0\rangle$  ist der i.A. unbekannte Grundzustand und  $T$  bezeichnet wie üblich ein *zeitgeordnetes Produkt*.

$A$  hängt mit dem Operator der Auslenkung  $\mathbf{u}$  zusammen:

$$\mathbf{u}_{\mathbf{q}}(t) = \sum_i \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega_i(\mathbf{q})}} \epsilon_i(\mathbf{q}) \left( a_{\mathbf{q};i}(t) + a_{-\mathbf{q};i}^\dagger(t) \right) = \sum_i \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega_i(\mathbf{q})}} \epsilon_i(\mathbf{q}) A_{\mathbf{q};i}(t); \quad (7.83)$$

$A$  ist im wesentlichen der Operator der *Amplitude* der Gitterschwingungen. Die Green-Funktion  $D$  ist eine *Korrelationsfunktion*: sie gibt die Wahrscheinlichkeitsamplitude für eine bestimmte Amplitude zur Zeit  $t$ , wenn die Amplitude derselben Mode zur Zeit  $t'$  vorgegeben war, sich das System aber ansonsten im Grundzustand befand.

I.A. will man  $D$  nicht im Grundzustand  $|0\rangle$  des vollen Hamiltonians  $H$  ausrechnen, den man meist nicht kennt, sondern im Grundzustand  $|0\rangle_0$  von  $H_0$ . Dazu geht man zum *Wechselwirkungsbild* über, d.h. man definiert zeitabhängige Operatoren

$$\hat{a}_{\mathbf{q};i}(t) = e^{iH_0 t} a_{\mathbf{q};i} e^{-iH_0 t} \quad (7.84)$$

und Zustände (Hilbert-Raum-Vektoren)

$$\hat{\psi}(t) = e^{iH_0 t} e^{-iH t} \psi(0) \equiv U(t) \psi(0) \quad (7.85)$$

(wir verwenden die Bezeichnung  $\hat{\psi}$  im Wechselwirkungsbild).

<sup>4</sup>Wir benutzen nun die Notation von Mahan, die sich in den Vorzeichen von anderen, z.B. bei Negele/Orland, unterscheidet.

- Operatoren erhalten die Zeitentwicklung aufgrund von  $H_0$  allein
- Zustände behalten die übrigbleibende Zeitentwicklung, hauptsächlich aufgrund von  $V$  (aber beachte, dass i.A.  $e^{iH_0t}e^{-iHt} \neq e^{i(H_0-H)t} = e^{-iVt}$ , da  $H_0$  und  $V$  nicht vertauschen

Wir haben den *Zeitentwicklungsoperator* im Wechselwirkungsbild definiert,

$$U(t) = e^{iH_0t}e^{-iHt}, \quad (7.86)$$

der der folgenden Gleichung gehorcht:

$$\frac{\partial}{\partial t}U(t) = -i\hat{V}(t)U(t) \quad (7.87)$$

( $\hat{V}$  im Wechselwirkungsbild!). Die Gleichung läßt sich lösen durch Umschreiben als Integralgleichung, Iteration und Resummation der entstehenden Reihe:<sup>5</sup>

$$U(t) = T \exp\left(-i \int_0^t dt_1 \hat{V}(t_1)\right). \quad (7.88)$$

Weiter führen wir die sog. *S-Matrix* ein, die die Zeitentwicklung zwischen einem *beliebigen* Zeitpunkt  $t'$  und  $t$  beschreibt:

$$\hat{\psi}(t) = S(t, t') \hat{\psi}(t'), \quad (7.89)$$

also

$$S(t, t') = U(t) U^\dagger(t'). \quad (7.90)$$

Nicht überraschend gilt

$$S(t, t') = T \exp\left(-i \int_{t'}^t dt_1 \hat{V}(t_1)\right). \quad (7.91)$$

Wir wollen  $\psi \equiv |0\rangle$  (Grundzustand von  $H$ ) durch  $\psi_0 \equiv |0\rangle_0$  (von  $H_0$ ) ausdrücken. Dies leistet das *Gell-Mann-Low-Theorem*:

$$\psi(t=0) = S(0, -\infty) \psi_0 \quad (7.92)$$

(hier ohne Beweis). Da nach Definition

$$\psi(t=0) = \hat{\psi}(t=0) = S(0, -\infty) \hat{\psi}(t=-\infty), \quad (7.93)$$

bedeutet das  $\psi_0 = \hat{\psi}(t=-\infty)$ . (Beachte  $\psi_0(t=0) = \hat{\psi}_0(t=0) = \hat{\psi}_0(t=-\infty)$ , da  $\hat{\psi}_0$  ja Eigenzustand zu  $H_0$  ist.) In Worten: wenn man mit dem Grundzustand von  $H_0$  startet und unendlich lange den vollen Hamiltonian  $H$  darauf wirken läßt, erreicht man den Grundzustand von  $H$ . Diese Interpretation ist fragwürdig, da wir *nicht* angenommen haben, dass  $V$  adiabatisch eingeschaltet wird.

Wir benötigen auch den Grenzfall  $t \rightarrow +\infty$ . Ausgehend von der *Zeitumkehrinvarianz* machen wir die Annahme

$$\hat{\psi}(\infty) = e^{iL} \psi_0 \quad \text{oder} \quad S(\infty, 0) \psi(0) = e^{iL} \psi_0, \quad (7.94)$$

so dass

$$e^{iL} = \psi_0 S(\infty, -\infty) \psi_0. \quad (7.95)$$

Diese werden wir im folgenden benutzen. Man kann die unbefriedigende Situation, eine solche Annahme treffen zu müssen, jedoch auch umgehen, vgl. Mahan.

Nun schreiben wir in  $D$ :

$$|0\rangle = S(0, -\infty)|0\rangle_0 \quad (7.96)$$

$$\langle 0| = {}_0\langle 0|S(-\infty, 0) = {}_0\langle 0|S(\infty, -\infty)e^{-iL}S(-\infty, 0) = \frac{{}_0\langle 0|S(\infty, 0)}{{}_0\langle 0|S(\infty, -\infty)|0\rangle_0} \quad (7.97)$$

$$A_{\mathbf{q}i}(t) = e^{iHt}e^{-iH_0t}\hat{A}_{\mathbf{q}i}(t)e^{iH_0t}e^{-iHt} = U^\dagger(t)\hat{A}_{\mathbf{q}i}(t)U(t) = S(0, t)\hat{A}_{\mathbf{q}i}(t)S(t, 0). \quad (7.98)$$

<sup>5</sup>Erinnerung: das Symbol  $T$  bedeutet, dass jeder Term in der Reihenentwicklung der Exponentialfunktion zeitgeordnet werden muß.

Damit wird

$$\begin{aligned}
D(\mathbf{q}i; t - t') &= \frac{-i}{{}_0\langle 0|S(\infty, -\infty)|0\rangle_0} {}_0\langle 0|TS(\infty, 0)S(0, t)\hat{A}_{\mathbf{q}i}(t)S(t, 0)S(0, t')\hat{A}_{-\mathbf{q},i}(t')S(t', 0)S(0, -\infty)|0\rangle_0 \\
&= \frac{-i {}_0\langle 0|T\hat{A}_{\mathbf{q}i}(t)\hat{A}_{-\mathbf{q},i}(t')S(\infty, -\infty)|0\rangle_0}{{}_0\langle 0|S(\infty, -\infty)|0\rangle_0}. \tag{7.99}
\end{aligned}$$

Im letzten Schritt haben wir ausgenutzt, dass  $S(\infty, -\infty) = S(\infty, t)S(t, t')S(t', -\infty)$  und die Operatoren  $\hat{A}$  vom Zeitordnungsoperator *automatisch* in die Reihenfolge der Zeile darüber gebracht werden.

Es ist einfach, die *ungestörte* Green-Funktion zu berechnen: Für  $H = H_0$  sind das Heisenberg-Bild und das Wechselwirkungsbild natürlich identisch und daher

$$\begin{aligned}
D_0(\mathbf{q}i; t - t') &= -i {}_0\langle 0|TA_{\mathbf{q}i}(t)A_{-\mathbf{q},i}(t')|0\rangle_0 \\
&= -i {}_0\langle 0|T(a_{\mathbf{q}i}e^{-i\omega_i(\mathbf{q})t} + a_{-\mathbf{q},i}^\dagger e^{i\omega_i(\mathbf{q})t})(a_{-\mathbf{q},i}e^{-i\omega_i(\mathbf{q})t'} + a_{\mathbf{q}i}^\dagger e^{i\omega_i(\mathbf{q})t'})|0\rangle_0. \tag{7.100}
\end{aligned}$$

Im Grundzustand ist aber

$${}_0\langle 0|a_{\mathbf{q}i}a_{\mathbf{q}i}^\dagger|0\rangle_0 = 1, \tag{7.101}$$

$${}_0\langle 0|a_{\mathbf{q}i}^\dagger a_{\mathbf{q}i}|0\rangle_0 = 0 \tag{7.102}$$

und daher

$$\begin{aligned}
D_0(\mathbf{q}i; t - t') &= -i \left[ \theta(t - t') e^{-i\omega_i(\mathbf{q})(t-t')} + \theta(t' - t) e^{i\omega_i(\mathbf{q})(t-t')} \right] \\
&= -i e^{-i\omega_i(\mathbf{q})|t-t'|}. \tag{7.103}
\end{aligned}$$

*Interpretation:* wird zum Zeitpunkt  $t$  ein Phonon mit Wellenvektor  $\mathbf{q}$  angeregt, so oszilliert die Phase der Auslenkung mit der Eigenfrequenz und die Amplitude bleibt erhalten. Dieses Verhalten kennen wir aus der Ein-Teilchen-Quantenmechanik, was nicht überrascht, weil wir es ja mit unabhängigen harmonischen Oszillatoren zu tun haben.

Fourier-Transformation liefert

$$\begin{aligned}
D_0(\mathbf{q}i, \omega) &= \int dt e^{i\omega t} D_0(\mathbf{q}i; t) \\
&= \frac{1}{\omega - \omega_i(\mathbf{q}) + i\delta} - \frac{1}{\omega + \omega_i(\mathbf{q}) - i\delta} = \frac{2\omega_i(\mathbf{q})}{\omega^2 - \omega_i^2(\mathbf{q}) + i\delta}. \tag{7.104}
\end{aligned}$$

Wir haben wie üblich einen konvergenzerzeugenden Faktor  $e^{-\delta|t-t'|}$  in  $D_0(t - t')$  eingeführt, wobei  $\delta > 0$  infinitesimal klein ist.

*Bemerkung:* Die Green-Funktion der *Photonen* ist ähnlich zu  $D$ , wobei aber die Eichinvarianz des Elektromagnetismus zu zusätzlichen Schwierigkeiten führt.

## 7.4.2 Phonon-Green-Funktion bei endlichen Temperaturen

Eine allgemeine Einführung in Green-Funktionen bei endlichen Temperaturen  $T > 0$  findet sich in App. M. Formal ersetzt man im Wesentlichen die reelle Zeit  $t$  durch die imaginäre Zeit  $\tau$ ,<sup>6</sup>

$$D(\mathbf{q}i; \tau - \tau') = -\langle T_\tau A_{\mathbf{q}i}(\tau) A_{-\mathbf{q},i}(\tau') \rangle \tag{7.105}$$

mit

$$A_{\mathbf{q}i}(\tau) = e^{\tau H} (a_{\mathbf{q}i} + a_{-\mathbf{q},i}^\dagger) e^{-\tau H}. \tag{7.106}$$

Die spitzen Klammern  $\langle \dots \rangle$  bezeichnen den thermischen Erwartungswert bzgl. des Hamiltonians  $H$ :

$$\langle \dots \rangle = \frac{\text{Tr} e^{-\beta H} \dots}{\text{Tr} e^{-\beta H}}. \tag{7.107}$$

<sup>6</sup>Oft schreibt man Matsubara-Green-Funktionen mit einem Script-Zeichensatz, wie in App. M. Hier verwenden wir dieselben Symbole wie bei  $T = 0$ . Das Auftreten von Argumenten  $\tau$  oder  $i\omega_n$  sollte eindeutig klar machen, was gemeint ist.

Man kann leicht zeigen, dass

$$D(\mathbf{q}i; \tau + \hbar\beta) = D(\mathbf{q}i; \tau), \quad (7.108)$$

d.h.  $D(\tau)$  ist *periodisch* in  $\tau$  mit Periode  $\hbar\beta$  – das ist das übliche Verhalten für bosonische Funktionen.

Da  $D(\tau)$  periodisch ist, kommen in der Fourier-Transformierten

$$D(\mathbf{q}i, i\omega_n) = \int_0^{\hbar\beta} d\tau e^{i\omega_n\tau} D(\mathbf{q}i; \tau) \quad (7.109)$$

nur die diskreten Frequenzen

$$\omega_n = \frac{2\pi n}{\hbar\beta} \quad (7.110)$$

vor. Das sind die bosonischen *Matsubara-Frequenzen*.

Die *ungestörte* Green-Funktion ergibt sich wieder für

$$H = H_0 = \sum_{\mathbf{q}i} \hbar\omega_i(\mathbf{q}) a_{\mathbf{q}i}^\dagger a_{\mathbf{q}i} + \text{const.} \quad (7.111)$$

Dann

$$e^{\tau H_0} a_{\mathbf{q}i} e^{-\tau H_0} = e^{\tau\omega_i(\mathbf{q})} a_{\mathbf{q}i}^\dagger a_{\mathbf{q}i} a_{\mathbf{q}i} e^{-\tau\omega_i(\mathbf{q})} a_{\mathbf{q}i}^\dagger a_{\mathbf{q}i} = e^{-\tau\omega_i(\mathbf{q})} a_{\mathbf{q}i}, \quad (7.112)$$

wie man sieht, wenn man diesen Operator auf einen Zustand mit festen Besetzungszahlen anwendet ( $a_{\mathbf{q}i}$  vernichtet ein Boson). Entsprechend

$$e^{\tau H_0} a_{\mathbf{q}i}^\dagger e^{-\tau H_0} = e^{\tau\omega_i(\mathbf{q})} a_{\mathbf{q}i}^\dagger. \quad (7.113)$$

Dann ist

$$\begin{aligned} D_0(\mathbf{q}i; \tau) &= -\theta(\tau) \left\langle (a_{\mathbf{q}i} e^{-\tau\omega_i(\mathbf{q})} + e^{\tau\omega_i(\mathbf{q})} a_{-\mathbf{q},i}^\dagger) (a_{-\mathbf{q},i} + a_{\mathbf{q}i}^\dagger) \right\rangle \\ &\quad - \theta(-\tau) \left\langle (a_{-\mathbf{q},i} + a_{\mathbf{q}i}^\dagger) (e^{-\tau\omega_i(\mathbf{q})} a_{\mathbf{q}i} + e^{\tau\omega_i(\mathbf{q})} a_{-\mathbf{q},i}^\dagger) \right\rangle. \end{aligned} \quad (7.114)$$

Nun wissen wir schon, dass

$$\langle a_{\mathbf{q}i}^\dagger a_{\mathbf{q}i} \rangle = n_B(\hbar\omega_i(\mathbf{q})) \equiv N_{\mathbf{q}i}, \quad (7.115)$$

$$\langle a_{\mathbf{q}i} a_{\mathbf{q}i}^\dagger \rangle = n_B(\hbar\omega_i(\mathbf{q})) + 1 \equiv N_{\mathbf{q}i} + 1 \quad (7.116)$$

mit der Bose-Funktion  $n_B$ . Also:

$$\begin{aligned} D_0(\mathbf{q}i; \tau) &= -\theta(\tau) \left[ (N_{\mathbf{q}i} + 1) e^{-\tau\omega_i(\mathbf{q})} + N_{\mathbf{q}i} e^{\tau\omega_i(\mathbf{q})} \right] - \theta(-\tau) \left[ N_{\mathbf{q}i} e^{-\tau\omega_i(\mathbf{q})} + (N_{\mathbf{q}i} + 1) e^{\tau\omega_i(\mathbf{q})} \right] \\ &= -e^{-|\tau|\omega_i(\mathbf{q})} - 2N_{\mathbf{q}i} \cosh(\omega_i(\mathbf{q})\tau). \end{aligned} \quad (7.117)$$

Man zeigt durch Fourier-Transformation leicht, dass

$$D_0(\mathbf{q}i, i\omega_n) = \frac{1}{i\omega_n - \omega_i(\mathbf{q})} - \frac{1}{i\omega_n + \omega_i(\mathbf{q})} = \frac{2\omega_i(\mathbf{q})}{(i\omega_n)^2 - \omega_i^2(\mathbf{q})}. \quad (7.118)$$

Dies ist ähnlich zu (7.104) für  $T = 0$ .

Ganz allgemein erhält man die *retardierte Green-Funktion* durch *analytische Fortsetzung*:

$$D_{\text{ret}}(\mathbf{q}i, \omega) = D(\mathbf{q}i, i\omega_n \rightarrow \omega + i\delta) \quad (7.119)$$

mit  $\delta > 0$  klein.

Setzen wir  $D_0$  aus (7.118) analytisch fort, so erhalten wir

$$D_{\text{ret}}^0(\mathbf{q}i, \omega) = \frac{1}{\omega - \omega_i(\mathbf{q}) + i\delta} - \frac{1}{\omega + \omega_i(\mathbf{q}) + i\delta} = \frac{2\omega_i(\mathbf{q})}{(\omega + i\delta)^2 - \omega_i^2(\mathbf{q})}. \quad (7.120)$$

Dieses Ergebnis unterscheidet sich von (7.104). Warum? Die Green-Funktion  $D$  in (7.104) ist die *zeitgeordnete* Funktion, aber durch analytische Fortsetzung erhalten wir die *retardierte*. Die Unterschiede werden in der Zeit-Domäne deutlich: Fourier-Transformation von  $D_{\text{ret}}^0$  ergibt

$$D_{\text{ret}}^0(\mathbf{q}i; t) = -i\theta(t) \left[ e^{-i\omega_i(\mathbf{q})t} - e^{i\omega_i(\mathbf{q})t} \right] = -2\theta(t) \sin \omega_i(\mathbf{q})t, \quad (7.121)$$

wegen die zeitgeordnete Funktion lautet

$$D_{0,t}(\mathbf{q}i; t) = -i \left[ \theta(t) e^{-i\omega_i(\mathbf{q})t} + \theta(-t) e^{i\omega_i(\mathbf{q})t} \right] = -i e^{-i\omega_i(\mathbf{q})|t|}. \quad (7.122)$$

Die retardierte Green-Funktion ist nur von Null verschieden, wenn  $t \geq 0$ .

# Kapitel 8

## Elektron-Phonon-Wechselwirkung

Die Green-Funktionen zeigen ihren Nutzen erst, wenn wir *Wechselwirkungen* beschreiben wollen, d.h. v.a.

- Phonon-Phonon-Wechselwirkungen
- Elektron-Phonon-Wechselwirkungen

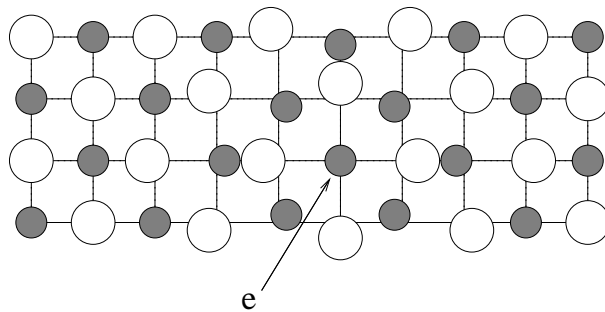
Die ersteren sind Ausdruck der *Anharmonizität* des Kristalls, d.h. der bisher vernachlässigten Terme höherer Ordnung im Hamiltonian. Aus Zeitgründen können wir dieses interessante Gebiet hier nicht behandeln. Im folgenden interessieren uns die Wechselwirkungen zwischen Elektronen und Phononen.

### 8.1 Fröhlich-Polaron

Wir beginnen mit dem einfachsten Modell für ionische Kristalle:

- Leitungsband angenähert durch freie Elektronen
- wenige (unabhängige) Elektronen
- Phononen sind dispersionslos (optisch, Einstein-Modell)
- Phononen sind longitudinal
- keine direkte Phonon-Phonon-Wechselwirkung (harmonische Näherung)
- *polare* Elektron-Phonon-Wechselwirkung

Der Ursprung der polaren Wechselwirkung ist, dass Gitterschwingungen in Ionenkristallen mit einer Ladungsverschiebung einhergehen und damit mit einem elektrischen Feld. Dies ist nur für *longitudinale* Phononen effektiv (transversale erzeugen kein großes elektrisches Feld). Andererseits führt das elektrische Feld eines Elektrons zu einer Verschiebung der Ionen in seiner Umgebung.



In Abwesenheit freier Ladungen gilt

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = 0 \quad \leftrightarrow \quad \mathbf{q} \cdot \mathbf{D}(\mathbf{q}) = 0. \quad (8.1)$$

Das Verschiebungsfeld ist  $\mathbf{D} = \mathbf{E} + 4\pi\mathbf{P}$ . Longitudinal-optische (LO) Phononen erzeugen eine longitudinale Polarisation  $\mathbf{P}_{\parallel}$  und damit ein longitudinales elektrisches Feld

$$\mathbf{E}_{\parallel} = -4\pi\mathbf{P}_{\parallel}. \quad (8.2)$$

Die Polarisation sollte proportional zur Auslenkung  $\mathbf{u}$  der Ionen sein. Im Fourier-Raum:

$$\mathbf{P}_{\parallel}(\mathbf{q}) \sim \mathbf{u}(\mathbf{q}) \sim \hat{\mathbf{q}} i(a_{\mathbf{q}} + a_{-\mathbf{q}}^{\dagger}) \quad (8.3)$$

mit den oben eingeführten Phonon-Operatoren (wir betrachten nur ein Einstein-Band). Daher

$$\mathbf{E}_{\parallel}(\mathbf{q}) \sim -\hat{\mathbf{q}} i(a_{\mathbf{q}} + a_{-\mathbf{q}}^{\dagger}). \quad (8.4)$$

Wir drücken das Feld durch ein Potential aus,  $\mathbf{E}_{\parallel}(\mathbf{q}) = -i\mathbf{q}\phi(\mathbf{q})$  und erhalten

$$\phi(\mathbf{q}) \sim \frac{a_{\mathbf{q}} + a_{-\mathbf{q}}^{\dagger}}{|\mathbf{q}|}. \quad (8.5)$$

Die Elektron-Phonon-Wechselwirkung kommt daher, dass die Elektronen dieses Potential  $\phi$  spüren:

$$H_{\text{ep}} = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\mathbf{q}} \frac{M}{|\mathbf{q}|} \rho(\mathbf{q}) (a_{\mathbf{q}} + a_{-\mathbf{q}}^{\dagger}). \quad (8.6)$$

$\rho$  ist die Elektronendichte.

Das Matricelement  $M$  läßt sich ebenfalls berechnen, vgl. Mahan, was wir hier jedoch nicht nachvollziehen wollen:

$$M^2 = 2\pi e^2 \hbar \omega_{\text{LO}} \left( \frac{1}{\epsilon_{\infty}} - \frac{1}{\epsilon_0} \right), \quad (8.7)$$

mit der Eigenfrequenz  $\omega_{\text{LO}}$  der Einstein-Phononen und den Dielektrizitätskonstanten  $\epsilon_{\infty}$  und  $\epsilon_0$  bei hohen (optischen) bzw. verschwindenden Frequenzen.

Da die Elektronen nicht direkt miteinander wechselwirken, betrachten wir zunächst nur *ein einziges*. Das ist i.A. vernünftig, wenn die Konzentration von Leitungselektronen sehr klein ist, etwas in *Halbleitern*. Damit erhalten wir den *Fröhlich-Hamiltonian*

$$H = \sum_{\mathbf{k}} \frac{k^2}{2m} c_{\mathbf{k}}^{\dagger} c_{\mathbf{k}} + \sum_{\mathbf{q}} \omega_{\text{LO}} a_{\mathbf{q}}^{\dagger} a_{\mathbf{q}} + \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}} \frac{M}{\sqrt{V}} \frac{1}{|\mathbf{q}|} c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^{\dagger} c_{\mathbf{k}} (a_{\mathbf{q}} + a_{-\mathbf{q}}^{\dagger}) \quad (8.8)$$

(wir haben  $\hbar = 1$  gesetzt).

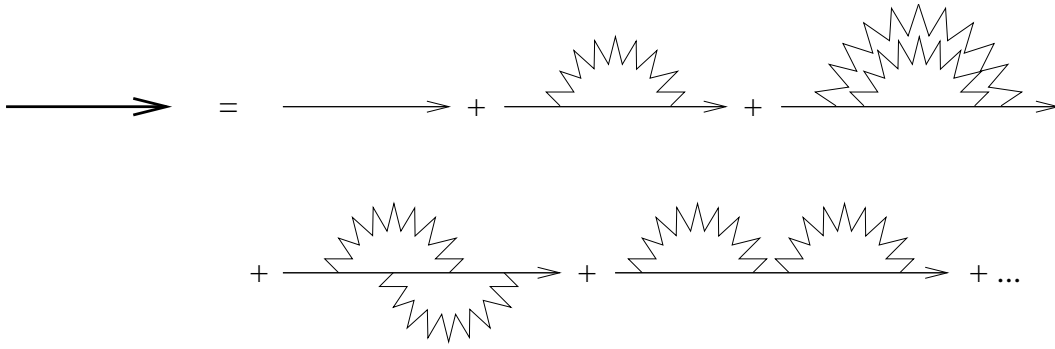
Der Fröhlich-Hamiltonian beschreibt ein Elektron in Wechselwirkung mit den LO Phononen: das Elektron verzerrt das Gitter geladener Ionen. Das zusammengesetzte System aus Elektron und Gitterverzerrung nennt man ein *Polaron* (hier *Fröhlich-Polaron*). Da das Polaron die Gitterverzerrung mit sich herum tragen muß, unterscheidet sich seine Energie von der des nackten Elektrons.

### 8.1.1 Brillouin-Wigner-Störungstheorie und Tamm-Dankoff-Näherung

Wir wollen das Modell nun zu lösen versuchen:

- Eine exakte Lösung ist nicht bekannt.
- Ein einziges Elektron beeinflusst die Phononen im thermodynamischen Limes nicht. Daher verschwindet die Selbstenergie der Phononen und wir verwenden die freie Phononen-Green-Funktion  $D_0$ .
- Das Problem besteht in der Berechnung der elektronischen Green-Funktion  $G$  oder, äquivalent, der elektronischen Selbstenergie  $\Sigma$  aufgrund der Phononen.

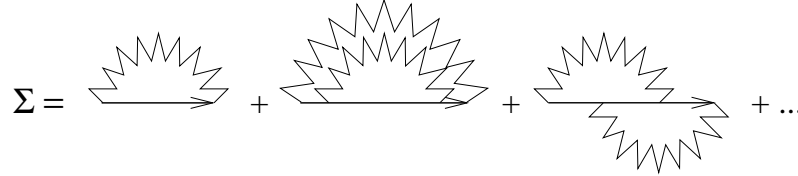
Die volle Green-Funktion  $G$  läßt sich darstellen als



Wie üblich können *reduzible* Beiträge durch die Dyson-Gleichung berücksichtigt werden,

$$G(\mathbf{k}, i\omega_n) = \frac{1}{i\omega_n - k^2/2m + \mu - \Sigma(\mathbf{k}, i\omega_n)} = \frac{1}{G_0^{-1} - \Sigma}. \quad (8.9)$$

Die Selbstenergie  $\Sigma$  enthält nur *irreduzible* Terme:



In Matsubara-Form lauten diese Terme

$$\Sigma^{(1)}(k) = \frac{M^2}{\beta V} \sum_{\mathbf{q}} \frac{1}{q^2} G_0(k+q) D_0(q) \quad (8.10)$$

$$\Sigma^{(2a)}(k) = \frac{M^4}{\beta^2 V^2} \sum_{q_1, q_2} \frac{1}{q_1^2 q_2^2} G_0(k+q_1) G_0(k+q_1+q_2) G_0(k+q_1) D_0(q_1) D_0(q_2) \quad (8.11)$$

$$\Sigma^{(2b)}(k) = \frac{M^4}{\beta^2 V^2} \sum_{q_1, q_2} \frac{1}{q_1^2 q_2^2} G_0(k+q_1) G_0(k+q_1+q_2) G_0(k+q_2) D_0(q_1) D_0(q_2) \quad (8.12)$$

usw., mit der Notation  $k = (\mathbf{k}, ik_0)$ ,  $q = (\mathbf{q}, iq_0)$ . Wie man sieht, tritt für jeden Vertex ein Faktor  $M/\sqrt{V} 1/|\mathbf{q}|$  aus dem Fröhlich-Hamiltonian (8.8) auf.

Zur Illustration betrachten wir  $\Sigma^{(1)}$  etwas näher: Die Matsubara-Summe über  $iq_0$  läßt sich ausführen:

$$\Sigma^{(1)}(k) = \frac{M^2}{V} \sum_{\mathbf{q}} \frac{1}{q^2} \left( \frac{n_B(\omega_{\text{LO}}) + n_F(\xi_{\mathbf{k}+\mathbf{q}})}{ik_0 + \omega_{\text{LO}} - \xi_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}} + \frac{n_B(\omega_{\text{LO}}) + 1 - n_F(\xi_{\mathbf{k}+\mathbf{q}})}{ik_0 - \omega_{\text{LO}} - \xi_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}} \right) \quad (8.13)$$

mit der Elektronen-Energie  $\xi_{\mathbf{k}} = k^2/2m - \mu$ .

Wir betrachten speziell den Fall  $T = 0$ :

- Phononen sind thermisch nicht angeregt,  $n_B = 0$
- da wir nur ein Elektron betrachten ist *fast überall*  $n_F = 0$

Weiter setzen wir analytisch fort:  $ik_0 \rightarrow \omega$ , also

$$\begin{aligned} \text{Re } \Sigma^{(1)}(\mathbf{k}, \omega) &= \frac{M^2}{V} \sum_{\mathbf{q}} \frac{1}{q^2} \frac{1}{\omega - \omega_{\text{LO}} - \xi_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}} \\ &= \frac{M^2}{(2\pi)^3} \int \frac{d^3 q}{q^2} \frac{1}{\omega - \omega_{\text{LO}} - (\mathbf{k} + \mathbf{q})^2/2m + \mu} \end{aligned} \quad (8.14)$$

oder, wenn wir  $\mu$  in  $\omega$  absorbieren:

$$\text{Re } \Sigma^{(1)}(\mathbf{k}, \omega) = \frac{M^2}{(2\pi)^3} \int \frac{d^3 q}{q^2} \frac{1}{\omega - \omega_{\text{LO}} - (\mathbf{k} + \mathbf{q})^2/2m}. \quad (8.15)$$

Nach einiger Rechnung erhält man

$$\operatorname{Re} \Sigma^{(1)}(\mathbf{k}, \omega) = -\frac{M^2 m}{2\pi k} \arcsin \sqrt{\frac{k^2/2m}{\omega_{\text{LO}} + k^2/2m - \omega}} \quad (8.16)$$

für  $\omega < \omega_{\text{LO}}$  (vgl. Mahan).

In der elektronischen Green-Funktion (8.9) können wir die Quasiteilchen- (Polaron-) Energie  $E_{\mathbf{k}}$  einführen:

$$E_{\mathbf{k}} = \frac{k^2}{2m} + \operatorname{Re} \Sigma(\mathbf{k}, E_{\mathbf{k}}). \quad (8.17)$$

Diese *implizite Gleichung* für  $E_{\mathbf{k}}$  ist der Inhalt der *Brillouin-Wigner-Störungstheorie*. Hier betrachten wir die einfachste Näherung  $\Sigma \cong \Sigma^{(1)}$ . Dies ist bekannt als *Tamm-Dankoff-Näherung*.

Wir entwickeln  $E_{\mathbf{k}}$  für kleine  $\mathbf{k}$ :

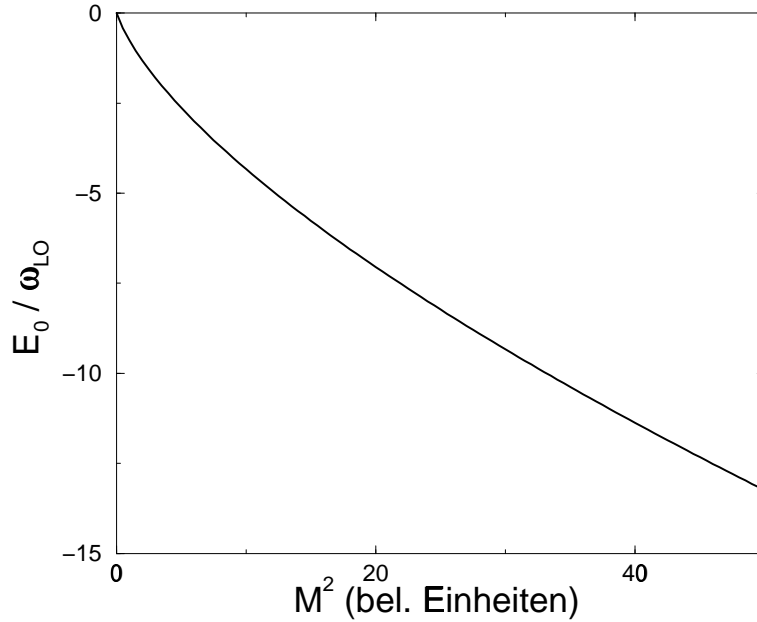
$$E_{\mathbf{k}} = E_0 + \frac{k^2}{2m^*} + \mathcal{O}(k^4). \quad (8.18)$$

- $E_0$  ist die Verschiebung der Grundzustandsenergie des Elektrons durch die Elektron-Phonon-Kopplung
- $1/2m^*$  mit der effektiven Masse  $m^*$  ist einfach eine komplizierte Art, den Koeffizienten vor  $k^2$  zu schreiben

Um  $E_0$  zu bestimmen, benötigen wir  $\Sigma^{(1)}$  für  $\mathbf{k} \rightarrow 0$ :

$$E_0 = \operatorname{Re} \Sigma^{(1)}(0, E_0) = -\frac{M^2 \sqrt{m}}{2\pi \sqrt{2}} \frac{1}{\sqrt{\omega_{\text{LO}} - E_0}}. \quad (8.19)$$

Diese (kubische) Gleichung läßt sich analytisch lösen.



*Energieabsenkung* durch Elektron-Phonon-Wechselwirkung (Polaron-Bildung).

Die effektive Masse  $m^*$  kann man ebenfalls berechnen – sie wird *vergrößert*, wobei  $m^* - m \sim M^2$ .

Wir wenden uns noch kurz dem Imaginärteil von  $\Sigma^{(1)}$  zu. Wir starten von (8.13) und benutzen die wichtige Formel

$$\frac{1}{x + i0^+} = \mathcal{P} \frac{1}{x} - i\pi \delta(x) \quad (8.20)$$

mit dem Hauptwert-Symbol  $\mathcal{P}$ . Unter denselben Annahmen wie oben, insbesondere  $T = 0$ , ist

$$-\operatorname{Im} \Sigma^{(1)}(\mathbf{k}, \omega) = \frac{\pi M^2}{(2\pi)^3} \int \frac{d^3 q}{q^2} \delta(\omega - \omega_{\text{LO}} - (\mathbf{k} + \mathbf{q})^2/2m). \quad (8.21)$$



Der physikalische Ursprung dieses Ausdrucks ist die endliche Lebensdauer der Quasiteilchen aufgrund der *Emission von Phononen*. Diese ist nur möglich, wenn die Energie mindestens  $\omega_{\text{LO}}$  beträgt, was wir aber gerade ausgeschlossen haben. Das sieht man auch an  $\text{Im } \Sigma^{(1)}$ : da  $(\mathbf{k} + \mathbf{q})^2/2m$  nicht negativ ist, wird die  $\delta$ -Funktion überhaupt nur endlich für  $\omega \geq \omega_{\text{LO}}$ . Also

$$\text{Im } \Sigma^{(1)}(\mathbf{k}, \omega) = 0 \quad (8.22)$$

für  $T = 0$  und  $\omega < \omega_{\text{LO}}$ . Die Vernachlässigung des Imaginärteils in der Brillouin-Wigner-Theorie ist für  $T = 0$  also gerechtfertigt.

Im Vergleich zu modernen Methoden gibt die Tamm-Dankoff-Näherung schlechte Ergebnisse. Mit mehr Termen in der Selbstenergie wird die Brillouin-Wigner-Störungstheorie jedoch besser. Andere Methoden sind z.B. in Mahan erläutert, wir gehen aus Zeitgründen nicht darauf ein.

## 8.2 Phononen in Metallen

Die Untersuchung der Elektron-Phonon-Wechselwirkung in Metallen ist interessant aufgrund folgender Tatsachen:

- Transporteigenschaften werden i.A. von den Elektronen in der Nähe der Fermi-Fläche dominiert, die besonders stark mit Phononen wechselwirken (wegen großem Phasenraum für Streuung)
- Phononen-Eigenschaften werden nun auch stark von Elektronen beeinflusst
- in manchen Metallen führt die Wechselwirkung zur *Supraleitung*, siehe Kapitel 9

Metalle lassen sich mit dem einfachen Fröhlich-Modell schon insofern nicht beschreiben, als sie *vielen* quasi-freie Elektronen enthalten, die einen Fermi-See bilden.

Da Elektronen und Phononen sich gegenseitig beeinflussen, stellt sich die Frage, wo man mit der Theorie ansetzen soll. Die Antwort ist leicht einzusehen:

- die Phononen beeinflussen die Elektronen nur in einer Energieschale der Dicke  $\hbar\omega_D$  (Debye-Energie) um die Fermi-Energie, da die maximale Energie der Phononen von der Größenordnung  $\hbar\omega_D$  ist
- andererseits beeinflussen *alle* Elektronen die Phononen; diejenigen nahe an der Fermi-Energie bilden normalerweise einen sehr kleinen Anteil daran und tragen entsprechend wenig bei (dies setzt voraus, dass  $\hbar\omega_D \ll E_F$ , was meistens, aber nicht immer gilt!)
- also kann man bei der Berechnung des Einflusses der Elektronen auf die Phononen von Elektronen *ohne* Störung durch Phononen ausgehen („nackte Elektronen“) – man sollte jedoch die *Elektron-Elektron-Wechselwirkung* berücksichtigen!

Wir betrachten ein einfaches, nicht magnetisch geordnetes Metall mit einem Atom pro Einheitszelle, z.B. Aluminium oder ein Alkalimetall. Die Elektronen in abgeschlossenen Schalen sind irrelevant auf der hier interessierenden Energieskala und werden zusammen mit dem Kern als inerte *Ionenrümpfe* betrachtet. Der Hamilton-Operator lautet

$$H = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + \sum_\alpha \frac{P_\alpha^2}{2M_\alpha} + \frac{e^2}{2\epsilon_\infty} \sum_{ij (i \neq j)} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \sum_{i\alpha} V_{ei}(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_\alpha) + \sum_{\alpha\beta (\alpha \neq \beta)} V_{ii}(\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta), \quad (8.23)$$

hier tauchen auf:

- Elektron-Orte und -Impulse  $\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i$
- Ionenrumpf-Orte und -Impulse  $\mathbf{R}_\alpha, \mathbf{P}_\alpha$
- Coulomb-Wechselwirkung zwischen Elektronen  $e^2/(2\epsilon_\infty r)$
- dito zwischen Elektronen und Rümpfen  $V_{ei}$
- dito zwischen den Ionenrümpfen  $V_{ii}$
- Dielektrizitätskonstante  $\epsilon_\infty$  aufgrund der Polarisation der Ionenrümpfe.

Die Ionenrümpfe sollen alle dieselbe Valenz  $Z > 0$  haben. Für große Abstände sind dann  $V_{ei}$  und  $V_{ii}$  einfache Coulomb-Wechselwirkungen in einem Medium mit der Dielektrizitätskonstante  $\epsilon_\infty$ :

$$V_{ei}(r) \cong -\frac{Ze^2}{\epsilon_\infty r}, \quad V_{ii}(r) \cong \frac{Z^2e^2}{\epsilon_\infty r}. \quad (8.24)$$

In der Elektron-Elektron-Wechselwirkung tritt  $\epsilon_\infty$  nicht auf, da die Rümpfe den schnellen Elektronen-Bewegungen nicht folgen, und somit deren Wechselwirkung nicht abschirmen können.

In einfachen Metallen ist diese Form von  $V_{ii}$  i.A. für alle Ionenabstände akzeptabel – beachte, dass die Abstände immer mindestens von der Größenordnung des Gleichgewichtsabstandes sind. Andererseits können sich Elektronen und Rümpfe *beliebig nahe* kommen und  $V_{ei}$  muß sicherlich realistischer beschrieben werden. Die übliche Methode ist die Einführung von *Pseudopotentialen*, siehe Abschnitt 2.2.1.

Wir nehmen jetzt wie schon in 7.1 *kleine Auslenkungen*  $\mathbf{u}_\alpha$  der Ionenrümpfe an und entwickeln die Wechselwirkungen in  $\mathbf{u}_\alpha$ . Dann teilen wir  $H$  in einen Elektronen-Anteil (und Madelung-Energie), einen Phononen-Anteil und einen Wechselwirkungsterm auf:  $H = H_e + H_p + H_{\text{int}}$ . Hierbei sind

$$H_e = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + \frac{e^2}{2\epsilon_\infty} \sum_{ij (i \neq j)} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \sum_{i\alpha} V_{ei}(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_\alpha^0) + \sum_{\alpha\beta (\alpha \neq \beta)} V_{ii}(\mathbf{R}_\alpha^0 - \mathbf{R}_\beta^0) \quad (8.25)$$

$$H_p = \sum_\alpha \frac{P_\alpha^2}{2M_\alpha} + \frac{1}{4} \sum_{\alpha\beta (\alpha \neq \beta)} (\mathbf{u}_\alpha - \mathbf{u}_\beta)_\mu (\mathbf{u}_\alpha - \mathbf{u}_\beta)_n u \nabla_\mu \nabla_\nu V_{ii}(\mathbf{R}_\alpha^0 - \mathbf{R}_\beta^0) \quad (8.26)$$

$$H_{\text{int}} = \sum_{i\alpha} \mathbf{u}_\alpha \cdot \nabla V_{ei}(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_\alpha^0). \quad (8.27)$$

Der Elektronen-Anteil  $H_e$  wurde bereits in Kap. 2 eingehend betrachtet. Wir nehmen hier an, dass das rein elektronische System mit einer geeigneten Methode näherungsweise gelöst wurde.

### 8.2.1 Ungestörte Phononen

Der Hamiltonian  $H_p$  der ungestörten Phononen ist von der in 7.3.1 betrachteten Art. Wir drücken die Auslenkungen der Ionenrümpfe wie in (7.58) durch Erzeuger und Vernichter aus:

$$\mathbf{u}(\mathbf{R}, t) = \sum_{\mathbf{q}i} \sqrt{\frac{\hbar}{2NM_{\text{ion}}\omega_i(\mathbf{q})}} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}} \boldsymbol{\epsilon}_i(\mathbf{q}) \left( a_{\mathbf{q}i} e^{-i\omega_i(\mathbf{q})t} + a_{-\mathbf{q},i}^\dagger e^{i\omega_i(\mathbf{q})t} \right) \quad (8.28)$$

(Erinnerung:  $\boldsymbol{\epsilon}$  ist der Polarisationsvektor). Nach Fourier-Transformation und mit  $NM_{\text{ion}} = \text{Gesamtmasse} = \rho V$  ergibt sich

$$\mathbf{u}_{\mathbf{q}} = \sum_i \sqrt{\frac{\hbar}{2\rho V \omega_i(\mathbf{q})}} \boldsymbol{\epsilon}_i(\mathbf{q}) \left( a_{\mathbf{q}i} + a_{-\mathbf{q},i}^\dagger \right). \quad (8.29)$$

Damit können wir  $H_p$  wie oben umschreiben als

$$H_p = \sum_{\mathbf{q}i} \omega_i(\mathbf{q}) \left( a_{\mathbf{q}i}^\dagger a_{\mathbf{q}i} + \frac{1}{2} \right) \quad (8.30)$$

mit Eigenfrequenzen  $\omega_i(\mathbf{q})$  ( $i = 1, 2, 3$ ), die wie oben gefunden werden können. Dabei erhalten wir ein überraschendes Ergebnis: Wir finden keine akustische Dispersion  $\omega_i(\mathbf{q}) \sim q$  für kleine  $\mathbf{q}$ , sondern

$$\omega_i(\mathbf{q}) \rightarrow \omega_{\text{pl,ion}} \equiv \sqrt{\frac{4\pi e^2 Z^2 n_{\text{ion}}}{M_{\text{ion}} \epsilon_\infty}} \quad (8.31)$$

für  $\mathbf{q} \rightarrow 0$ . Hier ist  $n_{\text{ion}}$  die Teilchenzahldichte der Ionenrümpfe,  $M_{\text{ion}}$  ist deren Masse und  $\epsilon_\infty$  ist die Dielektrizitätskonstante aufgrund der Polarisierung der Ionenrümpfe. Die Frequenz langwelliger Phononen geht also gegen die Plasmafrequenz *der Ionenrümpfe* (nicht der freien Elektronen!), im *Widerspruch zum Experiment*.

*Ursache:* Auslenkungen der Ionen bewirken langreichweitige Coulomb-Kräfte. Für große Wellenlängen spielt die Gitterstruktur keine Rolle und wir erhalten einfach Plasmaoszillationen. Der Fehler dieser Betrachtung ist, dass in Wirklichkeit die Elektronen der Ionenbewegung leicht folgen können und die langreichweitigen Coulomb-Kräfte abschirmen.

Die Form von (8.30) ist dennoch korrekt, nur sollten wir die Elektronen berücksichtigen, um  $\omega_i(\mathbf{q})$  zu berechnen.

## 8.2.2 Wechselwirkungsterm

Zunächst drücken wir die Auslenkungen der Ionenrümpfe wieder durch Erzeuger und Vernichter aus. Dann können wir  $H_{\text{int}}$  mit der Fourier-transformierten Wechselwirkung  $V_{\text{ei}}$  umschreiben als

$$H_{\text{int}} = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\mathbf{q}i} \sum_{\mathbf{G}} M_i(\mathbf{q} + \mathbf{G}) e^{i(\mathbf{q}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} \left( a_{\mathbf{q}i} + a_{-\mathbf{q},i}^\dagger \right) \quad (8.32)$$

mit dem Matrixelement

$$M_i(\mathbf{q} + \mathbf{G}) := \sqrt{\frac{\hbar}{2\rho\omega_i(\mathbf{q})}} \boldsymbol{\epsilon}_i(\mathbf{q}) \cdot (\mathbf{q} + \mathbf{G}) V_{\text{ei}}(\mathbf{q} + \mathbf{G}). \quad (8.33)$$

Hier ist  $\mathbf{G}$  ein reziproker Gittervektor – über  $\mathbf{G}$  wird summiert, da  $\mathbf{q}$  nur Werte aus der ersten Brillouin-Zone annimmt, während  $V_{\text{ei}}$  i.A. Fourier-Komponenten im gesamten  $\mathbf{q}$ -Raum hat.

In zweiter Quantisierung lautet der gesamte Hamilton-Operator:

$$\begin{aligned} H = & \sum_{\mathbf{k}\sigma} \xi_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} + \frac{1}{2\epsilon_\infty} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{p}\mathbf{q}\sigma\sigma'} v_{\mathbf{q}} c_{\mathbf{k}+\mathbf{q},\sigma}^\dagger c_{\mathbf{p}-\mathbf{q},\sigma'}^\dagger c_{\mathbf{p}\sigma'} c_{\mathbf{k}\sigma} + \sum_{\mathbf{q}i} \omega_i(\mathbf{q}) a_{\mathbf{q}i}^\dagger a_{\mathbf{q}i} \\ & + \sum_{\mathbf{k}\mathbf{q}\sigma i} \frac{M_i(\mathbf{q})}{\sqrt{V}} c_{\mathbf{k}+\mathbf{q},\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} \left( a_{\mathbf{q}i} + a_{-\mathbf{q},i}^\dagger \right) \end{aligned} \quad (8.34)$$

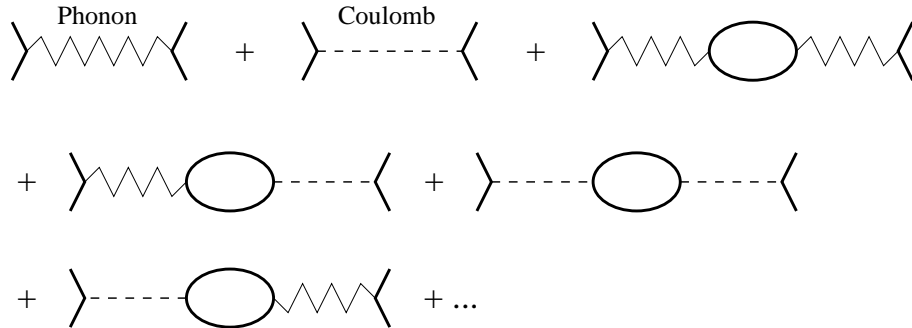
mit dem Spin-Index  $\sigma$  und der Coulomb-Wechselwirkung im  $\mathbf{q}$ -Raum

$$v_{\mathbf{q}} = \frac{4\pi e^2}{q^2}. \quad (8.35)$$

Es ist nützlich, zunächst eine *effektive Elektron-Elektron-Wechselwirkung* einzuführen. Diese besteht aus zwei Teilen:

- abgeschirmte Coulomb-Wechselwirkung
- abgeschirmte Wechselwirkung durch Phononen-Austausch

Die volle Wechselwirkung  $V_{\text{eff}}$  enthält folgende Diagramme:

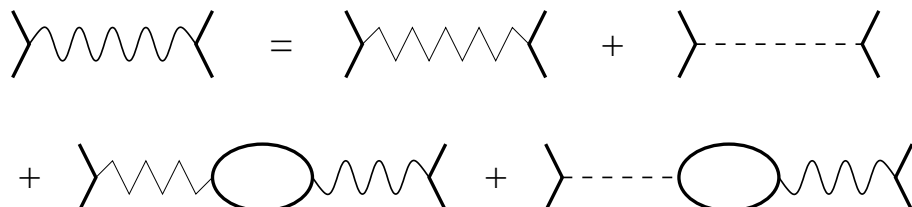


Die gezackte Linie stellt den Phononen-Propagator  $D^0$  dar und die gestrichelte Linie die Coulomb-Wechselwirkung. Die Elektron-Loch-Blase entspricht der Polarisation  $P(\mathbf{q}, i\omega_n)$ , vgl. Abschnitt 6.1. Diese hängt mit der Dielektrizitätskonstanten  $\epsilon$  zusammen gemäß

$$\epsilon(\mathbf{q}, i\omega_n) = 1 - \frac{v_{\mathbf{q}}}{\epsilon_\infty} P(\mathbf{q}, i\omega_n). \quad (8.36)$$

Hier ist  $\epsilon_\infty$  die Dielektrizitätskonstante aufgrund der Polarisation der Ionenrümpfe – dies ist ein schneller und fast lokaler Prozeß, so dass  $\epsilon_\infty$  in  $\mathbf{q}$  und  $i\omega_n$  als konstant betrachtet wird.

Die unendliche Reihe für  $V_{\text{eff}}$  läßt sich mit Hilfe der *Dyson-Gleichung*



ausführen. Algebraisch:

$$\begin{aligned}
V_{\text{eff}}(\mathbf{q}, i\omega_n) &= \sum_i M_i^2(\mathbf{q}) D_i^0(\mathbf{q}, i\omega_n) + \frac{v_{\mathbf{q}}}{\epsilon_\infty} + \sum_i M_i^2(\mathbf{q}) D_i^0(\mathbf{q}, i\omega_n) P(\mathbf{q}, i\omega_n) V_{\text{eff}}(\mathbf{q}, i\omega_n) \\
&\quad + \frac{v_{\mathbf{q}}}{\epsilon_\infty} P(\mathbf{q}, i\omega_n) V_{\text{eff}}(\mathbf{q}, i\omega_n)
\end{aligned} \tag{8.37}$$

mit der Lösung (wir lassen die Argumente  $\mathbf{q}, i\omega_n$  fort)

$$\begin{aligned}
V_{\text{eff}} &= \frac{\sum_i M_i^2 D_i^0 + v_{\mathbf{q}}/\epsilon_\infty}{1 - (\sum_j M_j^2 D_j^0 + v_{\mathbf{q}}/\epsilon_\infty) P} \\
&= \frac{\sum_i M_i^2 D_i^0 + v_{\mathbf{q}}/\epsilon_\infty}{\epsilon - \sum_j M_j^2 D_j^0 P},
\end{aligned} \tag{8.38}$$

wobei wir  $\epsilon$  eingesetzt haben. Es ist üblich, die *abgeschirmte Coulomb-Wechselwirkung* separat zu schreiben und den Rest *abgeschirmte Phonon-Wechselwirkung* zu nennen (Wechselwirkung der Elektronen aufgrund von Phononen-Austausch!). Dies ergibt:

$$\begin{aligned}
V_{\text{eff}} &= \frac{v_{\mathbf{q}}}{\epsilon_\infty \epsilon} + \frac{\sum_i M_i^2 D_i^0 + v_{\mathbf{q}}/\epsilon_\infty - v_{\mathbf{q}}/\epsilon_\infty + \sum_i M_i^2 D_i^0 P v_{\mathbf{q}}/(\epsilon_\infty \epsilon)}{\epsilon - \sum_j M_j^2 D_j^0 P} \\
&= \frac{v_{\mathbf{q}}}{\epsilon_\infty \epsilon} + \sum_i M_i^2 D_i^0 \frac{1 + P v_{\mathbf{q}}/(\epsilon_\infty \epsilon)}{\epsilon - \sum_j M_j^2 D_j^0 P} \\
&= \frac{v_{\mathbf{q}}}{\epsilon_\infty \epsilon} + \sum_i M_i^2 D_i^0 \frac{1 + (1 - \epsilon)/\epsilon}{\epsilon - \sum_j M_j^2 D_j^0 P} \\
&= \frac{v_{\mathbf{q}}}{\epsilon_\infty \epsilon} + \sum_i \frac{M_i^2 D_i^0}{\epsilon} \frac{1}{\epsilon - \sum_j M_j^2 D_j^0 P} \\
&= \frac{v_{\mathbf{q}}}{\epsilon_\infty \epsilon} + \sum_i \frac{M_i^2}{\epsilon^2} \frac{D_i^0}{1 - \sum_j M_j^2 D_j^0 P/\epsilon}.
\end{aligned} \tag{8.39}$$

Dies können wir auch mit einem effektiven Phononen-Propagator  $D_i$  schreiben:

$$V_{\text{eff}}(\mathbf{q}, i\omega_n) \equiv \frac{v_{\mathbf{q}}}{\epsilon_\infty \epsilon(\mathbf{q}, i\omega_n)} + \sum_i \frac{M_i^2(\mathbf{q})}{\epsilon^2(\mathbf{q}, i\omega_n)} D_i(\mathbf{q}, i\omega_n) \tag{8.40}$$

mit

$$D_i(\mathbf{q}, i\omega_n) = \frac{D_i^0(\mathbf{q}, i\omega_n)}{1 - \sum_j M_j^2(\mathbf{q}) D_j^0(\mathbf{q}, i\omega_n) P(\mathbf{q}, i\omega_n)/\epsilon(\mathbf{q}, i\omega_n)} \tag{8.41}$$

Hiermit können wir nun zeigen, dass aufgrund der Coulomb-Wechselwirkung die Phononen wieder die richtige akustische Dispersion aufweisen: Zunächst gehen wir zur retardierten Green-Funktion über und setzen (7.120) für  $D_{\text{ret}}^0$  ein:

$$\begin{aligned}
D_{i,\text{ret}}(\mathbf{q}, \omega) &= \frac{\frac{2\omega_i(\mathbf{q})}{\omega^2 - \omega_i^2(\mathbf{q})}}{1 - \sum_j M_j^2(\mathbf{q}) \frac{2\omega_j(\mathbf{q})}{\omega^2 - \omega_j^2(\mathbf{q})} \frac{P(\mathbf{q}, \omega)}{\epsilon(\mathbf{q}, \omega)}} \\
&= \frac{2\omega_i(\mathbf{q})}{\omega^2 - \omega_i^2(\mathbf{q}) - \sum_j 2\omega_j(\mathbf{q}) M_j^2(\mathbf{q}) \frac{\omega^2 - \omega_i^2(\mathbf{q})}{\omega^2 - \omega_j^2(\mathbf{q})} \frac{P(\mathbf{q}, \omega)}{\epsilon(\mathbf{q}, \omega)}},
\end{aligned} \tag{8.42}$$

wobei wir mit  $\omega$  immer  $\omega + i\delta$  meinen. Für  $\mathbf{q} \rightarrow 0$  liefert nun die nackte Phononen-Dispersion  $\omega_i(\mathbf{q}) \rightarrow \omega_{\text{pl,ion}}$ , also ist für  $\mathbf{q} \rightarrow 0$ :

$$D_{i,\text{ret}}(\mathbf{q}, \omega) = \frac{2\omega_{\text{pl,ion}}}{\omega^2 - \omega_{\text{pl,ion}}^2 - \sum_j 2\omega_{\text{pl,ion}} M_j^2(\mathbf{q}) \frac{P(\mathbf{q}, \omega)}{\epsilon(\mathbf{q}, \omega)}}. \tag{8.43}$$

Nun setzen wir  $M_j$  aus (8.33) ein und drücken  $P$  nach (8.36) durch  $\epsilon$  aus ( $V_{\text{ion}}$  ist das Volumen pro Ion):

$$\begin{aligned}
D_{i,\text{ret}}(\mathbf{q}, \omega) &= \frac{2\omega_{\text{pl,ion}}}{\omega^2 - \omega_{\text{pl,ion}}^2 - \sum_j 2\omega_{\text{pl,ion}} \frac{(\epsilon_j \cdot \mathbf{q})^2}{2\rho\omega_{\text{pl,ion}}} \left( -\frac{4\pi Z e^2}{V_{\text{ion}}\epsilon_\infty q^2} \right)^2 \frac{1-\epsilon}{\epsilon} \frac{\epsilon_\infty}{v_{\mathbf{q}}}} \\
&= \frac{2\omega_{\text{pl,ion}}}{\omega^2 - \omega_{\text{pl,ion}}^2 - \underbrace{\sum_j (\epsilon_j \cdot \mathbf{q})^2}_{=q^2} \frac{Z^2 v_{\mathbf{q}}^2}{\rho V_{\text{ion}}^2 \epsilon_\infty^2} \frac{1-\epsilon}{\epsilon} \frac{\epsilon_\infty}{v_{\mathbf{q}}}} \\
&= \frac{2\omega_{\text{pl,ion}}}{\omega^2 - \omega_{\text{pl,ion}}^2 - \underbrace{\frac{4\pi Z^2 e^2}{\rho V_{\text{ion}}^2}}_{=M_{\text{ion}} V_{\text{ion}}} \frac{1-\epsilon}{\epsilon_\infty} \frac{1-\epsilon}{\epsilon}}. \tag{8.44}
\end{aligned}$$

Mit

$$\omega_{\text{pl,ion}}^2 = \frac{4\pi Z^2 e^2 n_{\text{ion}}}{M_{\text{ion}} \epsilon_\infty} = \frac{4\pi Z^2 e^2}{M_{\text{ion}} V_{\text{ion}} \epsilon_\infty} \tag{8.45}$$

und  $\rho = M_{\text{ion}} n_{\text{ion}} = M_{\text{ion}}/V_{\text{ion}}$  erhalten wir

$$\begin{aligned}
D_{i,\text{ret}}(\mathbf{q}, \omega) &= \frac{2\omega_{\text{pl,ion}}}{\omega^2 - \omega_{\text{pl,ion}}^2 - \omega_{\text{pl,ion}}^2 \frac{1-\epsilon}{\epsilon}} \\
&= \frac{2\omega_{\text{pl,ion}}}{\omega^2 - \frac{\omega_{\text{pl,ion}}^2}{\epsilon}}. \tag{8.46}
\end{aligned}$$

Die Dispersion der Phononen erhält man aus den Polen der retardierten Green-Funktion, also

$$\omega = \frac{\omega_{\text{pl,ion}}}{\sqrt{\epsilon}}. \tag{8.47}$$

Da typische Phononenfrequenzen klein im Vergleich zu elektronischen Frequenzen sind, können wir für  $\epsilon$  das Resultat für  $\omega = 0$  einsetzen, vgl. Kap. 6: Für kleine  $\mathbf{q}$  ist

$$\epsilon(\mathbf{q}, 0) \cong 1 + \frac{4\pi e^2}{q^2} n^2 K \tag{8.48}$$

mit der Elektronenzahldichte  $n$  und der Kompressibilität des Elektronengases  $K$ . Hier ist jedoch nur die  $\mathbf{q}$ -Abhängigkeit interessant. Offenbar divergiert  $\epsilon$  für  $\mathbf{q} \rightarrow 0$  wie

$$\epsilon(\mathbf{q}, 0) \cong \frac{\text{const}}{q^2}. \tag{8.49}$$

Daher ist

$$\lim_{\mathbf{q} \rightarrow 0} \omega_i(\mathbf{q}) \cong \frac{\omega_{\text{pl,ion}}}{2\sqrt{\pi K} n e} q, \tag{8.50}$$

wir haben wieder eine lineare, *akustische Dispersion*! Die physikalische Ursache ist, dass die Elektronen den Bewegungen der Rumpfe praktisch instantan folgen, so dass keine langreichweitigen Kräfte übrigbleiben. Für kurzreichweitige Kräfte geht aber die bereits beschriebene Theorie der Gitterschwingungen durch. Beachte aber, dass die Schallgeschwindigkeit (für  $\mathbf{q} \rightarrow 0$ )

$$c_s = \frac{\omega_{\text{pl,ion}}}{2\sqrt{\pi K} n e}, \tag{8.51}$$

in Metallen neben der ionischen Plasmafrequenz  $\omega_{\text{pl,ion}}$  von den elektronischen Eigenschaften bestimmt wird.

### 8.2.3 Kohn-Anomalie

W. Kohn zeigte 1959, dass in der Phononendispersion bei der Wellenzahl  $q = 2k_F$  eine Anomalie auftritt: Gl. (8.42) hat die Form

$$D_{i,\text{ret}}(\mathbf{q}, \omega) = \frac{2\omega_i(\mathbf{q})}{\omega^2 - \omega_i^2(\mathbf{q}) - F(\mathbf{q}, \omega) \frac{P(\mathbf{q}, \omega)}{\epsilon(\mathbf{q}, \omega)}}, \quad (8.52)$$

wobei  $F(\mathbf{q}, \omega)$  nur Eigenschaften der ungestörten Phononen und das Matrixelement  $M$  enthält;  $F$  ist also die glatte Funktion von  $\mathbf{q}$  und  $\omega$  insbesondere auch bei  $q = 2k_F$ .

In Abschnitt 6.2 wurde die Lindhard-Suszeptibilität  $\chi^{(0)}$ , oder äquivalent die Polarisation  $P$ , für  $\omega \rightarrow 0$  angegeben, was für Phononen der richtige Grenzfall ist. Für freie Elektronen vereinfacht sich der Ausdruck zu

$$P(\mathbf{q}, \omega = 0) = -\frac{mk_F}{2\pi^2} \left[ 1 + \frac{k_F}{q} \left( 1 - \frac{q^2}{4k_F^2} \right) \ln \left| \frac{1 + q/2k_F}{1 - q/2k_F} \right| \right]. \quad (8.53)$$

Der zweite Term in [...] ist für  $q \approx 2k_F$  proportional zu

$$(q^2 - 4k_F^2) \ln |q - 2k_F| \quad (8.54)$$

und verschwindet bei  $q = 2k_F$  mit einer *senkrechten Tangente* – die Ableitung divergiert logarithmisch. (Beachte  $d/dx (x^2 - 1) \ln(x - 1) = 2x \ln(x - 1) + x + 1$ .) Der Term

$$\frac{1}{\epsilon(\mathbf{q}, \omega = 0)} = \frac{1}{1 - v_{\mathbf{q}} P(\mathbf{q}, \omega = 0) / \epsilon_{\infty}} \quad (8.55)$$

läßt sich in dem nichtanalytischen Term, der ja klein ist, entwickeln. Dies ergibt keine stärkeren Nichtanalytizitäten, so dass wir für  $q \approx 2k_F$  in  $\epsilon$  ebenso wie in  $F$  gleich  $q = 2k_F$  setzen können.

Zur Bestimmung der Phononendispersion suchen wir die Pole von  $D_{i,\text{ret}}$ . Der nichtanalytische Term tritt in der Lösung für  $\omega$  auf. Für schwach  $\omega$ -abhängiges  $F$  ist das leicht zu sehen:

$$\omega^2 = \omega_i^2(\mathbf{q}) - F(2k_F) \frac{P(\mathbf{q})}{\epsilon(2k_F)}. \quad (8.56)$$

Also ist die Dispersion bei  $q = 2k_F$  stetig, weist aber eine senkrechte Tangente auf. Diese Tatsache bezeichnet man als *Kohn-Anomalie*. Sie wurde inzwischen experimentell bestätigt.

### 8.2.4 Elektronische Selbstenergie und Massenrenormierung

Wir betrachten nun den Effekt der Phononen auf die Energie der Elektronen. Dabei nehmen wir die Phononendispersion  $\bar{\omega}_i(\mathbf{q})$  und die Elektron-Phonon-Matrixelemente  $\bar{M}_i(\mathbf{q})$  als gegeben an. Eine näherungsweise Berechnung von  $\bar{\omega}_i(\mathbf{q})$  wurde im letzten Abschnitt diskutiert. Der effektive retardierte Phononenpropagator ergibt sich aus der Dispersion einfach als

$$\bar{D}_i(\mathbf{q}, \omega) = \frac{2\bar{\omega}_i(\mathbf{q})}{\omega^2 - \bar{\omega}_i^2(\mathbf{q})}. \quad (8.57)$$

Zur Bestimmung der neuen Matrixelemente  $\bar{M}$  schreibt man die abgeschirmte Phonon-Wechselwirkung  $V_{\text{eff,ph}}$  der Elektronen, d.h. den zweiten Term in der letzten Zeile von (8.39), als

$$V_{\text{eff,ep}} = \sum_i \bar{M}_i^2(\mathbf{q}) \bar{D}_i(\mathbf{q}, \omega). \quad (8.58)$$

Man kann zeigen, dass

$$\bar{M}_i(\mathbf{q}) = \frac{M_i(\mathbf{q})}{\epsilon(\mathbf{q})} \left( \frac{\omega_i(\mathbf{q})}{\bar{\omega}_i(\mathbf{q})} \right)^{1/2}, \quad (8.59)$$

wenn man die Frequenzabhängigkeit von  $\epsilon$  ( $P$ ) ignoriert. Wir lassen nun die Überstriche wieder fort.

Dieselben Ausdrücke hätten wir aus dem effektiven Hamiltonian

$$H = \sum_{\mathbf{k}\sigma} \xi_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} + \sum_{\mathbf{q}i} \omega_i(\mathbf{q}) a_{\mathbf{q}i}^\dagger a_{\mathbf{q}i} + \sum_{\mathbf{q}i} \sum_{\mathbf{k}\sigma} \frac{M_i(\mathbf{q})}{\sqrt{V}} (a_{\mathbf{q}i} + a_{-\mathbf{q}i}^\dagger) c_{\mathbf{k}+\mathbf{q},\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} \quad (8.60)$$

erhalten. Beachte, dass in  $H$  keine Elektron-Elektron-Wechselwirkung mehr auftritt, da sie schon durch  $M_i(\mathbf{q})$  und  $\omega_i(\mathbf{q})$  berücksichtigt wurde.

Bei der Berechnung der elektronischen Selbstenergie zeigt sich, dass

- sie klein ist, weil Phononenenergien klein sind,
- sie durch das führende Diagramm dominiert wird (Migdal).

$$\Sigma \cong \text{Diagramm}$$

Dieser Beitrag ist

$$\Sigma(\mathbf{k}, ik_0) = -\frac{1}{\beta} \sum_{\mathbf{q}, iq_0} \sum_i M_i^2(\mathbf{q}) G_0(\mathbf{k} + \mathbf{q}, ik_0 + iq_0) D_i(\mathbf{q}, iq_0), \quad (8.61)$$

wobei  $ik_0, iq_0$  Matsubara-Frequenzen sind.  $G_0$  enthält *keine* Elektron-Phonon-Wechselwirkung, wohl aber Elektron-Elektron-Wechselwirkung, wie am Anfang von Abschnitt 8.2 diskutiert.

Unter diesen Annahmen wurde  $\Sigma$  im Wesentlichen schon in Abschnitt 8.1.1 ausgerechnet, s. (8.13):

$$\Sigma(\mathbf{k}, ik_0) = \int \frac{d^3q}{(2\pi)^3} \sum_i M_i^2(\mathbf{q}) \left[ \frac{n_B(\omega_i(\mathbf{q})) + n_F(\xi_{\mathbf{k}+\mathbf{q}})}{ik_0 - \xi_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} + \omega_i(\mathbf{q})} + \frac{n_B(\omega_i(\mathbf{q})) + 1 - n_F(\xi_{\mathbf{k}+\mathbf{q}})}{ik_0 - \xi_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \omega_i(\mathbf{q})} \right] \quad (8.62)$$

(beachte abweichende Definition von  $M$ ). Für  $T = 0$  lautet die entsprechende retardierte Funktion

$$\Sigma(\mathbf{k}, \omega) = \int \frac{d^3q}{(2\pi)^3} \sum_i M_i^2(\mathbf{q}) \left[ \frac{n_F(\xi_{\mathbf{k}+\mathbf{q}})}{\omega - \xi_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} + \omega_i(\mathbf{q}) + i\delta} + \frac{1 - n_F(\xi_{\mathbf{k}+\mathbf{q}})}{\omega - \xi_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \omega_i(\mathbf{q}) + i\delta} \right]. \quad (8.63)$$

Man kann zeigen, dass größenordnungsmäßig

$$\frac{\Sigma}{E_F} \sim \frac{m}{M} \frac{E_F}{\omega_D} \sim 10^{-2}, \quad (8.64)$$

wobei  $m$  und  $M$  die Elektronen- bzw. Ionenmasse sind. Diese Korrektur der absoluten Elektronenenergie ist i.A. vernachlässigbar.

Wesentlich ist dagegen der Effekt von  $\Sigma$  auf die *Bandkrümmung*, d.h. auf die *effektive Masse*  $m^*$ . In Metallen interessiert uns besonders die effektive Masse an der Fermi-Energie. Für reale Metalle hängt diese vom jeweiligen  $\mathbf{k}$  auf der Fermi-Fläche ab, da ein Kristallgitter keine perfekt sphärische Fermi-Fläche ergeben kann. Die Quasiteilchen-Energie ist gegeben durch (8.17), (8.18):

$$E_{\mathbf{k}} = \frac{k^2}{2m} + \text{Re} \Sigma(\mathbf{k}, E_{\mathbf{k}}) = E_0(\mathbf{k}) + \frac{k^2}{2m^*(\mathbf{k})} + \mathcal{O}^4(\mathbf{k}), \quad (8.65)$$

wobei  $\mathbf{k}$  in  $E_0$  und  $m^*$  nun *auf der Fermi-Fläche* liegen soll. Daher

$$\frac{\partial E_{\mathbf{k}}}{\partial k^2} = \frac{1}{2m} + \frac{\partial}{\partial k^2} \text{Re} \Sigma(\mathbf{k}, E_{\mathbf{k}}) \Big|_{E_{\mathbf{k}}=0} = \frac{1}{2m^*(\mathbf{k})} + \mathcal{O}^2(\mathbf{k}). \quad (8.66)$$

Nun ist die  $\mathbf{k}$ -Abhängigkeit von  $\Sigma$  schwach verglichen mit der  $\omega$ -Abhängigkeit:

- die Änderung mit  $\mathbf{k}$  hat die typische Skala  $k_F$  bzw.  $\partial\Sigma/\partial\xi_{\mathbf{k}} \cong \Sigma/E_F$
- die Änderung mit  $\omega$  hat die typische Skala  $\omega_D$ ,  $\partial\Sigma/\partial\omega \cong \Sigma/\omega_D$

Daher kann man die Ableitung nach  $\mathbf{k}$  in  $\Sigma$  vernachlässigen und es folgt

$$\frac{1}{2m^*(\mathbf{k})} \cong \frac{1}{2m} + \frac{\partial E_{\mathbf{k}}}{\partial k^2} \frac{\partial}{\partial \omega} \text{Re} \Sigma(\mathbf{k}, \omega) \Big|_{\omega=E_{\mathbf{k}}=0} \quad (8.67)$$

$$\cong \frac{1}{2m} + \frac{1}{2m^*(\mathbf{k})} \frac{\partial}{\partial \omega} \text{Re} \Sigma(\mathbf{k}, \omega) \Big|_{\omega=E_{\mathbf{k}}=0}, \quad (8.68)$$

wobei  $\mathbf{k}$  in  $\Sigma$  wie gesagt auf der Fermi-Fläche liegt, und damit

$$\frac{m^*(\mathbf{k})}{m} = 1 - \frac{\partial}{\partial \omega} \text{Re} \Sigma(\mathbf{k}, \omega) \Big|_{\omega=E_{\mathbf{k}}=0} =: 1 + \lambda(\mathbf{k}). \quad (8.69)$$

Hier heißt  $\lambda(\mathbf{k})$  *Massenrenormierung* (*mass enhancement*) Die Schreibweise  $\lambda(\hat{\mathbf{k}})$  mit dem Richtungsvektor  $\hat{\mathbf{k}} = \mathbf{k}/|\mathbf{k}|$  ist ebenfalls gebräuchlich; sie deutet an, dass für einfache Fermi-Flächen jeder Punkt auf der Fermi-Fläche durch  $\hat{\mathbf{k}}$  gekennzeichnet werden kann. Es ist wichtig, sich zu erinnern, dass  $\lambda(\mathbf{k})$  in jedem Fall nur auf der Fermi-Fläche definiert ist.

Wir wollen noch  $\lambda(\mathbf{k})$  ausrechnen. In der Ableitung nach  $\omega$  überwiegen die Terme aus (8.63) mit Faktor  $n_F$ , der andere Term ist fast konstant. Demnach ist

$$\lambda(\mathbf{k}) \cong -\text{Re} \left. \frac{\partial}{\partial \omega} \Sigma(\mathbf{k}, \omega) \right|_{\omega=0} \quad (8.70)$$

$$\cong -\sum_i \int \frac{d^3 q}{(2\pi)^3} M_i^2(\mathbf{q}) n_F(\xi_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}) \left( \frac{1}{[\xi_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \omega_i(\mathbf{q})]^2} - \frac{1}{[\xi_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} + \omega_i(\mathbf{q})]^2} \right). \quad (8.71)$$

Wir führen Polarkoordinaten für  $\mathbf{q}$  ein, wobei die Polarachse entlang  $\mathbf{k}$  gewählt wird. Dann läßt sich die Integration über  $\phi$  ausführen. Die andere Winkelintegration schreiben wir als Integral über  $\nu = \cos \theta = \hat{\mathbf{k}} \cdot \hat{\mathbf{q}}$ ,

$$\dots = -\sum_i \int_{-1}^1 d\nu \int_0^\infty \frac{dq q^2}{(2\pi)^2} M_i^2(\mathbf{q}) n_F(\xi_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}) \left( \frac{1}{[\xi_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \omega_i(\mathbf{q})]^2} - \frac{1}{[\xi_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} + \omega_i(\mathbf{q})]^2} \right). \quad (8.72)$$

Nun führen wir eine partielle Integration nach  $\nu$  aus,

$$\dots = -\sum_i \int_0^\infty \frac{dq q^2}{(2\pi)^2} M_i^2(\mathbf{q}) \left[ n_F(\xi_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}) \left( \frac{1}{\xi_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \omega_i(\mathbf{q})} - \frac{1}{\xi_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} + \omega_i(\mathbf{q})} \right) \right]_{-1}^1 \quad (8.73)$$

$$- \int_{-1}^1 d\nu \frac{\partial n_F(\xi_{\mathbf{k}+\mathbf{q}})}{\partial \xi_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}} \left( \frac{1}{\xi_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \omega_i(\mathbf{q})} - \frac{1}{\xi_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} + \omega_i(\mathbf{q})} \right) \Big]. \quad (8.74)$$

Man kann zeigen, dass der erste Term um einen Faktor der Größenordnung  $\omega_D/E_F$  kleiner ist als der zweite. Wir betrachten jetzt den Grenzfall  $T = 0$ , in dem die Ableitung von  $n_F$  eine  $\delta$ -Funktion an der Fermi-Energie  $\xi_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} = 0$  wird. Wenn wir im zweiten Term zurück zu kartesischen Koordinaten gehen und statt über  $\mathbf{q}$  über  $\mathbf{k}' := \mathbf{k} + \mathbf{q}$  integrieren, erhalten wir

$$\lambda(\mathbf{k}) \cong \sum_i \int \frac{d^3 k'}{(2\pi)^3} M_i^2(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \delta(\xi_{\mathbf{k}'}) \frac{2}{\omega_i(\mathbf{k} - \mathbf{k}')} \quad (8.75)$$

$$= \frac{2}{(2\pi)^3} \sum_i \int_{\text{FS}} d^2 k' \frac{1}{v_F(\mathbf{k}')} \frac{M_i^2(\mathbf{k} - \mathbf{k}')}{\omega_i(\mathbf{k} - \mathbf{k}')} \quad (8.76)$$

Die übrig gebliebene Integration erstreckt sich über die Fermi-Fläche.  $\lambda(\mathbf{k})$  kann recht groß werden, da die *kleine* Phononenenergie  $\omega_i$  im Nenner auftritt.

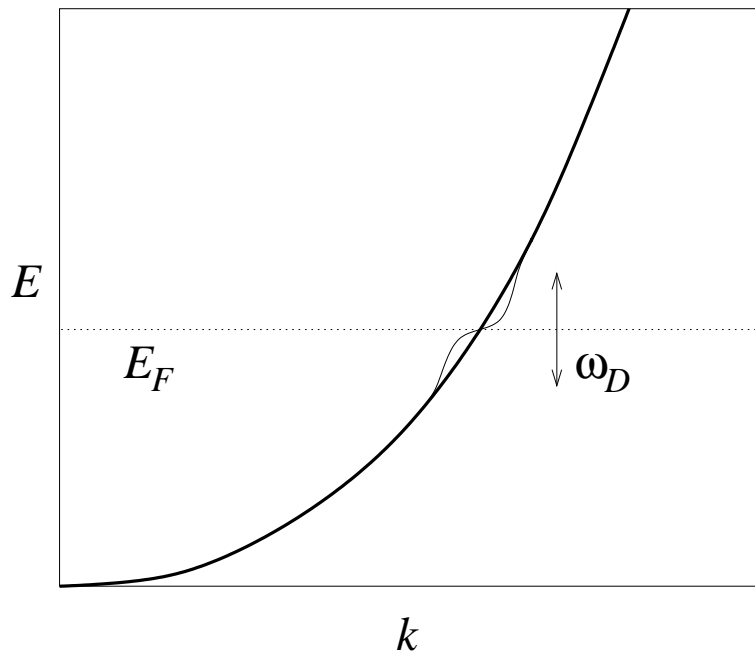
Die über die Fermi-Fläche gemittelte Massenrenormierung ist dann

$$\bar{\lambda} = \frac{\int_{\text{FS}} d^2 k \lambda(\mathbf{k})/v_F(\mathbf{k})}{\int_{\text{FS}} d^2 k/v_F(\mathbf{k})} \quad (8.77)$$

$$= \frac{2}{(2\pi)^3} \frac{\sum_i \int_{\text{FS}} \frac{d^2 k}{v_F(\mathbf{k})} \int_{\text{FS}} \frac{d^2 k'}{v_F(\mathbf{k}')} \frac{M_i^2(\mathbf{k} - \mathbf{k}')}{\omega_i(\mathbf{k} - \mathbf{k}')}}{\int_{\text{FS}} \frac{d^2 k}{v_F(\mathbf{k})}} \quad (8.78)$$

und die gemittelte effektive Masse ist  $m^*/m = 1 + \bar{\lambda}$ . Diese Korrektur tritt wie wir gesehen haben nur für Energien in einem Intervall der Breite  $\approx \omega_D$  um die Fermi-Energie auf. *lambda* ist *positiv*, d.h.  $m^* > m$  und das Band ist in der Nähe der Fermi-Energie flacher. Qualitativ sieht die Elektronendispersion mit Elektron-Phonon-Wechselwirkung daher wie folgt aus:





Einige ältere berechnete Werte sind:

Metall	$\bar{\lambda}$
Li	0.41
Na	0.16
Cs	0.15
Be	0.24
Mg	0.35
Cd	0.40
Al	0.43
Ga	0.97
Sn	0.72
Hg	1.6
Pb	1.5

Es zeigt sich, dass Metalle mit großem  $\bar{\lambda}$  oft Supraleiter sind, z.B. Blei und Quecksilber, solche mit kleinem  $\bar{\lambda}$  dagegen nicht.

### 8.2.5 Elektron-Phonon-Kopplung $\alpha^2 F$

Die phononische *Zustandsdichte* ist natürlich einfach

$$F(\omega) := \sum_i \int \frac{d^3 q}{(2\pi)^3} \delta[\omega - \omega_i(\mathbf{q})]. \quad (8.79)$$

Eine andere Funktion, die 1968 von McMillan eingeführt wurde, ist jedoch wichtiger. Diese Funktion wird mit  $\alpha^2 F$  bezeichnet, lässt sich jedoch trotz dieser suggestiven Notation nicht in natürlicher Weise in Faktoren  $\alpha^2$  und  $F$  zerlegen.  $\alpha^2 F$  wird *Elektron-Phonon-Kopplung* genannt. Es ist zunächst

$$\alpha^2(\mathbf{k}, \omega) F(\mathbf{k}, \omega) := \frac{1}{(2\pi)^3} \sum_i \int_{\text{FS}} \frac{d^2 k'}{v_F(\mathbf{k}')} |M_i(\mathbf{k} - \mathbf{k}')|^2 \delta[\omega - \omega_i(\mathbf{k} - \mathbf{k}')]. \quad (8.80)$$

Mit (8.76) folgt sofort

$$\lambda(\mathbf{k}) = 2 \int_0^\infty \frac{d\omega}{\omega} \alpha^2(\mathbf{k}, \omega) F(\mathbf{k}, \omega). \quad (8.81)$$

Oft interessiert nur die Elektron-Phonon-Kopplung gemittelt über alle Punkte der Fermi-Fläche:

$$\alpha^2(\omega) F(\omega) := \int_{\text{FS}} \frac{d^2 k}{v_F(\mathbf{k})} \alpha^2(\mathbf{k}, \omega) F(\mathbf{k}, \omega) \Big/ \int_{\text{FS}} \frac{d^2 k}{v_F(\mathbf{k})}. \quad (8.82)$$

$\alpha^2 F$  spielt eine wichtige Rolle in der Theorie der Supraleitung.

## 8.3 Leitfähigkeit von Metallen

Die Leitfähigkeit von Metallen ist nicht beliebig hoch aus drei Gründen:

- Elektron-Elektron-Wechselwirkung – aber hier tragen *nur* Umklapp-Prozesse bei, da bei normalen Streuprozessen der Gesamtimpuls der Elektronen und damit der Strom erhalten bleibt
- Elektron-Störstellenstreuung – dies ist die wesentliche Ursache für die endliche Leitfähigkeit bei  $T = 0$
- Elektron-Phonon-Streuung

Zunächst betrachten wir kurz die Streuung an Störstellen und danach die Elektron-Phonon-Streuung.

### 8.3.1 Drude-Leitfähigkeit

Wir verwenden hier den relativ einfachen Zugang über die Boltzmann-Gleichung. Dies geschieht hauptsächlich, um den wichtigen Beitrag der Störstellen zur Leitfähigkeit nicht gänzlich unter den Tisch fallen zu lassen.

In der *Boltzmann-Gleichung* werden die Elektronen durch eine klassische *Verteilungsfunktion*  $f(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t)$  beschrieben, die i.A. von ihren Koordinaten, Impulsen (Wellenvektoren) und explizit von der Zeit abhängt. Die totale zeitliche Änderung von  $f$  ist

$$\frac{df}{dt} = \frac{\partial f}{\partial t} + \frac{d\mathbf{r}}{dt} \cdot \nabla f + \frac{d\mathbf{k}}{dt} \cdot \nabla_{\mathbf{k}} f \quad (8.83)$$

Die Ursache für diese zeitliche Änderung sind – im Prinzip beliebige – Streuprozesse. Mit dieser Annahme erhält man die Boltzmann-Gleichung

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla f + \frac{d\mathbf{k}}{dt} \cdot \nabla_{\mathbf{k}} f = \left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{Streuung}}. \quad (8.84)$$

Oft behandelt man den Streuterm in der *Relaxationszeit-Näherung*. Diese beinhaltet, dass sich eine gewisse Nichtgleichgewichtsverteilung  $f(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t = 0)$  zur Zeit  $t = 0$  in Abwesenheit von Kräften für  $t \rightarrow \infty$  der Gleichgewichtsverteilung  $f_0(\mathbf{k})$  nähert. Dabei soll die typische Zeitskala der Annäherung durch eine phänomenologische *Relaxationszeit*  $\tau(\mathbf{r}, \mathbf{k})$  gegeben sein. Üblicherweise betrachtet man den homogenen Fall, in dem die  $\mathbf{r}$ -Abhängigkeit wegfällt. Formal ist dann

$$\left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{Streuung}} = -\frac{f(\mathbf{k}, t) - f_0(\mathbf{k})}{\tau(\mathbf{k})}. \quad (8.85)$$

In der Boltzmann-Gleichung ist  $d\mathbf{k}/dt$  bis auf Faktoren die *Kraft* auf die Elektronen aufgrund von äußeren Feldern. Im elektromagnetischen Feld ist

$$\frac{d\mathbf{k}}{dt} = -e\mathbf{E} - \frac{e}{c} \mathbf{v} \times \mathbf{H}. \quad (8.86)$$

Wir betrachten den Fall verschwindenden Magnetfeldes,  $\mathbf{H} = 0$ . Weiter sei die Verteilung

- homogen  $\rightarrow \nabla f = 0$  und
- im Gleichgewicht  $\rightarrow \partial f / \partial t = 0$ .

Dann ist

$$-e\mathbf{E} \cdot \nabla_{\mathbf{k}} f(\mathbf{k}) = \left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{Streuung}} = -\frac{f(\mathbf{k}) - f_0(\mathbf{k})}{\tau(\mathbf{k})} \quad (8.87)$$

oder auch

$$f(\mathbf{k}) = f_0(\mathbf{k}) + e\tau(\mathbf{k}) \mathbf{E} \cdot \nabla_{\mathbf{k}} f(\mathbf{k}). \quad (8.88)$$

Für kleines elektrisches Feld  $\mathbf{E}$  ist der zweite Term auf der rechten Seite eine kleine Korrektur zu  $f_0$ . Dann können wir diese Korrektur in erster Ordnung in  $\mathbf{E}$  ausrechnen (*lineare Antwort*) und dazu  $f$  im Korrekturterm durch  $f_0$  ersetzen:

$$f(\mathbf{k}) = f_0(\mathbf{k}) + e\tau(\mathbf{k}) \mathbf{E} \cdot \nabla_{\mathbf{k}} f_0(\mathbf{k}). \quad (8.89)$$

Die Stromdichte ist

$$\mathbf{j} := -en\langle \mathbf{v} \rangle \quad (8.90)$$

mit der Teilchenzahldichte  $n$ , also

$$\mathbf{j} = -en \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \mathbf{v}(\mathbf{k}) f(\mathbf{k}), \quad (8.91)$$

wobei  $f(\mathbf{k})$  normiert ist:  $\int d^3k/(2\pi)^3 f(\mathbf{k}) = 1$ . Mit (8.89) ergibt sich

$$\mathbf{j} = -e^2n \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \tau(\mathbf{k}) \frac{\mathbf{k}}{m} \mathbf{E} \cdot \nabla_{\mathbf{k}} f_0(\mathbf{k}) \quad (8.92)$$

da der Term  $f_0(\mathbf{k})$  eine verschwindende mittlere Geschwindigkeit liefert.

Nun führen wir eine *partielle Integration* durch, wobei wir annehmen, dass das Feld im unendlichen auf Null abfällt, so dass der Oberflächenterm verschwindet. In Komponentenschreibweise ist dann

$$\begin{aligned} j_i &= +\frac{e^2n}{m} \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} [\nabla_{\mathbf{k}}(\tau(\mathbf{k})k_i)] \cdot \mathbf{E} f_0(\mathbf{k}) \\ &= \frac{e^2n}{m} \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} [k_i \nabla_{\mathbf{k}} \tau(\mathbf{k}) + \tau(\mathbf{k}) \hat{\mathbf{k}}_i] \cdot \mathbf{E} f_0(\mathbf{k}). \end{aligned} \quad (8.93)$$

Wir nehmen nun zusätzlich *Isotropie* an. Von  $\nabla_{\mathbf{k}}\tau$  bleibt nur die  $i$ -te Komponente übrig, für die anderen ist der Integrand ungerade, also

$$\begin{aligned} j_i &= \frac{e^2n}{m} \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \left[ k_i \frac{\partial \tau(k)}{\partial k_i} + \tau(\mathbf{k}) \right] E_i f_0(\mathbf{k}) \\ &= \frac{e^2n}{m} E_i \underbrace{\int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \left[ k_i \frac{\partial \tau(k)}{\partial k_i} + \tau(\mathbf{k}) \right]}_{=:\bar{\tau}} f_0(\mathbf{k}) \\ &= \frac{e^2n\bar{\tau}}{m} E_i \end{aligned} \quad (8.94)$$

Also mit der Leitfähigkeit  $\sigma$  definiert durch

$$\mathbf{j} = \sigma \mathbf{E} : \quad (8.95)$$

$$\sigma = \frac{e^2n\bar{\tau}}{m}. \quad (8.96)$$

Das ist die bekannte *Drude-Leitfähigkeit*. Falls  $\tau$  unabhängig von  $\mathbf{k}$  ist, wird hierin  $\bar{\tau} = \tau$ .

Beachte, dass der Ursprung von  $\tau$  nicht spezifiziert wurde. Bei Störstellenstreuung kann  $\tau(\mathbf{k})$  näherungsweise mittels Green-Funktionen berechnet werden. Wir erwarten, dass  $\tau$  von Störstellen i.W. temperaturunabhängig ist und insbesondere auch bei  $T \rightarrow 0$  erhalten bleibt.

Störstellenstreuung kann auch ohne Rückgriff auf die Boltzmann-Gleichung im Rahmen einer Green-Funktions-Methode behandelt werden. Diese ergibt in führender Ordnung dasselbe Ergebnis, liefert aber auch Korrekturen dazu. Solche fortgeschrittenen Methoden sind z.B. zum Verständnis von *mesoskopischen Systemen* von großer Bedeutung. Aus Zeitgründen können wir hier nicht darauf eingehen.

### 8.3.2 Elektron-Phonon-Streuung und Leitfähigkeit

Elektronen können nicht nur an Störstellen streuen, sondern auch Phononen *absorbieren* und *emittieren*. Die Energieerhaltung erfordert bei einem solchen Prozeß

$$\xi_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} = \xi_{\mathbf{k}} + \omega_i(\mathbf{q}) \quad (\text{Absorption}), \quad (8.97)$$

$$\xi_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} = \xi_{\mathbf{k}} - \omega_i(\mathbf{q}) \quad (\text{Emission}). \quad (8.98)$$

Die Gleichungen sind von rechts nach links zu lesen. Für gegebenes  $\mathbf{k}$  bezeichnen diese Gleichungen *Flächen* im  $\mathbf{q}$ -Raum der Phononen, die gerade die Zustände enthalten, in die (aus den) ein Elektron mit Wellenvektor  $\mathbf{k}$  Phononen emittieren (absorbieren) kann.

Da  $\omega_i(\mathbf{q}) \ll E_F$  sind diese Flächen sehr ähnlich der Menge aller  $\mathbf{q}$  mit  $\xi_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} = \xi_{\mathbf{k}}$ , d.h. die alle Punkte gleicher Elektronenenergie mit dem Punkt  $\mathbf{k}$  verbinden.

Wir können schon ohne Rechnung etwas über die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit aussagen: Für *hohe Temperaturen*  $T \gg \theta_D$  ist die Besetzung der Phononenmoden gegeben durch

$$n_B(\omega_i(\mathbf{q})) = \frac{1}{e^{\beta\omega_i(\mathbf{q})} - 1} \cong \frac{k_B T}{\omega_i(\mathbf{q})} \sim T. \quad (8.99)$$

Die Anzahl der Phononen, die absorbiert werden können, ist somit proportional zu  $T$ . Die Emissionsrate für Bosonen enthält ebenfalls einen Faktor  $1 + n_B \sim T$ .<sup>1</sup>

Wir verwenden die *Matthiessen-Regel*, die aussagt, dass unabhängige Streuprozesse additiv zur Streurrate und zum elektrischen Widerstand beitragen. Dann sollte die Streurrate wegen Phononen  $\tau^{-1} \sim T$  sein und der Widerstand

$$\rho \sim T \quad (8.100)$$

bzw. die Leitfähigkeit  $\sigma \sim 1/T$ , vgl. (8.96).

Bei *kleinen Temperaturen*  $T \ll \theta_D$  ist die Sache schwieriger.

- Nur Phononen mit  $\omega_i(\mathbf{q}) \lesssim k_B T$  sind angeregt und können absorbiert werden,
- nur Phononen mit  $\omega_i(\mathbf{q}) \lesssim k_B T$  können *emittiert* werden, weil der Ausgangszustand  $\xi_{\mathbf{k}}$  besetzt und der Endzustand  $\xi_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} < \xi_{\mathbf{k}}$  leer sein müssen, was sie nur mit nennenswerter Wahrscheinlichkeit sind, wenn  $\xi_{\mathbf{k}} \lesssim k_B T$  und  $\xi_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} \gtrsim -k_B T$ , also  $\omega_i(\mathbf{q}) \lesssim 2k_B T$ .

Nun ist  $\omega_i(\mathbf{q}) \approx c_s q$  und nur Phononen mit  $\omega_i(\mathbf{q}) \lesssim k_B T$  können emittiert oder absorbiert werden, d.h. nur solche mit  $q \lesssim k_B T / c_s$ . Von der Fläche von der Energieerhaltung her möglicher Phononenzustände trägt also nur eine Teilmenge mit linearer Abmessung  $\sim T$ , also Flächeninhalt  $\sim T^2$ , bei. Die Anzahl der streuenden Phononen fällt für kleine  $T$  also ab wie  $T^2$ .

Weiter geht noch das quadrierte Matrixelement  $\overline{M}_i^2$  sein, für das mit (8.33) und (8.59) für kleine  $\mathbf{q}$  gilt:

$$M_i(\mathbf{q}) = \sqrt{\frac{\hbar}{2\rho\omega_i(\mathbf{q})}} \epsilon_i(\mathbf{q}) \cdot (\mathbf{q}) V_{ei}(\mathbf{q}) \sim q \frac{1}{q^2} = \frac{1}{q}, \quad (8.101)$$

$$\overline{M}_i(\mathbf{q}) = \frac{M_i(\mathbf{q})}{\epsilon(\mathbf{q})} \left( \frac{\omega_i(\mathbf{q})}{\overline{\omega}_i(\mathbf{q})} \right)^{1/2} \sim \frac{1}{q} q^2 \sqrt{\frac{1}{q}} = \sqrt{q}, \quad (8.102)$$

$$\overline{M}_i^2(\mathbf{q}) \sim q \sim T. \quad (8.103)$$

Insgesamt kommt man auf eine Streurrate

$$\tau^{-1} \sim T^3 \quad \text{für } T \ll \theta_D. \quad (8.104)$$

Das ist das korrekte Ergebnis für die Streurrate, aber der Widerstand ist nun nicht einfach proportional zu  $\tau^{-1}$ . Der Grund liegt ebenfalls in den kleinen vorkommenden Impulsüberträgen  $\mathbf{q}$  zwischen den Elektronen. Also findet überwiegend *Vorwärtsstreuung* statt, die den elektrischen Strom nicht ändert. Man kann zeigen, dass in den Widerstand noch der typische Streuwinkel  $\theta$  in der Form  $\langle 1 - \cos \theta \rangle = 2 \langle \sin^2(\theta/2) \rangle$  eingeht. Es ist nun

$$\sin \frac{\theta}{2} \cong \frac{q}{2k_F} \quad (8.105)$$

und damit

$$\langle 1 - \cos \theta \rangle \cong \frac{q^2}{2k_F^2} \sim T^2. \quad (8.106)$$

Damit wird insgesamt

$$\rho \sim T^5. \quad (8.107)$$

Das ist das *Blochsche  $T^5$ -Gesetz*.

Dieses Gesetz gilt nicht mehr, wenn Umklapp-Streuung wesentlich ist: Dabei führt eine kleine Änderung  $\mathbf{q}$  von  $\mathbf{k}$  zu einer großen Änderung der elektronischen Geschwindigkeit. Dann können auch kleine Impulsüberträge  $\mathbf{q}$  zu einer schnellen Zerstörung des Stromes führen.

<sup>1</sup>Für Fermionen wäre dieser Faktor natürlich  $1 - n_F$ . Für Bosonen ist es hingegen günstig, bereits besetzte Moden noch stärker zu besetzen.

### 8.3.3 Kubo-Formel

Die Green-Funktions-Theorie für die Leitfähigkeit ist relativ kompliziert. Wir diskutieren hier nur, welche Größen man ausrechnen müsste, um die Leitfähigkeit zu erhalten. Der Ausgangspunkt ist die wichtige *Kubo-Formel* für die elektrische Leitfähigkeit, deren Herleitung im folgenden skizziert wird.

#### Herleitung der Kubo-Formel

Zunächst drücken wir die Leitfähigkeit durch eine Strom-Strom-Korrelationsfunktion aus. Wir verwenden die *Methode des selbstkonsistenten Feldes* von Ehrenreich und Cohen.

Wir betrachten den Ein-Elektron-Hamiltonian in erster Quantisierung

$$H = \frac{(\mathbf{p} + e\mathbf{A}/c)^2}{2m} + V(\mathbf{r}), \quad (8.108)$$

wobei  $\mathbf{A}$  das Vektorpotential und  $-e$  die Elektronenladung ist.  $V(\mathbf{r})$  enthält das Potential der Ionenrümpfe. Wir wollen die Leitfähigkeit im Rahmen der *Linearen-Antwort-Theorie* berechnen, daher lassen wir zunächst den quadratischen Term  $\mathbf{A} \cdot \mathbf{A}$  in  $H$  fort.

Mit der *Coulomb-* oder transversalen *Eichung*

$$\nabla \cdot \mathbf{A} = 0 \quad (8.109)$$

erhält man  $[\mathbf{p}, \mathbf{A}] = 0$  und

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{e}{mc} \mathbf{A} \cdot \mathbf{p} + V(\mathbf{r}) \equiv H_0 + H' \quad (8.110)$$

mit der Störung

$$H' = \frac{e}{mc} \mathbf{A} \cdot \mathbf{p} = \frac{e\hbar}{imc} \mathbf{A} \cdot \nabla. \quad (8.111)$$

Nun haben wir es i.A. mit vielen Elektronen zu tun, über die wir noch summieren müssen:

$$H' = \frac{e\hbar}{imc} \sum_i \mathbf{A}(\mathbf{r}_i) \cdot \nabla_{\mathbf{r}_i}. \quad (8.112)$$

In zweiter Quantisierung führen wir ein im Kontinuum definiertes Elektronenfeld  $\psi$  ein. Dann ist

$$H' = \frac{e\hbar}{2imc} \int d^3r \mathbf{A}(\mathbf{r}) \cdot [\psi^\dagger(\mathbf{r}) \nabla \psi(\mathbf{r}) - (\nabla \psi^\dagger(\mathbf{r})) \psi(\mathbf{r})]. \quad (8.113)$$

Der Integrand hierin ist sehr ähnlich dem Stromoperator

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}) = -\frac{e\hbar}{2im} [\psi^\dagger \nabla \psi - \nabla \psi^\dagger \psi] - \frac{e^2}{mc} \mathbf{A} \psi^\dagger \psi, \quad (8.114)$$

wobei wir Argumente  $\mathbf{r}$  weggelassen haben. In führender Ordnung ist also

$$H' = -\frac{1}{c} \int d^3r \mathbf{A} \cdot \mathbf{j}. \quad (8.115)$$

(Es sieht beinahe so aus, als ob dieses Resultat exakt gilt, wenn man den  $A^2$ -Term in  $H$  nicht vernachlässigt. Das ist jedoch nicht der Fall – der  $\mathbf{A}$ -Term in  $\mathbf{j}$  hat zwar die richtige Form, ist aber um einen Faktor 2 zu groß.) Wir nehmen weiter an, dass der ungestörte Hamiltonian  $H_0$  nun alle Wechselwirkungen enthält, außer der Wechselwirkung mit dem äußeren elektromagnetischen Feld.

Wir wollen den mittleren Strom

$$\langle \mathbf{j} \rangle = \text{Tr } \rho \mathbf{j} \quad (8.116)$$

berechnen. Die Dichtematrix  $\rho$  gehorcht der *von Neumann-* (oder *Liouville-*) *Gleichung*

$$i\hbar \frac{\partial \rho}{\partial t} = [H_0 + H', \rho]. \quad (8.117)$$

Wir gehen zum Wechselwirkungsbild über:

$$\hat{\rho} = e^{iH_0 t/\hbar} \rho e^{-iH_0 t/\hbar} \quad (8.118)$$

und entsprechend für andere Operatoren. Die Dichtematrix  $\hat{\rho}$  im Wechselwirkungsbild gehorcht der Gleichung

$$i\hbar \frac{\partial \hat{\rho}}{\partial t} = [\hat{H}', \hat{\rho}]. \quad (8.119)$$

Wir stellen uns vor, dass die Störung  $H'$  für  $t \rightarrow -\infty$  adiabatisch verschwindet. Dann läßt sich diese Gleichung formal lösen durch

$$\hat{\rho}(t) = \underbrace{\hat{\rho}(-\infty)}_{=\hat{\rho}_0=\rho_0} + \frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^t dt' [\hat{H}'(t'), \hat{\rho}(t')], \quad (8.120)$$

wobei  $\rho_0$  die Dichtematrix des ungestörten Systems  $H = H_0$  ist.

Nun wollen wir für den Strom nur die *lineare Antwort* auf ein äußeres Feld berechnen. Da  $H'$  bereits linear im Vektorpotential  $\mathbf{A}$  ist, können wir in  $\hat{\rho}$  auf der rechten Seite von (8.120)  $\mathbf{A} = 0$  setzen. Das heißt, wir ersetzen dort  $\hat{\rho}$  durch  $\rho_0$ :

$$\hat{\rho}(t) = \rho_0 + \frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^t dt' [\hat{H}'(t'), \rho_0]. \quad (8.121)$$

Daraus folgt

$$\langle \hat{\mathbf{j}}(\mathbf{r}, t) \rangle = \underbrace{\text{Tr } \rho_0 \hat{\mathbf{j}}}_{=\text{Tr } \rho_0 \mathbf{j}} + \frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^t dt' \text{Tr} \left( [\hat{H}'(t'), \rho_0] \hat{\mathbf{j}} \right). \quad (8.122)$$

Nun sieht man, dass der erste Term in (8.114) im ungestörten System einen verschwindenden Mittelwert hat, weil dann  $\langle \mathbf{p}_i \rangle = 0$  gilt. Also bleibt nur der  $\mathbf{A}$ -Term übrig.

Zum anderen gilt durch zyklische Vertauschung

$$\text{Tr} \left( [\hat{H}'(t'), \rho_0] \hat{\mathbf{j}} \right) = \text{Tr} \left( \hat{H}'(t') \rho_0 \hat{\mathbf{j}} - \rho_0 \hat{H}'(t') \hat{\mathbf{j}} \right) = \text{Tr} \rho_0 \left( \hat{\mathbf{j}} \hat{H}'(t') - \hat{H}'(t') \hat{\mathbf{j}} \right). \quad (8.123)$$

Damit ergibt sich

$$\langle \hat{\mathbf{j}}(\mathbf{r}, t) \rangle = -\frac{ne^2}{mc} \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) + \frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^t dt' \langle [\hat{\mathbf{j}}, \hat{H}'(t')] \rangle_0. \quad (8.124)$$

Hier ist  $n$  die elektronische Dichte. Der Mittelwert ist im ungestörten System zu berechnen.

Wenn wir (8.115) einsetzen, so ergibt sich in Komponentenschreibweise

$$\begin{aligned} J_\alpha(\mathbf{r}, t) &:= \langle \hat{j}_\alpha(\mathbf{r}, t) \rangle \\ &= -\frac{ne^2}{mc} A_\alpha(\mathbf{r}, t) - \frac{1}{i\hbar c} \int_{-\infty}^t dt' \int d^3r' \langle [\hat{j}_\alpha(\mathbf{r}, t), \hat{j}_\beta(\mathbf{r}', t')] \rangle_0 A_\beta(\mathbf{r}', t'). \end{aligned} \quad (8.125)$$

Summation über  $\beta$  ist impliziert. Nach Fourier-Transformation wird daraus

$$J_\alpha(\mathbf{q}, t) = -\frac{ne^2}{mc} A_\alpha(\mathbf{q}, t) - \frac{1}{i\hbar c} \int_{-\infty}^t dt' \int \frac{d^3q'}{(2\pi)^3} \langle [\hat{j}_\alpha(\mathbf{q}, t), \hat{j}_\beta(-\mathbf{q}', t')] \rangle_0 A_\beta(\mathbf{q}', t'). \quad (8.126)$$

Aus Impulserhaltung folgt, dass der Erwartungswert des Kommutators  $[\hat{j}_\alpha, \hat{j}_\beta]$  berechnet in einem Eigenzustand des ungestörten Systems nur endlich ist, wenn  $\mathbf{q} = \mathbf{q}'$  gilt. Daher ist auch nur dann der Mittelwert von Null verschieden, so dass

$$J_\alpha(\mathbf{q}, t) = -\frac{ne^2}{mc} \mathbf{A}(\mathbf{q}, t) - \frac{1}{i\hbar c V} \int_{-\infty}^t dt' \langle [\hat{j}_\alpha(\mathbf{q}, t), \hat{j}_\beta(-\mathbf{q}, t')] \rangle_0 A_\beta(\mathbf{q}, t'). \quad (8.127)$$

Wir nehmen ein transversales elektrisches Feld an. Dieses ist gegeben durch

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{A}(\mathbf{r}, t)}{\partial t} \quad (8.128)$$

und

$$\mathbf{E}(\mathbf{q}, \omega) = \frac{i\omega}{c} \mathbf{A}(\mathbf{q}, \omega). \quad (8.129)$$

Einsetzen in  $J_\alpha$  und Fourier-Transformation nach der Zeit ergibt

$$J_\alpha(\mathbf{q}, \omega) = -\frac{ne^2}{i\omega m} E_\alpha(\mathbf{q}, \omega) + \frac{1}{\hbar\omega V} \int_{-\infty}^t dt' e^{i\omega(t-t')} \langle [\hat{j}_\alpha(\mathbf{q}, t), \hat{j}_\beta(-\mathbf{q}, t')] \rangle_0 E_\beta(\mathbf{q}, \omega). \quad (8.130)$$

Weiter ist das ungestörte System translationsinvariant in der Zeit. Daher ist

$$\langle [\hat{j}_\alpha(\mathbf{q}, t), \hat{j}_\beta(-\mathbf{q}, t')] \rangle_0 = \langle [\hat{j}_\alpha(\mathbf{q}, t - t'), \hat{j}_\beta(-\mathbf{q}, 0)] \rangle_0 \quad (8.131)$$

nur von  $t - t'$  abhängig. Wir gehen zur Integrationsvariablen  $t - t' \rightarrow t$  über:

$$J_\alpha(\mathbf{q}, \omega) = -\frac{ne^2}{im\omega} E_\alpha(\mathbf{q}, \omega) + \frac{1}{\hbar\omega V} \int_0^\infty dt e^{i\omega t} \langle [\hat{j}_\alpha(\mathbf{q}, t), \hat{j}_\beta(-\mathbf{q}, 0)] \rangle_0 E_\beta(\mathbf{q}, \omega). \quad (8.132)$$

Der Leitfähigkeitstensor ist definiert durch

$$J_\alpha(\mathbf{q}, \omega) = \sigma_{\alpha\beta}(\mathbf{q}, \omega) E_\beta(\mathbf{q}, \omega). \quad (8.133)$$

Damit ist

$$\sigma_{\alpha\beta}(\mathbf{q}, \omega) = -\frac{ne^2}{im\omega} \delta_{\alpha\beta} + \frac{1}{\hbar\omega V} \int_0^\infty dt e^{i\omega t} \langle [\hat{j}_\alpha(\mathbf{q}, t), \hat{j}_\beta(-\mathbf{q}, 0)] \rangle_0. \quad (8.134)$$

Dies ist eine Form der *Kubo-Formel* für die Leitfähigkeit, ausgedrückt durch die Strom-Strom-Korrelationsfunktion im *ungestörten System*. Ähnliche Formeln lassen sich auch für andere *Antwortfunktionen* ausgedrückt durch *Korrelationsfunktionen* finden.

Bei der Bestimmung der statischen Leitfähigkeit müssen wir auf die richtige Reihenfolge der Grenzübergänge  $\mathbf{q} \rightarrow 0$  und  $\omega \rightarrow 0$  achten. Würden wir zuerst  $\omega \rightarrow 0$  gehen lassen, so ergäbe sich die Antwort auf ein statisches, inhomogenes Feld. In diesem Fall fließt zunächst ein Strom, der eine Gegenspannung aufbaut und schließlich zum Erliegen kommt. Das ist nicht, was wir wollen.

Andererseits haben wir für  $\mathbf{q} \rightarrow 0$  ein homogenes, zeitabhängiges Feld, das das Elektronengas zu erzwungenen Schwingungen anregt. Der Strom kommt nie zum Erliegen. Für die Gleichstromleitfähigkeit interessiert hiervon der Grenzfall  $\omega \rightarrow 0$ . Daher:

- zuerst  $\mathbf{q} \rightarrow 0$  (homogenes Feld),
- dann  $\omega \rightarrow 0$  (statisches Feld).

### Zusammenhang mit Green-Funktionen

Nun soll diskutiert werden, wie man  $\sigma_{\alpha\beta}$  im Prinzip diagrammatisch ausrechnen kann. Es wurden bisher im wesentlichen Green-Funktionen für zwei Arten von Operatoren eingeführt, nämlich für Fermionen-Vernichter (und -Erzeuger),

$$G_{\text{ret}}(\mathbf{k}, t - t') = -i\theta(t - t') \langle c_{\mathbf{k}}(t) c_{\mathbf{k}}^\dagger(t') + c_{\mathbf{k}}^\dagger(t') c_{\mathbf{k}}(t) \rangle, \quad (8.135)$$

und für bosonische Operatoren  $A = a_{\mathbf{q}} + a_{-\mathbf{q}}^\dagger$ ,

$$D_{\text{ret}}(\mathbf{q}, t - t') = -i\theta(t - t') \langle A(\mathbf{q}, t) A(-\mathbf{q}, t') - A(-\mathbf{q}, t') A(\mathbf{q}, t) \rangle. \quad (8.136)$$

Die Operatoren sind immer im Heisenberg-Bild zu verstehen. Analog kann man weiter Green-Funktionen für beliebige Operatoren definieren. Z.B. ist die retardierte Green-Funktion für den Stromoperator  $\mathbf{j}$  (wir lassen das Dach nun fort):

$$\begin{aligned} \Pi_{\text{ret};\alpha\beta}(\mathbf{q}, t - t') &:= -\frac{i}{V} \theta(t - t') \langle j_\alpha(\mathbf{q}, t) j_\beta(-\mathbf{q}, t') - j_\beta(-\mathbf{q}, t') j_\alpha(\mathbf{q}, t) \rangle \\ &= -\frac{i}{V} \theta(t - t') \langle [j_\alpha(\mathbf{q}, t), j_\beta(-\mathbf{q}, t')] \rangle \end{aligned} \quad (8.137)$$

mit der zeitlichen Fourier-Transformierten

$$\Pi_{\text{ret};\alpha\beta}(\mathbf{q}, \omega) = -\frac{i}{V} \int_0^\infty dt e^{i\omega t} \langle [j_\alpha(\mathbf{q}, t), j_\beta(-\mathbf{q}, 0)] \rangle. \quad (8.138)$$

- Der Faktor  $1/V$ , der in  $\Pi$ , aber nicht in  $G$  und  $D$  auftritt, ist Konvention.
- Das Vorzeichen „-“ in  $\Pi$  beruht darauf, dass der Strom ein *bosonischer* Operator ist, da er aus Produkten von *zwei* fermionischen Operatoren zusammengesetzt ist.
- Aus demselben Grund nennt man  $\Pi$  eine *Zwei-Teilchen-Green-Funktion*.

Die Leitfähigkeit läßt sich nun schreiben als

$$\sigma_{\alpha\beta}(\mathbf{q}, \omega) = \frac{i}{\hbar\omega} \left[ \frac{\hbar n e^2}{m} \delta_{\alpha\beta} + \Pi_{\text{ret};\alpha\beta}(\mathbf{q}, \omega) \right]. \quad (8.139)$$

Für die Gleichstrom-Leitfähigkeit  $\sigma_{\alpha\beta}^{\text{DC}}$  benötigt man  $\Pi_{\alpha\beta}(\mathbf{q} = 0, \omega)$  im Limes  $\omega \rightarrow 0$ .

Üblicherweise berechnet man zunächst die entsprechende Matsubara-Green-Funktion

$$\Pi_{\alpha\beta}(\mathbf{q}, \tau) = -\frac{1}{V} \langle T_{\tau} j_{\alpha}(\mathbf{q}, \tau) j_{\beta}(-\mathbf{q}, 0) \rangle, \quad (8.140)$$

führt eine Fourier-Transformation auf *bosonische* Matsubara-Frequenzen aus und setzt analytisch fort.

Die Zwei-Teilchen-Matsubara-Green-Funktion  $\Pi$  kann man diagrammatisch wie folgt darstellen:

$$\Pi_{\alpha\beta} = \text{Diagramm}$$

- Die durchgezogenen Linien sind *volle* elektronische Green-Funktionen,
- der schraffierte Bereich ist die *volle Vertexfunktion*  $\Gamma(\mathbf{q}, i\omega_n)$ , die die *Vertex-Korrekturen* enthält.

Letztere ist definiert durch folgende Reihe:

$$\text{Diagramm} = \text{Diagramm} + \text{Diagramm} + \text{Diagramm} + \text{Diagramm} + \dots$$

Die Wechselwirkung enthält wieder die abgeschirmte Coulomb- und Phonon- Wechselwirkungen. Beachte: Man darf nur für *einen* der beiden Vertizes diese Vertexfunktion einsetzen, sonst würde man die Vertex-Korrekturen doppelt zählen.

Nun kann man  $\Pi$  mit störungstheoretischen Methoden näherungsweise berechnen. Z.B. kann man für die Green-Funktion  $G$  das Resultat aus Abschnitt 8.2.4 einsetzen, das nur die erste Selbstenergie-Korrektur enthält. Für die Vertexfunktion benutzt man oft eine *Leiter-Näherung*:

$$\text{Diagramm} \cong \text{Diagramm} + \text{Diagramm}$$

Offenbar enthält diese Näherung alle *Leiterdiagramme*, d.h. alle Diagramme, in denen die beiden Ein-Teilchen-Green-Funktion durch *parallele* Coulomb- oder Phononen-Linien verbunden sind. Sie enthält keine überkreuzten Diagramme.

Wir wollen hier diese Diagramme nicht explizit berechnen. Die Rechnung funktioniert im Prinzip ähnlich wie bereits für die Selbstenergie besprochen. Es soll nur ein *exaktes* Resultat erwähnt werden: Die resultierende Leitfähigkeit hängt *nicht*, wie man naiv denken würde, von der Massenrenormierung  $m^* = (1 + \lambda) m$  ab. Der Grund ist, dass der Renormierungsfaktor  $1 + \lambda$  nicht nur in der effektiven Masse auftritt, sondern auch im Quasiteilchengewicht und in der Relaxationszeit. Die Beiträge heben sich am Ende heraus.



# Kapitel 9

## Supraleitung

### 9.1 Einleitung

In diesem Kapitel soll eine kurze Einführung in die Theorie der Supraleitung gegeben werden. Supraleitung wurde von Kamerlingh Onnes im Jahr 1911 zufällig entdeckt, als er mit der Verflüssigung von Helium experimentierte. Wir diskutieren, nach einem Abschnitt zur phänomenologischen London-Theorie, überwiegend die berühmte Theorie von Bardeen, Cooper und Schrieffer (*BCS-Theorie*). Wie wir sehen werden, ist dies eine *Molekularfeld-Theorie*. Insofern mag es vielleicht verwundern, dass sie für konventionelle („Tieftemperatur-“) Supraleiter auch quantitativ oft gute Ergebnisse liefert. Der Grund ist letztlich, dass sich die Elektronen in einem *kollektiven Zustand* befinden, der als ganzer gestört wird, wenn man versucht, ein einzelnes Elektron anzuregen. Daher sind Fluktuationen um den supraleitenden Zustand stark unterdrückt.

Auf einem phänomenologischen Niveau ist ein Supraleiter i.W. durch zwei Eigenschaften ausgezeichnet, die bei tiefen Temperaturen unterhalb einer *Sprungtemperatur*  $T_c$  auftreten:

- ideale Leitfähigkeit für Gleichstrom,
- Verdrängung eines Magnetfeldes (idealer Diamagnetismus; *Meißner-Effekt*).

Diese Eigenschaften gilt es zunächst zu verstehen.

Auf einem fundamentalen Niveau findet man, dass sich für  $T \rightarrow 0$  alle Elektronen (zumindest alle Leitungselektronen) in einem kollektiven *Quantenzustand* befinden, dem *superfluiden Kondensat*. Dieses Kondensat erstreckt sich durch den gesamten supraleitenden Körper, der in neueren Experimenten mit Kabeln mehrere *Kilometer* lang sein kann. Man hat es also mit einem *makroskopischen Quanteneffekt* zu tun.

Für  $T > 0$  treten thermische Anregungen auf. Die wichtigeren Anregungen haben die Form von *Quasiteilchen*, die sich zumindest für hohe Anregungsenergien als Elektronen bzw. Löcher interpretieren lassen, die nicht Teil des Kondensats sind. Sie bilden eine *normal flüssige* Phase, die sich ebenfalls durch den gesamten Supraleiter erstreckt. Dieses *Zwei-Flüssigkeits-Modell* kann die wesentlichen Eigenschaften von Supraleitern phänomenologisch erklären.

Es gibt auch Anregungen des Kondensats selbst, die keine Quasiteilchen sind. Diese haben jedoch eine sehr hohe Energie, wie wir sehen werden.

### 9.2 London-Theorie

Die Theorie der Brüder F. und H. London geht vom Zwei-Flüssigkeits-Modell aus. Wir nehmen an, dass sich die Elektronen aufteilen in

- die Supraflüssigkeit mit Dichte  $n_s$  und lokaler Geschwindigkeit  $\mathbf{v}_s$  und
- die Normalflüssigkeit mit Dichte  $n_n$  und lokaler Geschwindigkeit  $\mathbf{v}_n$ .

Die Dichten addieren sich zur vorgegebenen Gesamtdichte  $n = n_s + n_n$ .

Die Stromdichten der beiden Komponenten sind

$$\mathbf{j}_s = -en_s \mathbf{v}_s, \quad \mathbf{j}_n = -en_n \mathbf{v}_n. \quad (9.1)$$

Die Stromdichte der Normalflüssigkeit hängt mit dem elektrischen Feld  $\mathbf{E}$  einfach zusammen gemäß

$$\mathbf{j}_n = \sigma_n \mathbf{E}. \quad (9.2)$$

Für die Supraflüssigkeit machten London und London das *Postulat*, dass diese im Feld  $\mathbf{E}$  *frei beschleunigt* werden:

$$m \frac{d\mathbf{v}_s}{dt} = -e\mathbf{E} \quad \text{also} \quad (9.3)$$

$$\frac{d\mathbf{j}_s}{dt} = \frac{n_s e^2}{m} \mathbf{E}. \quad (9.4)$$

Dies ist die *erste London-Gleichung*. Sie setzt voraus, dass die Elektronen in der Supraflüssigkeit in keiner Weise (Störstellen, Phononen) gestreut werden.<sup>1</sup> Die erste London-Gleichung beinhaltet also die *ideale Leitfähigkeit*.

Die *zweite London-Gleichung* lautet

$$\nabla \times \mathbf{j}_s = -\frac{n_s e^2}{mc} \mathbf{B} \quad (9.5)$$

mit der magnetischen Induktion  $\mathbf{B}$ . Diese Gleichung ist ebenfalls ein Postulat. Sie führt auf den *Meißner-Effekt* (oder Meißner-Ochsenfeld-Effekt): Eine der Maxwell-Gleichungen lautet im *statischen* Fall

$$\nabla \times \mathbf{B} = \frac{4\pi}{c} \mathbf{j}_s, \quad (9.6)$$

wobei wir den normalen Strom  $\mathbf{j}_n$  vernachlässigt haben, weil uns hier nur der Meißner-Effekt interessiert. Die Rotation dieser Gleichung ist

$$\nabla \times \nabla \times \mathbf{B} = \underbrace{\nabla(\nabla \cdot \mathbf{B})}_{=0} - \nabla^2 \mathbf{B} = \frac{4\pi}{c} \mathbf{j}_s. \quad (9.7)$$

Mit (9.5) eingesetzt ergibt sich

$$\nabla^2 \mathbf{B} = \frac{4\pi n_s e^2}{mc^2} \mathbf{B} \equiv \frac{1}{\lambda_L^2} \mathbf{B}, \quad (9.8)$$

wo wir die *London-Eindringtiefe*

$$\lambda_L = \sqrt{\frac{mc^2}{4\pi n_s e^2}} \quad (9.9)$$

eingeführt haben. Gl. (9.8) hätte ebensogut als Postulat gewählt werden können wie (9.5). Die London-Gleichungen ergänzen die Maxwell-Gleichung bei der Beschreibung von Supraleitern.

Wir betrachten einen halb unendlichen Supraleiter bei  $x < 0$  mit einem homogenen magnetischen Feld in  $y$ -Richtung im Außenraum ( $x > 0$ ). Dann gilt für  $x < 0$ :

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} B = \frac{B}{\lambda_L^2} \quad (9.10)$$

mit der Lösung

$$B(x) = B(0) e^{x/\lambda_L}, \quad (9.11)$$

d.h. das Feld fällt im Supraleiter exponentiell auf einer Längenskala  $\lambda_L$  ab (daher der Name *Eindringtiefe*).

Im Inneren eines ausgedehnten supraleitenden Körpers verschwindet demnach  $\mathbf{B}$  (bzw. ist exponentiell klein). Wegen

$$\mathbf{B} = \mu \mathbf{H} = (1 + 4\pi\chi) \mathbf{H} \stackrel{!}{=} 0 \quad (9.12)$$

ist  $\mu = 0$  oder  $\chi = -1/4\pi$ , d.h. ein Supraleiter ist ein *perfekter Diamagnet*.

<sup>1</sup>Die phänomenologische London-Theorie kann keine Begründung dieser sehr starken Aussage liefern.

## 9.2.1 Quantenmechanische Motivation, Flußquantisierung

Eine andere Motivation als die oben angeführte geht auf F. London zurück und bezieht die quantenmechanische Natur des Grundzustands ein. Wie wir in 8.3.3 gesehen hatten, ist der Stromoperator, Gl. (8.114),

$$\mathbf{j}_s(\mathbf{r}) = -\frac{e\hbar}{2im} [\Psi^\dagger \nabla \Psi - \nabla \Psi^\dagger \Psi] - \frac{e^2}{mc} \mathbf{A}(\mathbf{r}) \Psi^\dagger \Psi. \quad (9.13)$$

Hier ist  $\Psi$  nun die *Wellenfunktion* der Supraflüssigkeit (was immer das heißt).

In Abwesenheit eines äußeren Magnetfelds verschwinden sicherlich *beide Terme* in  $\mathbf{j}_s$  (Bloch). *Falls* nun die Wellenfunktion  $\Psi$  für endliches Feld in erster Ordnung in  $\mathbf{A}$  konstant ist, d.h. wenn der Quantenzustand der Supraflüssigkeit in diesem Sinn *steif* gegenüber einem Magnetfeld ist, so ist der erste Term in  $\mathbf{j}_s$  weiterhin Null. Dann ist

$$\mathbf{j}_s(\mathbf{r}) = -\frac{e^2}{mc} \mathbf{A} \Psi^\dagger \Psi = -\frac{n_s e^2}{mc} \mathbf{A}(\mathbf{r}). \quad (9.14)$$

Diese Gleichung ist offensichtlich nicht eichinvariant. Sie gilt nur, wenn  $\mathbf{A}$  zusätzliche Eichbedingungen erfüllt, die sich aus der Stromerhaltung für  $\mathbf{j}_s$  ergeben:

$$\nabla \cdot \mathbf{A} = 0 \quad \text{und} \quad (9.15)$$

$$A_\perp = 0 \quad \text{auf der Oberfläche.} \quad (9.16)$$

Aus (9.14) folgen die *beiden* London-Gleichungen durch Bildung von  $\partial/\partial t$  bzw.  $\nabla \times$ .

Wir betrachten nun einen supraleitenden Ring als Beispiel für einen nicht einfach-zusammenhängenden Körper, und wollen zeigen, dass der magnetische Fluß durch das vom Supraleiter umgebene Loch quantisiert ist.

Zunächst bilden wir das Linienintegral über das Vektorpotential entlang einer beliebigen geschlossenen Kurve  $\partial S$  und formen es mittels des Stokesschen Satzes um:

$$\oint_{\partial S} d\mathbf{l} \cdot \mathbf{A} = \int_S d\mathbf{S} \cdot \mathbf{B} = \Phi \quad (9.17)$$

Das zweite Integral erstreckt sich über eine Fläche, deren Rand  $\partial S$  ist. Dieses Integral ist aber gerade der magnetische Fluß  $\Phi$  durch diese Fläche.

Bewegt sich nun ein Elektron (insbesondere eines aus der Supraflüssigkeit) entlang der Kurve  $\partial S$ , so erhält die Wellenfunktion  $\Psi_s$  einen Phasenfaktor

$$\exp\left(-\frac{ie}{\hbar c} \oint_{\partial S} d\mathbf{l} \cdot \mathbf{A}\right) = \exp\left(-\frac{ie}{\hbar c} \Phi\right). \quad (9.18)$$

Nun muß dieser Phasenfaktor eins sein, damit die Wellenfunktion eindeutig ist. Also

$$\frac{e\Phi}{\hbar c} = 2\pi n \quad (9.19)$$

mit  $n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$  Schließlich ergibt sich

$$\Phi = n \frac{\hbar c}{e}. \quad (9.20)$$

Befindet sich die Fläche  $S$  nun ganz im Inneren eines Supraleiters, so ist  $\Phi = 0$ , da im Inneren kein magnetischer Fluß vorhanden ist. Umgibt  $\partial S$  jedoch ein Loch im Supraleiter, z.B. in dem angesprochenen supraleitenden Ring, so kann ein magnetischer Fluß durch dieses Loch dringen. Der Supraleiter sorgt aber dafür, dass dieses Fluß quantisiert ist.<sup>2</sup>

Aus der obigen Herleitung ergibt sich ein *Flußquant* von  $\hbar c/e$ . Heute wissen wir, dass das tatsächliche Flußquant nur halb so groß ist, da die Ladung  $2e$  statt  $e$  eingeht:

$$\Phi = n \frac{\hbar c}{2e} \equiv n \Phi_0. \quad (9.21)$$

Dieses experimentelle Fakt wird damit interpretiert, dass die Ladungsträger *Paare* von Elektronen sind. Die London-Theorie macht hierzu keine Aussage.

<sup>2</sup>Er tut dies auch, wenn das Magnetfeld den Supraleiter gar nicht berührt. Dies ist ein Beispiel dafür, dass das Feld  $\mathbf{B}$  allein *nicht* die vollständige physikalische Information enthält. Andererseits enthält das Vektorpotential  $\mathbf{A}$  zuviel Information, was die Ursache für die Eichfreiheit von  $\mathbf{A}$  ist. Man benötigt für eine vollständige Beschreibung die Linienintegrale über  $\mathbf{A}$ .

## 9.3 BCS-Theorie

### 9.3.1 Cooper-Instabilität

Fröhlich erkannte 1950, dass Elektronen durch den Austausch von Phononen wechselwirken können, vgl. Abschnitt 8.2, und dass diese Wechselwirkung unter bestimmten Umständen anziehend sein kann. Wie wir gesehen haben lautet die effektive Elektron-Elektron-Wechselwirkung in Metallen

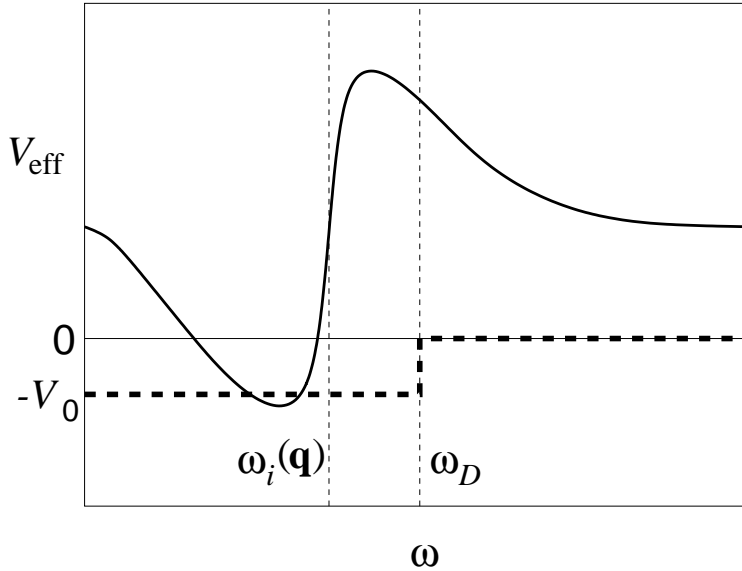
$$V_{\text{eff}}(\mathbf{q}, \omega) = \frac{v_{\mathbf{q}}}{\epsilon(\mathbf{q}, \omega)} + \sum_i M_i^2(\mathbf{q}) D_i(\mathbf{q}, \omega) \quad (9.22)$$

mit den renormierten Matrixelementen und der renormierten Phonon-Green-Funktion

$$D_i(\mathbf{q}, \omega) = \frac{2\omega_i(\mathbf{q})}{\omega^2 - \omega_i^2(\mathbf{q})}. \quad (9.23)$$

Einen für die Argumentation irrelevanten Faktor  $1/\epsilon_\infty$  haben wir weggelassen.

Supraleitung durch Phononen-Austausch ist ein Phänomen, das bei tiefen Temperaturen und, wie wir sehen werden, kleinen Energien  $\omega \ll E_F$  stattfindet. Daher können wir in  $\epsilon$  wieder den statischen Fall  $\omega = 0$  nehmen. Der erste Term in  $V_{\text{eff}}$  ist positiv, da  $\epsilon(\mathbf{q}, 0) > 0$ , also abstoßend. Der zweite (Phonon-) Term ist i.A. schwächer als die Coulomb-Wechselwirkung. Für  $\omega \lesssim \omega_i(\mathbf{q})$  wird er jedoch negativ und betragsmäßig groß. Unter Berücksichtigung einer endlichen Lebensdauer von Phononen hat  $V_{\text{eff}}$  für festes  $\mathbf{q}$  die folgende qualitative Form:



Für  $\omega \lesssim \omega_i(\mathbf{q})$  kann  $V_{\text{eff}}$  negativ, also anziehend werden.

Wir nähern nun die komplizierte Wechselwirkung  $V_{\text{eff}}$  durch eine viel einfachere Form an, die die richtige qualitative Form hat. Quantitative Rechnungen sollten aber mit einer realistischeren Wechselwirkung durchgeführt werden. Wir machen den Ansatz, dass

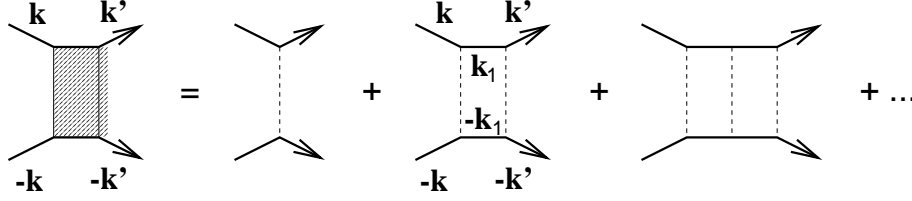
- die Phononenenergien  $\omega_i(\mathbf{q})$  durch die Debye-Energie  $\omega_D$  angenähert werden können
- $V_{\text{eff}} \cong -V_0 < 0$  konstant und negativ für  $\omega \leq \omega_D$  ist
- $V_{\text{eff}} \cong 0$  für  $\omega > \omega_D$  ist

Bei tiefen Temperaturen streuen außerdem nur Elektronen in der Nähe der Fermi-Energie an Phononen, wie wir oben gesehen haben. Daher kann man die Abschneideenergie  $\omega_D$  anstatt im *Energieübertrag*  $\omega$  auch in der Elektronen-Energie des Anfangs- und des Endzustands anwenden. Damit haben wir die Modell-Wechselwirkung

$$V(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = \begin{cases} -V_0 & \text{für } |\xi_{\mathbf{k}}| \leq \omega_D \text{ und } |\xi_{\mathbf{k}'}| \leq \omega_D \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (9.24)$$

mit  $V_0 > 0$ , d.h. nur Elektronen in einer Schale der Dicke  $2\omega_D$  um die Fermi-Energie spüren die Wechselwirkung.

Wir betrachten nun die Streuung eines Elektrons mit Wellenvektor  $\mathbf{k}$  und Spin  $\uparrow$  an einem Elektron mit  $-\mathbf{k}$  und  $\downarrow$ . (Unten wird klar werden, wieso wir gerade diese Elektronen betrachten.) Die beiden Zustände mögen innerhalb der Schale liegen, so dass  $V = -V_0$ . Die folgenden *Leiter-Diagramme* können wir leicht aufsummieren:



Die gestrichelten Linien bezeichnen  $V$ .

Allgemein ist die resultierende Wechselwirkung

$$\tilde{V}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = V(\mathbf{k}, \mathbf{k}') + \int \frac{d^3 k_1}{(2\pi)^3} \frac{V(\mathbf{k}, \mathbf{k}_1) V(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}')}{2\xi_{\mathbf{k}} - 2\xi_{\mathbf{k}_1}} \underbrace{\left( [1 - n_F(\xi_{\mathbf{k}_1})]^2 - n_F(\xi_{\mathbf{k}_1})^2 \right)}_{=1-2n_F(\xi_{\mathbf{k}_1})} + \dots \quad (9.25)$$

Hier sind nur die ersten beiden Terme der Reihe angegeben. Der erste Term ist offenbar  $-V_0$ . Im zweiten Term ist die Frequenz-Summe bereits ausgeführt; sie führt auf die Fermi-Funktionen. Der Term  $[1 - n_F]^2$  drückt aus, dass Streuung nur in freie Zustände erlaubt ist. Der Term  $n_F^2$  kommt vom zeitumgekehrten Prozeß.

Wir gehen vom Integral über  $\mathbf{k}_1$  zu einem Integral über die Energie über und führen dazu die Zustandsdichte  $N$  ein. Da sich die Physik in der Nähe der Fermi-Energie abspielt, können wir  $N$  durch die Zustandsdichte  $N_F$  an der Fermi-Energie ersetzen:

$$\tilde{V} = -V_0 + N_F V_0^2 \int_{-\omega_D}^{\omega_D} d\xi_1 \frac{\frac{1}{2} - n_F(\xi_1)}{\xi_{\mathbf{k}} - \xi_1} + \dots \quad (9.26)$$

Der Term  $1/2$  im Zähler liefert einen kleinen, temperaturunabhängigen Beitrag zum Integral, wenn wir es als Hauptwert-Integral verstehen. Der Rest wird für  $T \rightarrow 0$ :

$$\int_{-\omega_D}^{\omega_D} d\xi_1 \frac{n_F(\xi_1)}{\xi_{\mathbf{k}} - \xi_1} = \int_{-\omega_D}^0 \frac{d\xi_1}{\xi_{\mathbf{k}} - \xi_1} = -\ln \frac{\xi_{\mathbf{k}}}{\omega_D}. \quad (9.27)$$

Insgesamt erhalten wir

$$\tilde{V} = -V_0 \left( 1 - N_F V_0 \ln \frac{\xi_{\mathbf{k}}}{\omega_D} + \dots \right). \quad (9.28)$$

Die höheren Terme enthalten einfach weitere Faktoren  $-N_F V_0 \ln(\xi_{\mathbf{k}}/\omega_D)$  – beachte, dass die Energie pro Elektron bei jeder Streuung erhalten bleibt. Daher ist

$$\tilde{V} = -V_0 \sum_{n=0}^{\infty} \left( -N_F V_0 \ln \frac{\xi_{\mathbf{k}}}{\omega_D} \right)^n = -\frac{V_0}{1 + N_F V_0 \ln(\xi_{\mathbf{k}}/\omega_D)}. \quad (9.29)$$

Die resultierende Wechselwirkung hat eine nicht triviale Abhängigkeit von der Elektronen-Energie  $\xi_{\mathbf{k}}$ . Für

$$\xi_{\mathbf{k}} = \xi_0 := \omega_D e^{-1/N_F V_0} \quad (9.30)$$

ist der Nennern von  $\tilde{V}$  Null und die Wechselwirkung divergiert!  $\tilde{V}$  läßt sich in der Nähe der Divergenz schreiben als

$$\begin{aligned} \tilde{V} &= -\frac{1}{N_F \ln(\xi_{\mathbf{k}}/\xi_0)} = -\frac{1}{N_F \ln(1 + (\xi_{\mathbf{k}} - \xi_0)/\xi_0)} \\ &\cong -\frac{\xi_0}{N_F (\xi_{\mathbf{k}} - \xi_0)}. \end{aligned} \quad (9.31)$$

Also hat  $\tilde{V}$  einen Pol erster Ordnung bei  $\xi_0$ .

Dieser Pol ist Ausdruck der *Cooper-Instabilität*. Die Elektronen mit dieser Energie  $\xi_0$  haben eine divergente Streuwahrscheinlichkeit. Jetzt kann man verstehen, warum wir Elektronen mit Wellenvektoren  $\mathbf{k}$  und  $-\mathbf{k}$  betrachtet haben: andere Elektronen streuen natürlich auch aneinander, diese Streuungen führen aber nicht zu einer Divergenz und sind daher im Vergleich vernachlässigbar.

Eine solche Divergenz ist üblicherweise ein Zeichen, dass der Ausgangspunkt der Rechnung – Elektronen in einem Fermi-See, deren Wechselwirkung schwach genug ist, um sie störungstheoretisch zu behandeln – nicht korrekt war. Oder wie man im Rahmen der Feldtheorie sagt: „Wir haben um den falschen Sattelpunkt entwickelt.“ Der richtige Grundzustand des Elektronengases muß also ein anderer sein. Das Argument von Cooper sagt uns nicht, welcher das ist.

Diese Frage wird in der BCS-Theorie beantwortet. Dabei muß auch berücksichtigt werden, dass wir es nicht nur mit zwei Elektronen zu tun haben, sondern mit vielen, die die Cooper-Instabilität spüren.

Dieselbe Rechnung kann auch für Temperaturen  $T > 0$  durchgeführt werden. Dabei muß man die korrekte Fermi-Verteilung  $n_F$  benutzen. Mit

$$\int_{-\omega_D}^{\omega_D} d\xi_1 \frac{n_F(\xi_1)}{\xi_{\mathbf{k}} - \xi_1} \cong -\frac{1}{2} \ln \frac{\xi_{\mathbf{k}}^2 + (k_B T)^2}{\omega_D^2} \quad (9.32)$$

erhält man nach kurzer Rechnung

$$\tilde{V} = -\frac{V_0}{1 + N_F V_0 \ln \frac{\sqrt{\xi_{\mathbf{k}}^2 + (k_B T)^2}}{\omega_D}}. \quad (9.33)$$

Bei abnehmender Temperatur tritt eine Divergenz zuerst bei  $\xi_{\mathbf{k}} = 0$  auf. Die entsprechende Temperatur ist

$$k_B T_c = \omega_D e^{-1/N_F V_0}. \quad (9.34)$$

Unterhalb dieser Temperatur sollte also der schwach wechselwirkende Fermi-See nicht die richtige Beschreibung sein. Es ist bemerkenswert, dass dieses Ergebnis für  $T_c$  schon dieselbe Form hat, wie die supraleitende Sprungtemperatur in der BCS-Theorie.

### 9.3.2 Anomale Green-Funktionen

Die BCS-Theorie geht davon aus, dass aufgrund der Cooper-Instabilität Elektronen mit Impuls und Spin  $(\mathbf{k}, \uparrow)$  und  $(-\mathbf{k}, \downarrow)$  paaren. Die beiden Elektronen bilden ein *Spin-Singulett* mit Gesamtspin  $S = 0$ . Im Prinzip könnten auch andere Kombinationen zur Paarung führen, z.B. parallele Spins, aber in konventionellen Supraleitern würde eine solche Paarung eine Gesamtenergie ergeben als die tatsächliche Paarung und tritt deshalb nicht auf.<sup>3</sup> Im folgenden gehen wir daher von der Paarung zwischen  $(\mathbf{k}, \uparrow)$  und  $(-\mathbf{k}, \downarrow)$  aus.

Der Hamilton-Operator mit der oben eingeführten Modell-Wechselwirkung  $V$  lautet

$$H = \sum_{\mathbf{k}\sigma} \xi_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} + \frac{1}{2v} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'\mathbf{q}} \sum_{\sigma\sigma'} V(\mathbf{k}, \mathbf{k}') c_{\mathbf{k}+\mathbf{q},\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}'-\mathbf{q},\sigma'}^\dagger c_{\mathbf{k}',\sigma'} c_{\mathbf{k}\sigma} \quad (9.35)$$

wobei  $\sigma, \sigma' = \pm 1$  bzw.  $= \uparrow, \downarrow$ .

Nun betrachten wir die Bewegungsgleichung der Fermionen-Erzeuger und -Vernichter im Heisenberg-Bild. Z.B. lautet die Heisenberg-Gleichung für  $c_{\mathbf{k}\sigma}$  (sei  $\hbar = 1$ )

$$i \frac{\partial c_{\mathbf{k}\sigma}(t)}{\partial t} = [c_{\mathbf{k}\sigma}(t), H]. \quad (9.36)$$

Geht man mittels  $\tau = it$  zur imaginären Zeit über wie in Anhang M.1 diskutiert, so erhält man die Bewegungsgleichung

$$-\frac{\partial c_{\mathbf{k}\sigma}(\tau)}{\partial \tau} = [c_{\mathbf{k}\sigma}(\tau), H], \quad (9.37)$$

oder

$$\begin{aligned} \frac{\partial c_{\mathbf{k}\sigma}(\tau)}{\partial \tau} &= [H, c_{\mathbf{k}\sigma}(\tau)] \\ &= \xi_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} c_{\mathbf{k}\sigma} - \xi_{\mathbf{k}} \underbrace{c_{\mathbf{k}\sigma} c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger}_{=1} c_{\mathbf{k}\sigma} + \frac{1}{2v} \sum_{\mathbf{k}'\mathbf{k}''\mathbf{q}} \sum_{\sigma'\sigma''} V(\mathbf{k}', \mathbf{k}'') c_{\mathbf{k}'+\mathbf{q},\sigma'}^\dagger c_{\mathbf{k}''-\mathbf{q},\sigma''}^\dagger c_{\mathbf{k}'\sigma'} c_{\mathbf{k}\sigma} \end{aligned}$$

<sup>3</sup>In gewissen Supraleitern mit sehr großer effektiver Elektronenmasse („schwere Fermionen“), wie z.B. UPt<sub>3</sub>, tritt wahrscheinlich Paarung mit Gesamtspin  $S = 1$  auf. Dies wird als Triplet-Paarung bezeichnet.

$$\begin{aligned}
& -\frac{1}{2v} \sum_{\mathbf{k}'\mathbf{k}''\mathbf{q}} \sum_{\sigma'\sigma''} V(\mathbf{k}', \mathbf{k}'') \underbrace{c_{\mathbf{k}\sigma} c_{\mathbf{k}'+\mathbf{q},\sigma'}^\dagger c_{\mathbf{k}''-\mathbf{q},\sigma''}^\dagger c_{\mathbf{k}''\sigma''} c_{\mathbf{k}'\sigma'}} \\
& = -\xi_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\sigma} - \frac{1}{2v} \sum_{\mathbf{k}''\mathbf{q}} \sum_{\sigma''} V(\mathbf{k} - \mathbf{q}, \mathbf{k}'') c_{\mathbf{k}''-\mathbf{q},\sigma''}^\dagger c_{\mathbf{k}'',\sigma''} c_{\mathbf{k}-\mathbf{q},\sigma} \\
& \quad - \frac{1}{2v} \sum_{\mathbf{k}'\mathbf{q}} \sum_{\sigma'} V(\mathbf{k}', \mathbf{k} + \mathbf{q}) c_{\mathbf{k}'+\mathbf{q},\sigma'}^\dagger c_{\mathbf{k}+\mathbf{q},\sigma} c_{\mathbf{k}'\sigma'} \\
& = -\xi_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\sigma} - \frac{1}{v} \sum_{\mathbf{k}'\mathbf{q}} \sum_{\sigma'} V(\mathbf{k} - \mathbf{q}, \mathbf{k}') c_{\mathbf{k}'-\mathbf{q},\sigma'}^\dagger c_{\mathbf{k}',\sigma'} c_{\mathbf{k}-\mathbf{q},\sigma}. \tag{9.38}
\end{aligned}$$

Im letzten Schritt wurde im letzten Term die Summe über  $\mathbf{q}$  in eine über  $-\mathbf{q}$  umgeschrieben.

Nun ist die Matsubara-Green-Funktion definiert als

$$G(\mathbf{k}, \tau - \tau') = -\langle T_\tau c_{\mathbf{k}\sigma}(\tau) c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger(\tau') \rangle, \tag{9.39}$$

vgl. Anhang M. Damit ist

$$\begin{aligned}
\frac{\partial}{\partial \tau} G(\mathbf{k}, \tau - \tau') & = -\frac{\partial}{\partial \tau} \left[ \theta(\tau - \tau') \langle c_{\mathbf{k}\sigma}(\tau) c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger(\tau') \rangle - \theta(\tau' - \tau) \langle c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger(\tau') c_{\mathbf{k}\sigma}(\tau) \rangle \right] \\
& = -\delta(\tau - \tau') \underbrace{\langle c_{\mathbf{k}\sigma} c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger + c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} \rangle}_{=1} - \left\langle T_\tau \frac{\partial}{\partial \tau} c_{\mathbf{k}\sigma}(\tau) c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger(\tau') \right\rangle. \tag{9.40}
\end{aligned}$$

Mit (9.38) wird daraus

$$\begin{aligned}
& \left( -\frac{\partial}{\partial \tau} - \xi_{\mathbf{k}} \right) G(\mathbf{k}, \tau - \tau') \\
& \quad + \frac{1}{v} \sum_{\mathbf{k}'\mathbf{q}} \sum_{\sigma'} V(\mathbf{k} - \mathbf{q}, \mathbf{k}') \langle T_\tau c_{\mathbf{k}'-\mathbf{q},\sigma'}^\dagger(\tau) c_{\mathbf{k}'\sigma'}(\tau) c_{\mathbf{k}-\mathbf{q},\sigma}(\tau) c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger(\tau') \rangle = \delta(\tau - \tau') \tag{9.41}
\end{aligned}$$

(beachte, dass in  $\langle \dots \rangle$  nur *ein* Argument  $\tau'$  auftritt).

Nun wollen wir den Mittelwert von vier Operatoren vereinfachen. Zunächst nehmen wir an, dass  $V = 0$  für  $\mathbf{q} = 0$  gilt, d.h. für verschwindenden Impulsübertrag gibt es keine Anziehung. Dies lässt sich physikalisch begründen, was aber nicht nötig ist, da  $\mathbf{q} = 0$  eine irrelevante Nullmenge aller möglichen  $\mathbf{q}$  darstellt.

Die Zerlegung von  $\langle \dots \rangle$  erfolgt in einer *verallgemeinerten Hartree-Fock-Näherung*, bei der wir „anomale“ Paarungen der Art  $\langle cc \rangle$  mitnehmen. Berücksichtigen wir alle möglichen Paarungen von Operatoren mit  $\mathbf{q} \neq 0$ , so ergibt sich

$$\begin{aligned}
& \langle T_\tau c_{\mathbf{k}'-\mathbf{q},\sigma'}^\dagger(\tau) c_{\mathbf{k}'\sigma'}(\tau) c_{\mathbf{k}-\mathbf{q},\sigma}(\tau) c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger(\tau') \rangle \\
& \quad = -\langle T_\tau c_{\mathbf{k}'-\mathbf{q},\sigma'}^\dagger(\tau) c_{\mathbf{k}-\mathbf{q},\sigma}(\tau) \rangle \langle T_\tau c_{\mathbf{k}'\sigma'}(\tau) c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger(\tau') \rangle \\
& \quad \quad + \langle T_\tau c_{\mathbf{k}'-\mathbf{q},\sigma'}^\dagger(\tau) c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger(\tau') \rangle \langle T_\tau c_{\mathbf{k}'\sigma'}(\tau) c_{\mathbf{k}-\mathbf{q},\sigma}(\tau) \rangle \\
& \quad = +\langle T_\tau c_{\mathbf{k}-\mathbf{q},\sigma}(\tau) c_{\mathbf{k}'-\mathbf{q},\sigma'}^\dagger(\tau) \rangle \langle T_\tau c_{\mathbf{k}'\sigma'}(\tau) c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger(\tau') \rangle \\
& \quad \quad - \langle T_\tau c_{\mathbf{k}'-\mathbf{q},\sigma'}^\dagger(\tau) c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger(\tau') \rangle \langle T_\tau c_{\mathbf{k}-\mathbf{q},\sigma}(\tau) c_{\mathbf{k}'\sigma'}(\tau) \rangle. \tag{9.42}
\end{aligned}$$

Der erste Term enthält Ausdrücke, die normalen Green-Funktionen ähneln. Aufgrund von Impuls- und Spinerhaltung trägt dieser Term nur bei für  $\mathbf{k} = \mathbf{k}'$  und  $\sigma = \sigma'$ .

Der zweite Term sieht merkwürdig aus, da er Mittelwerte von zwei Erzeugern bzw. zwei Vernichtern enthält. In einem normalen Metall würde er verschwinden. Es zeichnet gerade einen Supraleiter aus, dass er hier *nicht* verschwindet. Diese Mittelwerte drücken gerade die zusätzlichen Korrelationen zwischen den gepaarten Elektronen aus (ohne zusätzliche Korrelationen wüßten wir nicht, was die Paarung eigentlich ausmacht).

Falls Mittelwerte der Form  $\langle c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}'\sigma'}^\dagger \rangle$  endlich sind, erfüllt der Gleichgewichtszustand des Systems offenbar nicht die Teilchenzahlerhaltung; der Supraleiter ist in einem Zustand nicht scharfer Teilchenzahl. Es ist nicht trivial zu zeigen, dass die Theorie trotzdem sinnvoll ist. Wir stellen uns jetzt einfach vor, dass der Supraleiter in Kontakt mit einem Teilchenreservoir ist, in diesem Fall besteht kein Problem.

Wie gesagt betrachten wir Paarung von  $(\mathbf{k}, \uparrow)$  mit  $(-\mathbf{k}, \downarrow)$ . Daher nehmen wir an, dass  $\langle c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}'\sigma'}^\dagger \rangle$  nur von Null verschieden, wenn  $\mathbf{k} = -\mathbf{k}'$  und  $\sigma = -\sigma'$  gilt. Man definiert nun *anomale Green-Funktionen*

$$F(\mathbf{k}, \tau - \tau') = \langle T_\tau c_{-\mathbf{k}, \downarrow}(\tau) c_{\mathbf{k}\uparrow}(\tau') \rangle, \quad (9.43)$$

$$F^\dagger(\mathbf{k}, \tau - \tau') = \langle T_\tau c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger(\tau) c_{-\mathbf{k}, \downarrow}^\dagger(\tau') \rangle. \quad (9.44)$$

Bemerkungen: 1. die Reihenfolge der Spins in  $F$  und  $F^\dagger$  ist wichtig. 2. andere Definitionen von  $F$  finden sich ebenfalls in der Literatur. Die *hier* verwendete Notation ist die von Mahan.

Damit ist

$$\begin{aligned} & \langle T_\tau c_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}, \sigma'}^\dagger(\tau) c_{\mathbf{k}'\sigma'}(\tau) c_{\mathbf{k}-\mathbf{q}, \sigma}(\tau) c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger(\tau') \rangle \\ &= \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \delta_{\sigma\sigma'} G(\mathbf{k} - \mathbf{q}, 0) G(\mathbf{k}, \tau - \tau') - \delta_{\mathbf{k}', -\mathbf{k}+\mathbf{q}} \delta_{\sigma, -\sigma'} F^\dagger(-\mathbf{k}, \tau' - \tau) F(\mathbf{k} - \mathbf{q}, 0). \end{aligned} \quad (9.45)$$

Die Bewegungsgleichung für die Green-Funktion lautet nun mit der Besetzungszahl  $n_{\mathbf{k}} = G(\mathbf{k}, 0)$ :

$$\begin{aligned} & \left( -\frac{\partial}{\partial \tau} - \xi_{\mathbf{k}} \right) G(\mathbf{k}, \tau - \tau') + \frac{1}{v} \sum_{\mathbf{q}} [V(\mathbf{k} - \mathbf{q}, \mathbf{k}) n_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} G(\mathbf{k}, \tau - \tau') \\ & - V(\mathbf{k} - \mathbf{q}, -\mathbf{k} + \mathbf{q}) F^\dagger(-\mathbf{k}, \tau' - \tau) F(\mathbf{k} - \mathbf{q}, 0)] = \delta(\tau - \tau') \end{aligned} \quad (9.46)$$

Der Term mit  $G$  in der Summe über  $\mathbf{q}$  enthält nur eine Verschiebung der Energie  $\xi_{\mathbf{k}}$ , d.h. eine Selbstenergie. Die Selbstenergie aufgrund der Phononen sollte jedoch bereits in  $\xi_{\mathbf{k}}$  enthalten sein. Im Prinzip unterscheidet sich jedoch die Selbstenergie im Supraleiter von der im Normalleiter. Wir nehmen an, dass der Effekt der Supraleitung vernachlässigbar ist. Das ist die *Näherung schwacher Kopplung (weak coupling)*. In den meisten konventionellen Supraleitern ist sie recht gut erfüllt. Dann können wir diesen Term weglassen.

Im zweiten Term tritt die anomale Green-Funktion bei Zeitdifferenz Null auf. Hiermit definieren wir die *Energielücke*

$$\Delta(\mathbf{k}) := -\frac{1}{v} \sum_{\mathbf{q}} V(\mathbf{k} - \mathbf{q}, \mathbf{k} - \mathbf{q}) F(\mathbf{k} - \mathbf{q}, \tau = 0) \quad (9.47)$$

(da  $V(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = V(\mathbf{k}, -\mathbf{k}')$  nach Definition). Wir können auch über  $\mathbf{k}-\mathbf{q}$  statt  $\mathbf{q}$  summieren, womit  $\Delta$  für diese Modell-Wechselwirkung offensichtlich gar nicht von  $\mathbf{k}$  abhängt. Warum  $\Delta$  „Energielücke“ heißt, wird in Kürze klar werden.

Somit lautet die Bewegungsgleichung für  $G$ :

$$\left( -\frac{\partial}{\partial \tau} - \xi_{\mathbf{k}} \right) G(\mathbf{k}, \tau - \tau') + \Delta F^\dagger(\mathbf{k}, \tau - \tau') = \delta(\tau - \tau'), \quad (9.48)$$

wobei wir benutzt haben, dass  $F(-\mathbf{k}, \tau' - \tau) = F(\mathbf{k}, \tau - \tau')$ , wie man zeigen kann. Diese Gleichung enthält zwei unbekannte Funktionen  $G$  und  $F^\dagger$  und wir brauchen daher noch eine zweite Gleichung.

Analog erhält man als Bewegungsgleichung für  $F^\dagger$ :

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \tau} F^\dagger(\mathbf{k}, \tau - \tau') &= \frac{\partial}{\partial \tau} \left[ \theta(\tau - \tau') \langle c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger(\tau) c_{-\mathbf{k}, \downarrow}^\dagger(\tau') \rangle - \theta(\tau' - \tau) \langle c_{-\mathbf{k}, \downarrow}^\dagger(\tau') c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger(\tau) \rangle \right] \\ &= \delta(\tau - \tau') \underbrace{\langle c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}, \downarrow}^\dagger + c_{-\mathbf{k}, \downarrow}^\dagger c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger \rangle}_{=0} + \left\langle T_\tau \frac{\partial}{\partial \tau} c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger(\tau) c_{-\mathbf{k}, \downarrow}^\dagger(\tau') \right\rangle. \end{aligned} \quad (9.49)$$

Hier benötigen wir

$$\frac{\partial}{\partial \tau} c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger = [H, c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger] = \xi_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger + \frac{1}{v} \sum_{\mathbf{k}'\mathbf{q}\sigma'} V(\mathbf{k}, \mathbf{k}') c_{\mathbf{k}-\mathbf{q}, \sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}'+\mathbf{q}, \sigma'}^\dagger c_{\mathbf{k}'\sigma'}. \quad (9.50)$$

In der Gleichung für  $\partial F^\dagger / \partial \tau$  ergibt dies

$$\left( -\frac{\partial}{\partial \tau} + \xi_{\mathbf{k}} \right) F^\dagger(\mathbf{k}, \tau - \tau') + \frac{1}{v} \sum_{\mathbf{k}'\mathbf{q}\sigma'} V(\mathbf{k}, \mathbf{k}') \langle T_\tau c_{\mathbf{k}-\mathbf{q}, \uparrow}^\dagger(\tau) c_{\mathbf{k}'+\mathbf{q}, \sigma'}^\dagger(\tau) c_{\mathbf{k}'\sigma'}(\tau) c_{-\mathbf{k}, \downarrow}^\dagger(\tau') \rangle = 0. \quad (9.51)$$



Der letzte Mittelwert wird wieder wie oben zerlegt. Ein Term, der nur für  $\mathbf{q} = 0$  auftritt, wird vernachlässigt. Ein weiterer Term, der wieder nur die Energie  $\xi_{\mathbf{k}}$  verschiebt, wird wie oben in  $\xi_{\mathbf{k}}$  absorbiert. Schließlich bleibt nur die Paarung

$$\delta_{\mathbf{k}', -\mathbf{k}} \delta_{\sigma', \downarrow} \langle T_{\tau} c_{\mathbf{k}-\mathbf{q}, \uparrow}^{\dagger}(\tau) c_{-\mathbf{k}+\mathbf{q}, \downarrow}^{\dagger}(\tau) \rangle \langle T_{\tau} c_{-\mathbf{k}, \downarrow}(\tau) c_{-\mathbf{k}, \downarrow}^{\dagger}(\tau') \rangle \quad (9.52)$$

übrig und man erhält

$$\left( -\frac{\partial}{\partial \tau} + \xi_{\mathbf{k}} \right) F^{\dagger}(\mathbf{k}, \tau - \tau') + \Delta^{\dagger} G(\mathbf{k}, \tau - \tau') = 0. \quad (9.53)$$

Zusammenfassung: Wir erhalten zwei gekoppelte Differentialgleichungen für die normale und anomale Green-Funktion,

$$\left( -\frac{\partial}{\partial \tau} - \xi_{\mathbf{k}} \right) G(\mathbf{k}, \tau - \tau') + \Delta F^{\dagger}(\mathbf{k}, \tau - \tau') = \delta(\tau - \tau'), \quad (9.54)$$

$$\left( -\frac{\partial}{\partial \tau} + \xi_{\mathbf{k}} \right) F^{\dagger}(\mathbf{k}, \tau - \tau') + \Delta^{\dagger} G(\mathbf{k}, \tau - \tau') = 0. \quad (9.55)$$

Wir nehmen an, dass  $\Delta$  *reell* ist. Unser Ziel ist ja, eine Molekularfeld- (*mean-field*) Lösung zu finden. Wir werden zeigen, dass man tatsächlich mit reellem  $\Delta$  eine findet. Da die Physik immer invariant unter Änderungen der *globalen* Phase ist, sind dann alle  $\Delta$  mit einem zusätzlichen Faktor  $e^{i\phi}$  ebenfalls Lösungen.

Um Gleichungen (9.54) und (9.55) zu lösen, gehen wir zu Matsubara-Frequenzen über gemäß

$$G(\mathbf{k}, \tau - \tau') = \frac{1}{\beta} \sum_{ik_0} e^{-ik_0(\tau - \tau')} G(\mathbf{k}, ik_0) \quad (9.56)$$

usw. Damit werden die Bewegungsgleichungen

$$(ik_0 - \xi_{\mathbf{k}}) G(\mathbf{k}, ik_0) + \Delta F^{\dagger}(\mathbf{k}, ik_0) = 1, \quad (9.57)$$

$$(ik_0 + \xi_{\mathbf{k}}) F^{\dagger}(\mathbf{k}, ik_0) + \Delta G(\mathbf{k}, ik_0) = 0. \quad (9.58)$$

Dies sind algebraische Gleichungen mit der Lösung

$$G(\mathbf{k}, ik_0) = -\frac{ik_0 + \xi_{\mathbf{k}}}{k_0^2 + \xi_{\mathbf{k}}^2 + \Delta^2}, \quad (9.59)$$

$$F^{\dagger}(\mathbf{k}, ik_0) = \frac{\Delta}{k_0^2 + \xi_{\mathbf{k}}^2 + \Delta^2}. \quad (9.60)$$

Für reelles  $\Delta$  erhält man auch  $F \equiv F^{\dagger}$ .

### 9.3.3 Quasiteilchen und Gap-Gleichung

Zunächst untersuchen wir, ob die gefundenen Lösungen im Normalleiter vernünftig sind. Für  $\Delta = 0$  ist

$$G(\mathbf{k}, ik_0) = \frac{1}{ik_0 - \xi_{\mathbf{k}}}, \quad (9.61)$$

$$F(\mathbf{k}, ik_0) = F^{\dagger}(\mathbf{k}, ik_0) = 0. \quad (9.62)$$

Wir erhalten die bekannte normale Green-Funktion mit Quasiteilchen-Energien  $\xi_{\mathbf{k}}$  und verschwindende anomale Green-Funktionen. Der Normalleiter wird also korrekt wiedergegeben.

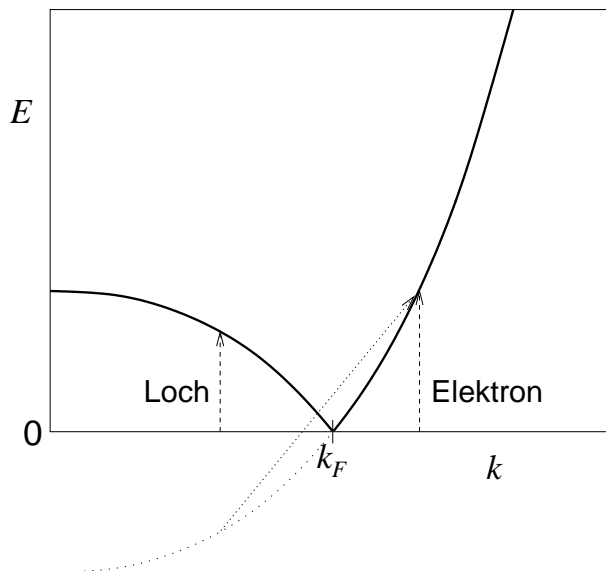
Im Supraleiter sind die Quasiteilchen-Energien verschoben, wie wir leicht an den retardierten Funktionen sehen:

$$G(\mathbf{k}, \omega) = \frac{\omega + \xi_{\mathbf{k}}}{\omega^2 - \xi_{\mathbf{k}}^2 - \Delta^2} \quad (9.63)$$

usw. Die Pole liegen jetzt bei  $\pm E_{\mathbf{k}}$  mit der *Anregungsenergie* des Supraleiters

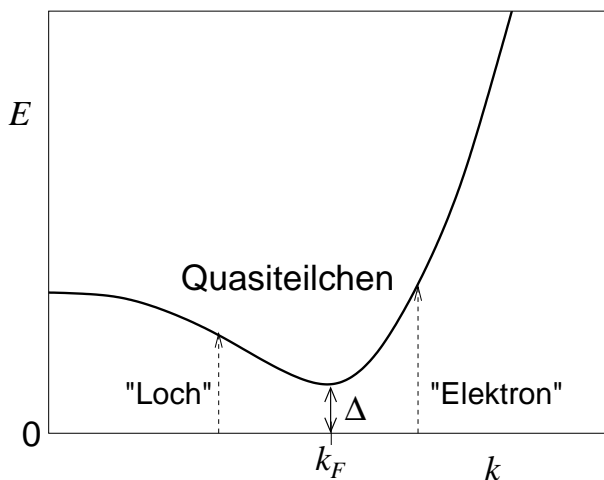
$$E_{\mathbf{k}} := \sqrt{\xi_{\mathbf{k}}^2 + \Delta^2}. \quad (9.64)$$

Das Anregungsspektrum eines Normalleiters ist zum Vergleich:



- In dieser Darstellung liegt der Viel-Teilchen-Grundzustand – der Fermi-See – bei Energie Null.
- Die Erzeugung von Quasiteilchen (Elektronen oder Löchern) kostet immer *positive* Energie.
- Unter Erhaltung der Teilchenzahl kann man nur zwei Quasiteilchen anregen, nämlich ein Elektron-Loch-Paar.
- Die Mindestenergie für eine Teilchen-Loch-Anregung ist Null,
- ebenso für ein zusätzliches Elektron oder Loch.

Das Anregungsspektrum eines Supraleiters sieht dagegen wie folgt aus:

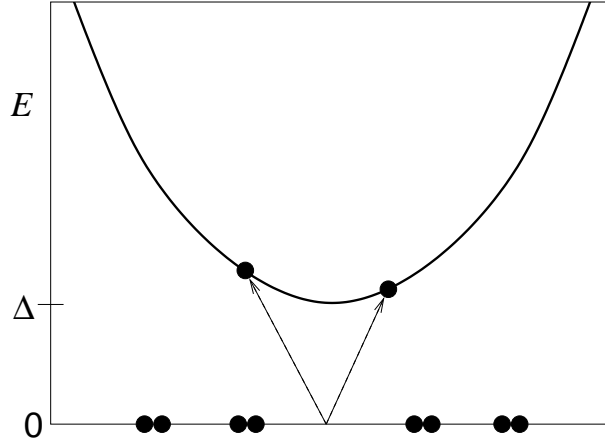


Die angeregten Quasiteilchen lassen sich jetzt nicht mehr eindeutig in Elektronen und Löcher einteilen. Das werden wir gleich genauer betrachten.

- Der Viel-Teilchen-Grundzustand – der BCS-Grundzustand – liegt wieder bei Energie Null.
- Der Grundzustand besteht aus gebundenen Paaren (*Cooper-Paaren*), daher können nur zwei Quasiteilchen zugleich angeregt werden.<sup>4</sup>
- Die Mindestenergie für eine Anregung zweier Quasiteilchen beträgt  $2\Delta$ ,

<sup>4</sup>Wichtig: Die Cooper-Paare sind korreliert im  $\mathbf{k}$ -Raum, sie sind *keine gebundenen Zustände im Ortsraum*, wie z.B. Wasserstoff-Atome oder Exzitonen.

- die Mindestenergie für Zugabe oder Entfernung eines Quasiteilchens (durch *Tunneln*) beträgt  $\Delta$ .



Wir hatten gesagt, dass die Quasiteilchen nicht eindeutig Elektronen oder Löcher sind. Dies kann man an den Green-Funktion ablesen: Wir führen zunächst die sog. *Kohärenzfaktoren* ein:

$$u_{\mathbf{k}}^2 := \frac{1}{2} \left( 1 + \frac{\xi_{\mathbf{k}}}{E_{\mathbf{k}}} \right), \quad (9.65)$$

$$v_{\mathbf{k}}^2 := \frac{1}{2} \left( 1 - \frac{\xi_{\mathbf{k}}}{E_{\mathbf{k}}} \right). \quad (9.66)$$

$u_{\mathbf{k}}$  und  $v_{\mathbf{k}}$  sind reell. Es folgt

$$2u_{\mathbf{k}}v_{\mathbf{k}} = \sqrt{1 - \frac{\xi_{\mathbf{k}}^2}{E_{\mathbf{k}}^2}} = \sqrt{\frac{E_{\mathbf{k}}^2 - \xi_{\mathbf{k}}^2}{E_{\mathbf{k}}^2}} = \frac{\Delta}{E_{\mathbf{k}}}, \quad (9.67)$$

$$u_{\mathbf{k}}^2 + v_{\mathbf{k}}^2 = 1. \quad (9.68)$$

Die Green-Funktionen lautet damit

$$G(\mathbf{k}, ik_0) = \frac{u_{\mathbf{k}}^2}{ik_0 - E_{\mathbf{k}}} + \frac{v_{\mathbf{k}}^2}{ik_0 + E_{\mathbf{k}}}, \quad (9.69)$$

$$F(\mathbf{k}, ik_0) = -\frac{u_{\mathbf{k}}v_{\mathbf{k}}}{ik_0 - E_{\mathbf{k}}} + \frac{u_{\mathbf{k}}v_{\mathbf{k}}}{ik_0 + E_{\mathbf{k}}}. \quad (9.70)$$

Die Spektralfunktion ist dann

$$A(\mathbf{k}, \omega) = -2\text{Im} G_{\text{ret}}(\mathbf{k}, \omega) = 2\pi u_{\mathbf{k}}^2 \delta(\omega - E_{\mathbf{k}}) + 2\pi v_{\mathbf{k}}^2 \delta(\omega + E_{\mathbf{k}}). \quad (9.71)$$

Bei festem Impuls  $\mathbf{k}$  tritt also nicht nur *ein* Quasiteilchen-Peak auf, wie in Normalleitern, sondern zwei:

- bei  $-E_{\mathbf{k}} < 0$  (Loch) mit dem Gewicht  $v_{\mathbf{k}}^2$
- bei  $E_{\mathbf{k}} > 0$  (Elektron) mit dem Gewicht  $u_{\mathbf{k}}^2$

Die Quasiteilchen, deren Propagation  $G$  beschreibt, sind also eine Superposition aus Elektron- und Lochzuständen, wobei die Kohärenzfaktoren die jeweiligen Anteile angeben.

Tief im Fermi-See ist  $\xi_{\mathbf{k}} \cong -E_{\mathbf{k}}$  und daher  $u_{\mathbf{k}}^2 \cong 0$  und  $v_{\mathbf{k}}^2 \cong 1 \rightarrow$  Anregungen sind praktisch reine Löcher. Analog ist für hohe Energien  $\xi_{\mathbf{k}} \cong E_{\mathbf{k}}$  und daher  $u_{\mathbf{k}}^2 \cong 1$  und  $v_{\mathbf{k}}^2 \cong 0 \rightarrow$  praktisch reine Elektronen. In diesem Sinn ist ein Supraleiter weit weg von der Fermi-Fläche nicht von einem Normalleiter zu unterscheiden.

Bisher haben wir das Problem noch nicht wirklich gelöst, da wir  $\Delta$  noch nicht bestimmt haben. Nach Definition ist für konstantes  $\Delta$

$$\Delta := -\frac{1}{v} \sum_{\mathbf{k}} V(\mathbf{k}, \mathbf{k}) F(\mathbf{k}, \tau = 0) = -\frac{1}{\beta v} \sum_{\mathbf{k}} V(\mathbf{k}, \mathbf{k}) \sum_{ik_0} \frac{\Delta}{k_0^2 + E_{\mathbf{k}}^2} \quad (9.72)$$

Die Summe über  $ik_0$  lässt sich mittels Contour-Integration oder auch direkt ausrechnen ( $ik_0 = i\pi(2n+1)/\beta$ ),

$$\Delta = +\frac{1}{v} \sum_{\mathbf{k}} V(\mathbf{k}, \mathbf{k}) \frac{\Delta}{2E_{\mathbf{k}}} [n_F(E_{\mathbf{k}}) - n_F(-E_{\mathbf{k}})] = -\frac{1}{v} \sum_{\mathbf{k}} V(\mathbf{k}, \mathbf{k}) \frac{\Delta}{2E_{\mathbf{k}}} \tanh \frac{\beta E_{\mathbf{k}}}{2}. \quad (9.73)$$

Wir gehen von der  $\mathbf{k}$ -Summation zur Integration über die Energie über und nehmen an, dass die Zustandsdichte in der Nähe der Fermi-Fläche flach ist. Dann ist

$$\Delta = \frac{N_F V_0 \Delta}{2} \int_{-\omega_D}^{\omega_D} d\xi \frac{\tanh \frac{\beta E}{2}}{E}, \quad (9.74)$$

wobei  $E = \sqrt{\xi^2 + \Delta^2}$  gilt.

Nun lässt sich ein Faktor  $\Delta$  herauskürzen (da  $\Delta$  nicht von  $\mathbf{k}$  abhängt) und wir erhalten die *BCS-Gap-Gleichung*

$$1 = \frac{N_F V_0}{2} \int_{-\omega_D}^{\omega_D} d\xi \frac{\tanh \frac{\beta E}{2}}{E}, \quad E = \sqrt{\xi^2 + \Delta^2} \quad (9.75)$$

Wir betrachten zwei Spezialfälle:  $T = 0$  und  $T = T_c$ .

Bei  $T = 0$  wird der  $\tanh = 1$  und es ergibt sich

$$1 = \frac{N_F V_0}{2} \int_{-\omega_D}^{\omega_D} \frac{d\xi}{\sqrt{\xi^2 + \Delta^2}} = N_F V_0 \ln \left[ \xi + \sqrt{\xi^2 + \Delta^2} \right] \Big|_0^{\omega_D} \cong N_F V_0 \ln \frac{2\omega_D}{\Delta} \quad (9.76)$$

falls  $\omega_D \gg \Delta$ . Schließlich folgt

$$\Delta = 2\omega_D e^{-1/N_F V_0}. \quad (9.77)$$

Dieses Ergebnis zeigt auch, dass der supraleitende Zustand *nicht in Störungstheorie endlicher Ordnung* um den ungestörten Fermi-See erhalten werden kann:  $\Delta(V_0)$  ist *nicht analytisch* (holomorph) bei  $V_0 = 0$  und kann nicht in eine Taylor-Reihe in  $V_0$  entwickelt werden.

Bei  $T = T_c$  wird die Gap-Gleichung von  $\Delta = 0$  gelöst. Setzen wir  $\Delta = 0$ , so ist

$$\begin{aligned} 1 &= \frac{N_F V_0}{2} \int_{-\omega_D}^{\omega_D} d\xi \frac{\tanh(\beta|\xi|/2)}{|\xi|} = N_F V_0 \int_0^{\omega_D} d\xi \frac{\tanh(\beta\xi/2)}{\xi} \\ &= N_F V_0 \int_0^{\beta\omega_D} dx \frac{\tanh(x/2)}{x} \\ &= N_F V_0 \int_0^{\beta\omega_D} dx \left[ \frac{1}{x} + \frac{\tanh(x/2) - 1}{x} \right]. \end{aligned} \quad (9.78)$$

Der zweite Term im Integrand fällt für große  $\beta\omega_D$  *exponentiell* ab. Falls  $k_B T_c \ll \omega_D$  ist, können wir also den zweiten Term von 0 bis  $\infty$  integrieren:

$$\begin{aligned} 1 &\cong N_F V_0 \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \left[ \int_{\epsilon}^{\beta\omega_D} \frac{dx}{x} + \int_{\epsilon}^{\infty} dx \frac{\tanh(x/2) - 1}{x} \right] \\ &\approx N_F V_0 \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \left( \ln \frac{\beta\omega_D}{\epsilon} + 0.1256 + \ln \epsilon \right) \\ &= N_F V_0 (0.1256 + \ln \beta\omega_D). \end{aligned} \quad (9.79)$$

Also

$$\beta\omega_D = e^{-0.1256 + 1/N_F V_0} \quad \text{oder} \quad (9.80)$$

$$k_B T_c = \omega_D e^{0.1256 - 1/N_F V_0} = 1.134 \omega_D e^{-1/N_F V_0}. \quad (9.81)$$

Dieselbe Form von  $k_B T_c$  hatten wir schon für das Auftreten der Cooper-Instabilität gefunden.  $k_B T_c$  und  $\Delta$  unterscheiden sich offenbar nur um einen konstanten Faktor. Die BCS-Theorie sagt also ein *universelles Verhältnis*

$$\frac{2\Delta}{k_B T_c} \approx \frac{4}{1.134} = 3.528 \quad (9.82)$$

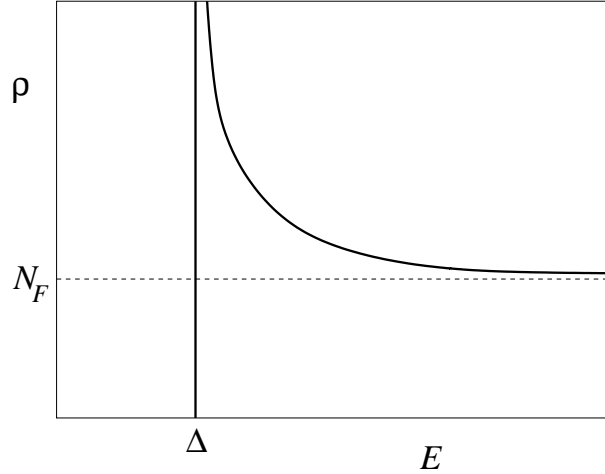
voraus.  $T_c$  und  $\Delta$  können unabhängig gemessen werden. Die Voraussage trifft in schwachen Supraleitern, wie Aluminium, gut zu.

Für endliche Temperaturen läßt sich die Gap-Gleichung (9.75) numerisch auswerten.

Aus der Quasiteilchen-Dispersion folgt noch eine Voraussage der BCS-Theorie über deren Zustandsdichte. Diese lautet

$$\rho(E) = N_F \left( \frac{dE}{d\xi} \right)^{-1} = N_F \frac{\sqrt{\xi^2 + \Delta^2}}{\xi} = \frac{N_F E}{\sqrt{E^2 - \Delta^2}} \quad (9.83)$$

für  $E > \Delta$ . Für  $E < \Delta$  existieren überhaupt keine Zustände und es ist  $\rho(E) = 0$ .  $\rho$  hat also eine Wurzel-Singularität für  $E \rightarrow \Delta^+$ .



Beachte: Die Zustandsdichte  $N_F$  an der Fermi-Energie, die in der Gap-Gleichung auftritt, ist die Zustandsdichte der nackten *Elektronen* (oder auch der Quasiteilchen *ohne* Supraleitung). Die Zustandsdichte der Quasiteilchen im Supraleiter ist natürlich Null an der Fermi-Energie.

Noch eine abschließende Bemerkung: Die BCS-Theorie ist eine Molekularfeld-Theorie, da Fluktuationen um den Gleichgewichts- (BCS-) zustand vernachlässigt werden – insbesondere ist  $\Delta$  überall und zu allen Zeiten gleich. Im Gegensatz zu anderen Molekularfeld-Theorien funktioniert die BCS-Theorie sehr gut. Der Grund ist, dass die die Cooper-Paare sehr stark überlappen. Eigentlich müßte für jedes Paar die Wechselwirkung mit sehr vielen anderen Paaren berücksichtigt werden. Die Summe über diese sehr vielen Paare ist jedoch praktisch identisch mit dem Mittelwert über *alle* Paare.

### 9.3.4 Alternativer Zugang: BCS-Grundzustand und Bogoliubov-Transformation

Wir wollen noch kurz einen anderen Zugang diskutieren, der zu derselben Gap-Gleichung führt, der aber zusätzliche Einsicht in die Natur der Supraleitung ermöglicht. Wir gehen wieder von dem bekannten Hamilton-Operator (9.35)

$$H = \sum_{\mathbf{k}\sigma} \xi_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} + \frac{1}{2v} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'\mathbf{q}} \sum_{\sigma\sigma'} V(\mathbf{k}, \mathbf{k}') c_{\mathbf{k}+\mathbf{q},\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}'-\mathbf{q},\sigma'}^\dagger c_{\mathbf{k}',\sigma'} c_{\mathbf{k}\sigma} \quad (9.84)$$

aus. Schrieffer machte folgenden *Ansatz* für die Grundzustands-Wellenfunktion eines Supraleiters:

$$|\Psi\rangle \sim \prod_{\mathbf{k}} \left( 1 + g_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{k},\downarrow}^\dagger \right) |0\rangle, \quad (9.85)$$

wobei  $|0\rangle$  das Vakuum darstellt. Man sieht, dass  $|\Psi\rangle$  eine Superposition von Zuständen verschiedener Teilchenzahl ist.

Nun kann man im Sinne eines *Variationsansatzes* den Erwartungswert der Energie  $\langle \Psi | H | \Psi \rangle$  im Zustand  $|\Psi\rangle$  minimieren. Die  $g_{\mathbf{k}}$  sind dabei die Variationsparameter. Wir rechnen dies hier nicht durch, sondern geben das Ergebnis an:

$$|\Psi\rangle = \prod_{\mathbf{k}} \left( u_{\mathbf{k}} + v_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{k},\downarrow}^\dagger \right) |0\rangle \quad (9.86)$$

mit den bereits eingeführten Kohärenzfaktoren

$$u_{\mathbf{k}}^2 := \frac{1}{2} \left( 1 + \frac{\xi_{\mathbf{k}}}{E_{\mathbf{k}}} \right), \quad (9.87)$$

$$v_{\mathbf{k}}^2 := \frac{1}{2} \left( 1 - \frac{\xi_{\mathbf{k}}}{E_{\mathbf{k}}} \right). \quad (9.88)$$

Also enthält  $|\Psi\rangle$  mit einer Wahrscheinlichkeitsamplitude  $v_{\mathbf{k}}$  das Paar erzeugt von  $c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{k},\downarrow}^\dagger$  und mit der Amplitude  $u_{\mathbf{k}}$  nicht. Beachte

$$u_{\mathbf{k}}^2 + v_{\mathbf{k}}^2 = 1 \quad (9.89)$$

und dass  $v_{\mathbf{k}}$  für Zustände tief im Fermi-See gegen 1 geht.

Nun untersuchen wir *Anregungen* des Systems beschrieben durch  $|\Psi\rangle$ . Wir definieren zunächst einen Zustand mit einem einzelnen Elektron außer dem BCS-Grundzustand:

$$|\Psi_{\mathbf{k}\uparrow}\rangle = c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger \prod_{\mathbf{k}' \neq \mathbf{k}} \left( u_{\mathbf{k}'} + v_{\mathbf{k}'} c_{\mathbf{k}'\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}',\downarrow}^\dagger \right) |0\rangle. \quad (9.90)$$

Wenn wir ein Elektron im Zustand  $\mathbf{k} \uparrow$  erzeugen, erhalten wir

$$\begin{aligned} c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger |\Psi\rangle &= c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger \prod_{\mathbf{k}'} \left( u_{\mathbf{k}'} + v_{\mathbf{k}'} c_{\mathbf{k}'\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}',\downarrow}^\dagger \right) |0\rangle \\ &= u_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger \prod_{\mathbf{k}' \neq \mathbf{k}} \left( u_{\mathbf{k}'} + v_{\mathbf{k}'} c_{\mathbf{k}'\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}',\downarrow}^\dagger \right) |0\rangle \\ &= u_{\mathbf{k}} |\Psi_{\mathbf{k}\uparrow}\rangle. \end{aligned} \quad (9.91)$$

Analog ist

$$\begin{aligned} c_{-\mathbf{k},\downarrow} |\Psi\rangle &= -v_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger \prod_{\mathbf{k}' \neq \mathbf{k}} \left( u_{\mathbf{k}'} + v_{\mathbf{k}'} c_{\mathbf{k}'\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}',\downarrow}^\dagger \right) |0\rangle \\ &= -v_{\mathbf{k}} |\Psi_{\mathbf{k}\uparrow}\rangle. \end{aligned} \quad (9.92)$$

Nun werden die Elektronenerzeuger und -vernichter mittels der *Bogoliubov-Valatin-Transformation*

$$\gamma_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger = u_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger - v_{\mathbf{k}} c_{-\mathbf{k},\downarrow}, \quad (9.93)$$

$$\gamma_{-\mathbf{k},\downarrow} = u_{\mathbf{k}} c_{-\mathbf{k},\downarrow} + v_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger \quad (9.94)$$

auf neue Operatoren transformiert. Man sieht leicht, dass die  $\gamma^\dagger, \gamma$  antikommutieren, also Fermionen-Operatoren sind. Weiter folgt sofort

$$\gamma_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger |\Psi\rangle = |\Psi_{\mathbf{k}\uparrow}\rangle, \quad (9.95)$$

$$\gamma_{-\mathbf{k},\downarrow} |\Psi\rangle = 0. \quad (9.96)$$

Die letzte Gleichung bedeutet, dass der BCS-Grundzustand das *Vakuum* der durch  $\gamma^\dagger$  erzeugten Fermionen ist – in  $|\Psi\rangle$  sind keine davon angeregt. Also erzeugen die  $\gamma^\dagger$  die Anregungen über den BCS-Grundzustand, d.h. die oben eingeführten *Quasiteilchen*!

Nun kann man auch die Dispersion der Quasiteilchen bestimmen, wir geben hier nur das bereits bekannte Ergebnis an:

$$\langle \Psi_{\mathbf{k}\uparrow} | H | \Psi_{\mathbf{k}\uparrow} \rangle = \langle \Psi | \gamma_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger H \gamma_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger | \Psi \rangle = E_{\mathbf{k}}. \quad (9.97)$$

### 9.3.5 Elektron-Tunneln

Im Rahmen der BCS-Theorie kann man nun diverse Eigenschaften von Supraleitern berechnen. Eine wichtige Klasse von Experimenten mißt den *Tunnelstrom* durch eine dünne Barriere zwischen zwei Materialien  $L$  (links) und  $R$  (rechts). Diese können beide jeweils Normalleiter oder Supraleiter sein.<sup>5</sup>

Der Ausgangspunkt der theoretischen Beschreibung ist ein *Tunnel-Hamiltonian*

$$H = H_L + H_R + H_T, \quad (9.98)$$

<sup>5</sup>Man hat z.B. auch Tunneln zwischen verschiedenen Supraleitern (etwa konventionellen und Hoch- $T_c$ ) und zwischen einem Supraleiter und einem Ferromagneten untersucht. Offensichtlich gibt es viele Variationen dieses Themas.

wobei  $H_L$  und  $H_R$  die Hamilton-Operatoren des linken bzw. rechten Materials einschließlich aller Wechselwirkungen sind.

$H_T$  ist der einzige Term, der Tunneln beschreibt. Man benutzt oft die Näherung, dass die Tunnelamplitude nur von den  $\mathbf{k}$ -Vektoren der Elektronen abhängt, aber nicht von der Energie:

$$H_T = \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \left( T_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} c_{R\mathbf{k}}^\dagger c_{L\mathbf{k}'} + \text{h.c.} \right). \quad (9.99)$$

Der Spin-Index wird unterdrückt. Man betrachtet nun  $H_T$  als die Störung und  $H_0 := H_L + H_R$  als ungestörten Hamiltonian.

Den Strom definieren wir als Änderung der Elektronenzahl  $N_L$  z.B. im linken Material. Der Teilchenzahloperator unterliegt im Heisenberg-Bild der Heisenberg-Gleichung

$$\dot{N}_L = i[H, N_L] = i[H_T, N_L]. \quad (9.100)$$

Der letzte Schritt folgt, da  $H_0$  mit  $N_L$  vertauscht. Damit ist

$$\dot{N}_L = i \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \left( T_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} c_{R\mathbf{k}}^\dagger c_{L\mathbf{k}'} - T_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}^* c_{L\mathbf{k}'}^\dagger c_{R\mathbf{k}} \right). \quad (9.101)$$

Der Strom ist dann definiert als

$$I(t) = -e \langle \dot{N}_L(t) \rangle. \quad (9.102)$$

Die nächsten Schritte sind ähnlich schon bei der Herleitung der Kubo-Formel aufgetreten und wir wiederholen sie hier nicht.

Das Ergebnis ist der Ausdruck

$$I(t) = -ie \int_{-\infty}^t dt' \langle [\hat{N}_L(t), \hat{H}_T(t')] \rangle \quad (9.103)$$

für die Operatoren im Wechselwirkungsbild, d.h.

$$\hat{A}(t) = e^{iH_0 t} A e^{-iH_0 t}. \quad (9.104)$$

Wir führen jetzt das (elektro-) chemische Potential ein, d.h. wir rechnen großkanonisch,

$$K_L = H_L - \mu_L N_L, \quad (9.105)$$

$$K_R = H_R - \mu_R N_R, \quad (9.106)$$

$$K_0 = K_L + K_R. \quad (9.107)$$

Es ist wesentlich, dass das chemische Potential für  $L$  und  $R$  *unterschiedlich* ist. Die Differenz ist gerade die Spannung zwischen den beiden Seiten,

$$\mu_L - \mu_R = eV. \quad (9.108)$$

Damit ist

$$\begin{aligned} \hat{H}_T(t) &= e^{iH_0 t} H_T e^{-iH_0 t} = e^{iK_0 t} \left( e^{it(\mu_L N_L + \mu_R N_R)} H_T e^{-it(\mu_L N_L + \mu_R N_R)} \right) e^{-iK_0 t} \\ &= e^{iK_0 t} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \left( \underbrace{T_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} e^{it(\mu_R - \mu_L)}}_{=e^{-ieVt}} c_{R\mathbf{k}}^\dagger c_{L\mathbf{k}'} + T_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}^* \underbrace{e^{it(\mu_L - \mu_R)}}_{=e^{ieVt}} c_{L\mathbf{k}'}^\dagger c_{R\mathbf{k}} \right) e^{-iK_0 t}. \end{aligned} \quad (9.109)$$

Ähnlich behandelt man  $\hat{N}_L(t)$ . Zu beachten ist jeweils, dass  $N_{L,R}$  und  $H_T$  nicht vertauschen. Aus den Ergebnissen folgt

$$\begin{aligned} I(t) &= +e \int_{-\infty}^t dt' \left\langle \left[ \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \left\{ T_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} e^{-ieVt'} c_{R\mathbf{k}}^\dagger(t') c_{L\mathbf{k}'}(t') - T_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}^* e^{ieVt'} c_{L\mathbf{k}'}^\dagger(t') c_{R\mathbf{k}}(t') \right\}, \right. \right. \\ &\quad \left. \left. \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \left\{ T_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} e^{-ieVt'} c_{R\mathbf{k}}^\dagger(t') c_{L\mathbf{k}'}(t') + T_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}^* e^{ieVt'} c_{L\mathbf{k}'}^\dagger(t') c_{R\mathbf{k}}(t') \right\} \right] \right\rangle, \end{aligned} \quad (9.110)$$

wobei die Zeitentwicklung jetzt in einem *neuen* Wechselwirkungsbild bezüglich  $K_0$  statt  $H_0$  gegeben ist, also

$$c_{R\mathbf{k}}(t) = e^{iK_0 t} c_{R\mathbf{k}} e^{-iK_0 t} = e^{iK_R t} c_{R\mathbf{k}} e^{-iK_R t} \quad (9.111)$$

usw.  $I(t)$  können wir auch schreiben als

$$I(t) = e \int_{-\infty}^{\infty} dt' \theta(t-t') (e^{ieV(t'-t)} \langle [A(t), A^\dagger(t')] \rangle - e^{-ieV(t'-t)} \langle [A^\dagger(t), A(t')] \rangle) + e^{-ieV(t'+t)} \langle [A(t), A(t')] \rangle - e^{ieV(t'+t)} \langle [A^\dagger(t), A^\dagger(t')] \rangle \quad (9.112)$$

mit

$$A(t) := \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} T_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} c_{R\mathbf{k}}^\dagger(t) c_{L\mathbf{k}'}(t). \quad (9.113)$$

Der Strom enthält zwei Arten von Beiträgen,  $I(t) = I_S(t) + I_J(t)$  mit

$$I_S = e \int_{-\infty}^{\infty} dt' \theta(t-t') (e^{ieV(t'-t)} \langle [A(t), A^\dagger(t')] \rangle - e^{-ieV(t'-t)} \langle [A^\dagger(t), A(t')] \rangle), \quad (9.114)$$

$$I_J = e \int_{-\infty}^{\infty} dt' \theta(t-t') (e^{-ieV(t'+t)} \langle [A(t), A(t')] \rangle - e^{ieV(t'+t)} \langle [A^\dagger(t), A^\dagger(t')] \rangle). \quad (9.115)$$

Der erste Term  $I_S$  beschreibt Ein-Teilchen-Tunneln, der zweite kohärentes Tunneln von Paaren (*Josephson-Tunneln*).

Wir vernachlässigen zunächst den Term  $I_J$ .  $I \equiv I_S$  enthält *normale* retardierte Green-Funktionen des bosonischen Operators  $A$ , nämlich

$$X_{\text{ret}}(t) = -i\theta(t) \langle [A(t), A^\dagger(0)] \rangle \quad (9.116)$$

oder nach Fourier-Transformation

$$X_{\text{ret}}(-eV) = \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-ieVt} X_{\text{ret}}(t). \quad (9.117)$$

Der zweite Term in  $I_S$  ist einfach das hermitesch Konjugierte des ersten, so dass

$$I = ie [X_{\text{ret}}(-eV) - \underbrace{X_{\text{ret}}^\dagger(-eV)}_{=X_{\text{adv}}(-eV)}] = -2e \text{Im} X_{\text{ret}}(-eV). \quad (9.118)$$

Also ist  $I$  i.W. die Spektralfunktion des Operators  $A$  und unabhängig von der Zeit.

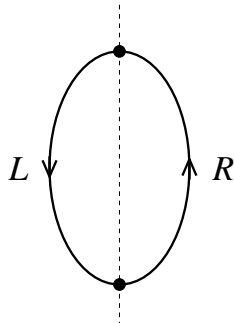
Wir hatten in Anhang M.3 gesehen, wie man die Spektralfunktion im Matsubara-Formalismus berechnet. Die Rechnung hier ist analog. Die entsprechende Matsubara-Green-Funktion ist

$$X(i\omega_n) = - \int_0^\beta d\tau e^{i\omega_n\tau} \langle T_\tau A(\tau) A^\dagger(0) \rangle = - \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'\mathbf{q}\mathbf{q}'} T_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} T_{\mathbf{q}\mathbf{q}'}^* \int_0^\beta d\tau e^{i\omega_n\tau} \langle T_\tau c_{R\mathbf{k}}^\dagger(\tau) c_{L\mathbf{k}'}(\tau) c_{L\mathbf{q}'}^\dagger(0) c_{R\mathbf{q}}(0) \rangle. \quad (9.119)$$

Im ungestörten System beschrieben durch  $K_0$  sind die beiden Seiten  $L$  und  $R$  unabhängig. Daher faktorisiert der Mittelwert in  $X(i\omega_n)$  in zwei Green-Funktionen für  $L$  bzw.  $R$ :

$$X(i\omega_n) = + \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} T_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} T_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}^* \int_0^\beta d\tau e^{i\omega_n\tau} \langle T_\tau c_{R\mathbf{k}}(0) c_{R\mathbf{k}}^\dagger(\tau) \rangle \langle T_\tau c_{L\mathbf{k}'}(\tau) c_{L\mathbf{k}'}^\dagger(0) \rangle = \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} |T_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}|^2 \frac{1}{\beta} \sum_{i\omega'_n} G_R(\mathbf{k}, i\omega'_n - i\omega_n) G_L(\mathbf{k}', i\omega'_n). \quad (9.120)$$

Dieser Ausdruck läßt sich auch diagrammatisch darstellen:





Der Vertex beschreibt das Tunnelmatrixelement  $T$  zwischen  $L$  und  $R$ . Vertexkorrekturen sind nicht enthalten, weil die beiden Seiten nach Voraussetzung unabhängig sind.

Die Matsubara-Summe in (9.120) kann in ein Contour-Integral umgeschrieben werden. Nach einiger Rechnung erhält man

$$I = 2e \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} |T_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}|^2 \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} A_R(\mathbf{k}, \omega) A_L(\mathbf{k}', \omega + eV) [n_F(\omega) - n_F(\omega + eV)]. \quad (9.121)$$

Hier wurde ein Faktor 2 von der Spin-Entartung eingeführt.  $A_{L,R} = -2 \operatorname{Im} G_{L,R}$  sind die elektronischen Spektral-Funktionen.

### Tunneln zwischen Normalleiter und Supraleiter

Wir betrachten das Tunneln zwischen einem Normalleiter und einem Supraleiter (SN-Kontakt). Wir erwarten, dass die Energielücke in solchen Experimenten wesentlich ist. Es sei  $L$  ein Normalleiter und  $R$  ein Supraleiter.

In (9.121) setzen wir die jeweiligen Spektralfunktionen des Normalleiters und des Supraleiters ein,

$$A_L(\mathbf{k}', \omega + eV) = 2\pi \delta(\omega + eV - \xi_{\mathbf{k}'}), \quad (9.122)$$

$$A_R(\mathbf{k}, \omega) = 2\pi [u_{\mathbf{k}}^2 \delta(\omega - E_{\mathbf{k}}) + v_{\mathbf{k}}^2 \delta(\omega + E_{\mathbf{k}})]. \quad (9.123)$$

Damit ergibt sich

$$\begin{aligned} I &= 4\pi e \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} |T_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}|^2 (u_{\mathbf{k}}^2 \delta(eV + E_{\mathbf{k}} - \xi_{\mathbf{k}'}) [n_F(E_{\mathbf{k}}) - n_F(\xi_{\mathbf{k}'})] \\ &\quad + v_{\mathbf{k}}^2 \delta(eV - E_{\mathbf{k}} - \xi_{\mathbf{k}'}) [\underbrace{n_F(-E_{\mathbf{k}})}_{=1-n_F(E_{\mathbf{k}})} - n_F(\xi_{\mathbf{k}'})]). \end{aligned} \quad (9.124)$$

Nun betrachten wir speziell den Grenzfall  $T \rightarrow 0$ . Hier ist zunächst  $\beta E_{\mathbf{k}} \geq \beta \Delta \rightarrow \infty$ . Im Supraleiter treten daher keine Quasiteilchen auf. Weiter machen wir die Näherung,  $T_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}$  unabhängig von  $\mathbf{k}$ ,  $\mathbf{k}'$  zu wählen, soweit die Energie beim Tunneln von  $\mathbf{k}$  nach  $\mathbf{k}'$  erhalten ist. Diese Annahme ist i.A. *nicht* gut begründet; sie sagt aus, dass ein Elektron beim Tunneln jede Information über seinen vorherigen Zustand (bis auf den Spin) verliert. Das Tunneln ist vollständig *inkohärent*. Für einigermaßen saubere Grenzflächen gibt es aber auch einen *kohärenten* Anteil, in dem die Impulskomponenten parallel zur Grenzfläche erhalten sind, und der hier vernachlässigt wird.

Wir gehen wieder von den Summen im  $\mathbf{k}$ -Raum zu Integralen über die Energie über und nehmen eine konstante Zustandsdichte  $N_{L,R}$  an,

$$I = 4\pi e N_L N_R |T|^2 \int_{-\infty}^{\infty} d\xi_{\mathbf{k}} d\xi_{\mathbf{k}'} (v_{\mathbf{k}}^2 [1 - n_F(\xi_{\mathbf{k}'})] \delta(eV - E_{\mathbf{k}} - \xi_{\mathbf{k}'} - u_{\mathbf{k}}^2 n_F(\xi_{\mathbf{k}'}) \delta(eV + E_{\mathbf{k}} - \xi_{\mathbf{k}'})). \quad (9.125)$$

Beachte, dass  $E_{\mathbf{k}}$ ,  $\xi_{\mathbf{k}'}$ ,  $u_{\mathbf{k}}$  und  $v_{\mathbf{k}}$  alle nur von der jeweiligen Energie  $\xi_{\mathbf{k}}$  oder  $\xi_{\mathbf{k}'}$  abhängen, aber nicht vom speziellen Impuls. Wir können den Strom nun ausrechnen (bei Temperatur Null):

$$\begin{aligned} I &= 4\pi e N_L N_R |T|^2 \int_{-\infty}^{\infty} d\xi_{\mathbf{k}} [v_{\mathbf{k}}^2 \theta(eV - E_{\mathbf{k}}) - u_{\mathbf{k}}^2 \theta(-eV - E_{\mathbf{k}})] \\ &= 2\pi e N_L N_R |T|^2 \int_{-\infty}^{\infty} d\xi_{\mathbf{k}} \left[ \left(1 - \frac{\xi_{\mathbf{k}}}{E_{\mathbf{k}}}\right) \theta(eV - E_{\mathbf{k}}) - \left(1 + \frac{\xi_{\mathbf{k}}}{E_{\mathbf{k}}}\right) \theta(-eV - E_{\mathbf{k}}) \right] \\ &= 4\pi e N_L N_R |T|^2 \int_0^{\infty} d\xi_{\mathbf{k}} [\theta(eV - E_{\mathbf{k}}) - \theta(-eV - E_{\mathbf{k}})]. \end{aligned} \quad (9.126)$$

Im letzten Schritt haben wir ausgenutzt, dass Integrale über *ungerade* Funktionen von  $\xi_{\mathbf{k}}$  verschwinden (beachte, dass  $E_{\mathbf{k}} = \sqrt{\xi_{\mathbf{k}}^2 + \Delta^2}$  eine gerade Funktion von  $\xi_{\mathbf{k}}$  ist).

Nun substituieren wir  $E = \sqrt{\xi_{\mathbf{k}}^2 + \Delta^2}$  für  $\xi_{\mathbf{k}}$ :

$$\begin{aligned} I &= 4\pi e N_L N_R |T|^2 \int_{\Delta}^{\infty} dE \frac{d\xi}{dE} [\theta(eV - E) - \theta(-eV - E)] \\ &= 4\pi e N_L N_R |T|^2 \int_{\Delta}^{\infty} dE \frac{E}{\sqrt{E^2 - \Delta^2}} [\theta(eV - E) - \theta(-eV - E)]. \end{aligned} \quad (9.127)$$

Der Faktor  $N_R d\xi/dE \equiv \rho(E)$  ist natürlich gerade die Quasiteilchen-Zustandsdichte (9.83). Für  $|eV| < \Delta$  ist der Integrand immer Null und daher  $I = 0$ .

Für  $eV > \Delta$  ist

$$\begin{aligned} I &= 4\pi e N_L N_R |T|^2 \int_{\Delta}^{eV} dE \frac{E}{\sqrt{E^2 - \Delta^2}} \\ &= 4\pi e N_L N_R |T|^2 \sqrt{E^2 - \Delta^2} \Big|_{\Delta}^{eV} = 4\pi e N_L N_R |T|^2 \sqrt{(eV)^2 - \Delta^2}. \end{aligned} \quad (9.128)$$

Der Fall  $eV < -\Delta$  ergibt sich ebenso. Zusammengefaßt ist

$$I = \underbrace{4\pi e N_L N_R |T|^2}_{=\sigma_0/e} \begin{cases} -\sqrt{(eV)^2 - \Delta^2} & \text{für } eV < -\Delta \\ 0 & \text{für } -\Delta < eV < \Delta \\ \sqrt{(eV)^2 - \Delta^2} & \text{für } eV > \Delta. \end{cases} \quad (9.129)$$

Für einen Normalleiter–Normalleiter- (NN-) Kontakt erhalten wir hieraus einfach als Spezialfall mit  $\Delta = 0$ :

$$I = 4\pi e N_L N_R |T|^2 eV = \sigma_0 V. \quad (9.130)$$

Also ergibt sich das Ohmsche Gesetz  $I \sim V$ , wie erwartet.

Eine experimentell wichtige Größe ist die *differentielle Leitfähigkeit*

$$\frac{dI}{dV} = \sigma_0 \theta(|eV| - \Delta) \frac{|eV|}{\sqrt{(eV)^2 - \Delta^2}}. \quad (9.131)$$

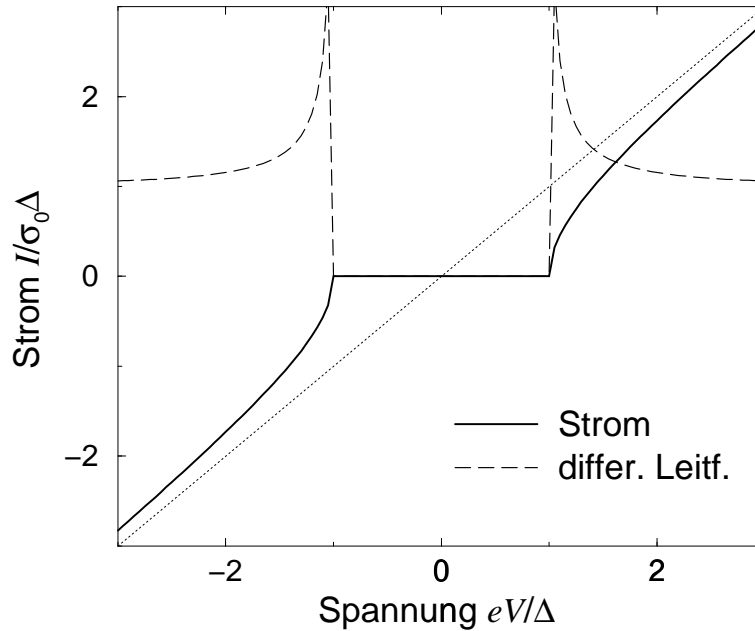
Im NN-Fall ist natürlich

$$\frac{dI}{dV} = \sigma_0. \quad (9.132)$$

Hieraus folgt

$$\frac{(dI/dV)_{SN}}{(dI/dV)_{NN}} = \theta(|eV| - \Delta) \frac{|eV|}{\sqrt{(eV)^2 - \Delta^2}} = \frac{\rho(|eV|)}{N_R}. \quad (9.133)$$

Das meßbare Verhältnis der differentiellen Leitfähigkeiten von SN- und NN-Kontakt ist also i.W. die Quasiteilchen-Zustandsdichte des Supraleiters! Hiermit kann man direkt diese Zustandsdichte und insbesondere die Energielücke messen, was zuerst von Giaever durchgeführt wurde.



Strom-Spannungs-Charakteristik  $I(V)$  und differentielle Leitfähigkeit nach der BCS-Theorie.

## Tunneln zwischen zwei Supraleitern

Zur Beschreibung des Tunneln *einzelner Elektronen* zwischen zwei Supraleitern kann man wieder von (9.121) ausgehen. Jetzt setzt man für beide Materialien die Spektralfunktion eines Supraleiters ein. Natürlich kann man zwei verschiedene Supraleiter betrachten, aber wir beschränken uns hier auf dasselbe Material für  $L$  und  $R$ . Die Rechnung ist analog zum SN-Kontakt, nur treten kompliziertere Integrale auf (vgl. Mahan).

Das Ergebnis für den Ein-Teilchen-Anteil des Stroms ist für  $eV \geq 0$

$$I_S = \frac{\sigma_0}{e} \theta(eV - 2\Delta) \left( \frac{(eV)^2}{eV + 2\Delta} K(\alpha) - (eV + 2\Delta) [K(\alpha) - E(\alpha)] \right) \quad (9.134)$$

mit

$$\alpha := \frac{eV - 2\Delta}{eV + 2\Delta} \quad (9.135)$$

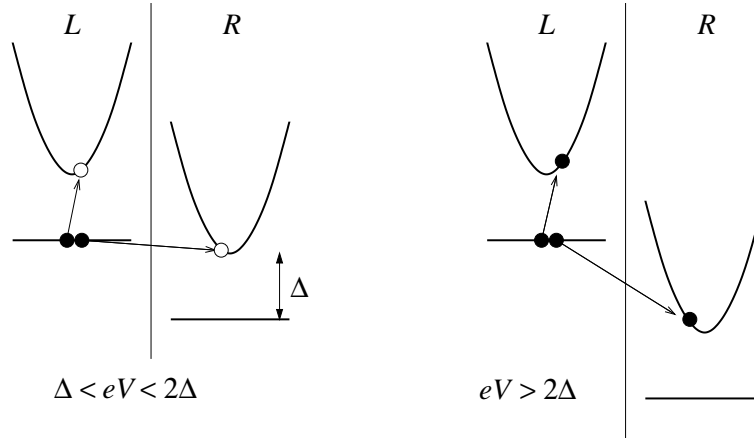
und den *vollständigen elliptischen Integralen*

$$K(\alpha) = \int_0^{\pi/2} \frac{dx}{\sqrt{1 - \alpha \sin^2 x}}, \quad (9.136)$$

$$E(\alpha) = \int_0^{\pi/2} dx \sqrt{1 - \alpha \sin^2 x}. \quad (9.137)$$

$I_S(V)$  ist natürlich wieder eine ungerade Funktion.

Für  $eV < 2\Delta$  ist offenbar  $I_S = 0$ . Das kann man verstehen:



Für  $eV < \Delta$  gibt es gar keine freien Endzustände, also ist offensichtlich  $I_S = 0$ . Für  $\Delta < eV < 2\Delta$  (links) könnte ein Cooper-Paar aufbrechen und ein einzelnes Elektron tunneln. Jedoch kann das übrigbleibende ungepaarte Elektron nicht im Kondensat bleiben, sondern muß ein Quasiteilchen im linken Supraleiter bilden, was mindestens eine Energie  $\Delta$  kostet. Für  $eV < 2\Delta$  kann das tunnelnde Quasiteilchen aber nur eine Energie kleiner als  $\Delta$  gewinnen, so dass nicht genug Energie für das zurückbleibende zur Verfügung steht. Daher ist Tunneln einzelner Elektronen unter Energieerhaltung nicht möglich. Ist dagegen  $eV > 2\Delta$  (rechts), so kann das tunnelnde Quasiteilchen genug Energie gewinnen, um das zweite anzuregen.

Für  $eV = 2\Delta^+$  kann man  $I_S$  analytisch bestimmen: Es ist  $\alpha = 0$  und nach Definition  $K(0) = E(0) = \pi/2$  und daher

$$I_S(2\Delta^+) = \frac{\pi}{2} \frac{\sigma_0 \Delta}{e} = \frac{\pi}{4} \sigma_0 V. \quad (9.138)$$

Der Strom hat bei  $2\Delta$  also einen *Sprung*, im Unterschied zum stetigen Verlauf im SN-Fall.

Dieser Wert liegt geringfügig *unter* dem Wert des entsprechenden NN-Kontaktes,  $\sigma_0 V$ . Bei endlichen Temperaturen ist der Sprung etwas ausgeschmirt.

### 9.3.6 Josephson-Effekt

Neben dem Ein-Elektronen-Strom  $I_S$  ist für Supraleiter-Supraleiter-Kontakte auch der *Josephson-Strom*  $I_J$  wichtig. Wie in (9.115) definiert, ist

$$I_J(t) = e \int_{-\infty}^{\infty} dt' \theta(t - t') (e^{-ieV(t+t')} \langle [A(t), A(t')] \rangle - e^{ieV(t+t')} \langle [A^\dagger(t), A^\dagger(t')] \rangle)$$

$$= e \left( e^{-2ieVt} \int_{-\infty}^{\infty} dt' \theta(t-t') e^{ieV(t-t')} \langle [A(t), A(t')] \rangle + \text{h.c.} \right). \quad (9.139)$$

Wenn wir statt über  $t'$  über  $t-t'$  integrieren, sehen wir, dass das Integral gar nicht von  $t$  abhängt, wie oben bei  $I_S$  auch. In  $I_J$  tritt jedoch noch eine explizite Zeitabhängigkeit  $e^{-2ieVt}$  auf. Dieser Faktor ist das wesentlich Neue am Josephson-Strom.

Die praktische Berechnung von  $I_J$  verläuft sehr ähnlich zu der von  $I_S$  und wir stellen sie nur stichwortartig dar. Wir führen eine neue retardierte Green-Funktion

$$\Phi_{\text{ret}}(t) = -i\theta(t) \langle [A(t), A(0)] \rangle, \quad (9.140)$$

$$\Phi_{\text{ret}}(eV) = \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{ieVt} \Phi_{\text{ret}}(t) \quad (9.141)$$

ein. Der Josephson-Strom ist nun

$$\begin{aligned} I_J(t) &= -ie \left[ e^{-2ieVt} \Phi_{\text{ret}}(eV) - e^{+2ieVt} \Phi_{\text{ret}}^\dagger(eV) \right] \\ &= 2e \text{Im} e^{-2ieVt} \Phi_{\text{ret}}(eV). \end{aligned} \quad (9.142)$$

Wir erhalten *nicht* einfach eine Spektralfunktion, sondern den Imaginärteil einer retardierten Green-Funktion *multipliziert mit einem oszillierenden Phasenfaktor*. Die Berechnung von  $\Phi_{\text{ret}}$  erfolgt analog zu  $X_{\text{ret}}$  über die Matsubara-Green-Funktion  $\Phi(i\omega_n)$ . Der auftretende Mittelwert von vier fermionischen Operatoren zerfällt in zwei Green-Funktionen für  $L$  und  $R$ ,

$$\Phi(i\omega_n) = 2 \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} T_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} T_{-\mathbf{k}, -\mathbf{k}'} \frac{1}{\beta} \sum_{i\omega'_n} F_R^\dagger(\mathbf{k}, i\omega'_n) F_L(\mathbf{k}', i\omega'_n - i\omega_n), \quad (9.143)$$

nur sind es jetzt *anomale* Green-Funktionen. Hiermit ist klar, wieso ein Josephson-Strom nur zwischen *zwei Supraleitern* auftritt. Weiter sehen wir, dass nun die zwei Elektronen eines Cooper-Paares *zugleich* von  $L$  nach  $R$  (oder umgekehrt) tunneln.

Für  $F$  setzt man nun das BCS-Resultat ein, setzt die Temperatur  $T = 0$  und nimmt  $T_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}$  konstant an. Da jedoch das Tunnelmatrixelement nicht reell sein muß, schreiben wir für das Produkt  $T_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} T_{-\mathbf{k}, -\mathbf{k}'} \cong |T|^2 e^{i\phi}$  mit einer konstanten Phase  $\phi$ . Die auftretenden Integrale über die Energien lassen sich ausführen und man erhält

$$\Phi_{\text{ret}}(eV) = \frac{1}{2e} e^{i\phi} I_J^0(eV) \quad \text{mit} \quad (9.144)$$

$$I_J^0(eV) = \frac{\sigma_0 \Delta}{e} K(eV/2\Delta). \quad (9.145)$$

$K(\alpha)$  ist wieder ein vollständiges elliptisches Integral. Hier ist  $I_J^0(eV)$  reell für  $|eV| < 2\Delta$ . Wir wollen nur diesen Fall betrachten. Nach (9.142) ist damit

$$I_J(t) = I_J^0(eV) \sin(\omega_J t + \phi) \quad (9.146)$$

mit der Frequenz (wobei wir einen Faktor  $1/\hbar$  wieder explizit machen)

$$\omega_J = \frac{2eV}{\hbar}. \quad (9.147)$$

Wir erhalten folgendes wichtiges Resultat: Für nicht zu große *Gleichspannung*  $V$  fließt durch einen Kontakt zwischen zwei Supraleitern (*Josephson-Kontakt*) ein *Wechselstrom*. Dessen *Frequenz* ist proportional zur Spannung. Dies ist der *Wechselstrom-Josephson-Effekt*.

Die Proportionalitätskonstante zwischen  $\omega_J$  und  $V$  enthält nur die *Naturkonstanten*  $e/\hbar$ . Der Josephson-Effekt ist eine wichtige Methode, dieses Verhältnis zu messen.

Bei verschwindender Spannung ist

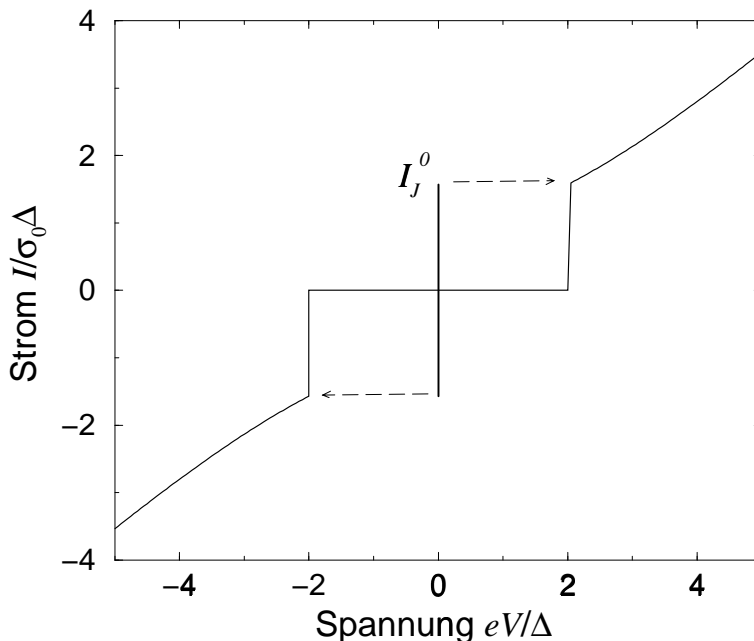
$$I_J(t) = I_J^0(0) \sin \phi \quad (9.148)$$

mit

$$I_J^0(0) = \frac{\pi}{2} \frac{\sigma_0 \Delta}{e} = I_S(2\Delta^+). \quad (9.149)$$

Man kann zeigen, dass  $\phi$  i.W. die Phasendifferenz zwischen den BCS-Wellenfunktionen  $|\Psi_{L,R}\rangle$  auf den beiden Seiten des Kontaktes ist.

Experimentell regelt man bei Messungen des Josephson-Effektes üblicherweise den Strom und mißt die Spannung. Das wichtige Resultat hier ist, dass ohne Spannungsabfall ein elektrischer (Josephson-) Strom fließen kann. Natürlich ist auch ein Josephson-Strom mit endlichem Spannungsabfall möglich, neben dem Ein-Teilchen-Strom, der immer zu einem Spannungsabfall führt. Diese verschiedenen Kanäle sind jedoch *parallel geschaltet*, so dass keine Spannung abfällt, falls der gesamte Strom vom  $V = 0$  Josephson-Strom getragen werden kann.



Für kleine Ströme  $I < I_J^0$  fließt also ein verlustfreier Josephson-Strom. Die Phasendifferenz stellt sich gemäß (9.148) ein. Erreicht der Strom den *kritischen Josephson-Strom*  $I_J^0$ , so ist kein Josephson-Strom mehr möglich.<sup>6</sup> Die *einzig*e Lösung mit einem solchen Strom  $I$  im  $I$ - $V$ -Diagramm ist ein Ein-Teilchen-Strom bei einer Spannung  $eV = 2\Delta$ , vgl. (9.138).

Bemerkung: Sehr interessante Physik ergibt sich auch, wenn man zusätzlich ein statisches Magnetfeld an einem Josephson-Kontakt anlegt.

Aus der BCS-Theorie lassen sich Voraussagen für viele weitere Experimente ableiten, z.B. Ultraschallabsorption, Kernspinresonanz, dynamische Leitfähigkeit und Meißner-Effekt. Die letzten beiden Effekte, die die Antwort auf ein elektromagnetisches Feld beinhalten, erfordern eine relativ aufwendige Diskussion der Eichinvarianz, für die hier nicht genug Zeit ist. Vgl. das Buch von Schrieffer. Es ist aber einleuchtend, dass der BCS-Grundzustand stabil gegenüber kleinen Störungen ist, da alle Anregungen eine Energielücke aufweisen.<sup>7</sup> Wenn man also einen Strom aus Cooper-Paaren erzeugt hat, ist plausibel, dass er durch Streuung an Phononen oder Störstellen nicht zerstört werden kann, solange die beteiligten Energien kleiner als  $\approx 2\Delta$  sind.

<sup>6</sup>Dies ist eine idealisierte Darstellung; in realen Kontakten kann der maximale Strom  $I_J^0$  oft nicht erreicht werden.

<sup>7</sup>Für Anregungen der Phase der komplexen Energielücke  $\Delta$  haben wir dies nicht gezeigt. Man findet, dass Phasenfluktuationen ebenfalls eine Energielücke aufweisen, in diesem Fall die *Plasma-Frequenz*. Die physikalische Ursache ist, dass Phasenänderungen mit einem Magnetfeld verbunden sind, das der Supraleiter jedoch verdrängt (Meißner-Effekt). Formal beruht der Effekt auf dem *Anderson-Higgs-Mechanismus*, der ähnlich auch in der Theorie der elektroschwachen Wechselwirkung auftritt.

# Kapitel 10

## Magnetismus

Als letztes Kapitel wollen wir einige grundlegende magnetische Effekte betrachten, die in Festkörpern auftreten. In diesem auch technologisch sehr wichtigen Bereich ist noch längst nicht alles verstanden. Wir beginnen mit einer Diskussion der Ursachen des magnetischen Verhaltens *einzelner Atome* oder *Ionen*. Entsprechende Effekte existieren auch in einzelnen *Molekülen*. In Festkörpern, in denen die Atome (Ionen, Moleküle) nur schwach wechselwirken, ergeben sich hiermit praktisch schon die magnetischen Eigenschaften des gesamten Kristalls.

### 10.1 Atomarer Magnetismus

In einem Magnetfeld ändert sich der Hamilton-Operator des Elektrons  $i$  in zweierlei Hinsicht:

- der kinetische Impuls ist nun

$$\mathbf{p}_i \rightarrow \mathbf{p}_i + \frac{e}{c} \mathbf{A}(\mathbf{r}_i) \quad (10.1)$$

mit dem Vektorpotential  $\mathbf{A}$

- es tritt ein Zeeman-Term mit dem Spin  $\mathbf{S}_i$  des Elektrons auf,

$$H_Z = g_0 \mu_B \mathbf{H}(\mathbf{r}_i) \cdot \mathbf{S}_i \quad (10.2)$$

( $g_0 \approx 2.0023$  ist der  $g$ -Faktor des Elektronenspins,  $\mu_B = e\hbar/2mc$  ist das Bohrsche Magneton und  $\mathbf{H}$  ist das magnetische Feld).

Insgesamt lautet der Hamiltonian eines Atoms oder Ions

$$H = \frac{1}{2m} \sum_i \left[ \mathbf{p}_i + \frac{e}{c} \mathbf{A}(\mathbf{r}_i) \right]^2 + g_0 \mu_B \sum_i \mathbf{H}(\mathbf{r}_i) \cdot \mathbf{S}_i + V(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N), \quad (10.3)$$

wobei  $V$  alle Wechselwirkungen der Elektronen untereinander und mit dem Kern enthält.

Wir betrachten nun ein *homogenes* Magnetfeld  $\mathbf{H}$ . Dann können wir eine Eichung wählen mit

$$\mathbf{A} = -\frac{1}{2} \mathbf{r} \times \mathbf{H}. \quad (10.4)$$

Die kinetische Energie hat nun die Form

$$\begin{aligned} H_{\text{kin}} &= \frac{1}{2m} \sum_i \left[ \mathbf{p}_i + \frac{e}{c} \mathbf{A}(\mathbf{r}_i) \right]^2 \\ &= \frac{1}{2m} \sum_i \left[ \mathbf{p}_i - \frac{e}{2c} \mathbf{r}_i \times \mathbf{H} \right]^2 \\ &= \frac{1}{2m} \sum_i p_i^2 - \frac{e}{4mc} \sum_i (\mathbf{p}_i \cdot \mathbf{r}_i \times \mathbf{H} + \mathbf{r}_i \times \mathbf{H} \cdot \mathbf{p}_i) + \frac{e^2}{8mc^2} \sum_i (\mathbf{r}_i \times \mathbf{H}) \cdot (\mathbf{r}_i \times \mathbf{H}) \end{aligned} \quad (10.5)$$

Nun ist  $\mathbf{p}_i = -i\hbar \nabla_i$ , so dass  $\mathbf{p}_i$  i.A. nicht mit dem Vektorpotential  $\mathbf{A}$  vertauscht. Wir haben aber eine Eichung (10.4) gewählt, in der

$$\nabla \cdot \mathbf{A} \sim \nabla \cdot \mathbf{r} \times \mathbf{H} = \mathbf{H} \cdot \nabla \times \mathbf{r} - \mathbf{r} \cdot \nabla \times \mathbf{H} = 0 \quad (10.6)$$

gilt. Daher ist

$$\begin{aligned}
H_{\text{kin}} &= \frac{1}{2m} \sum_i p_i^2 - \frac{e}{2mc} \sum_i \mathbf{r}_i \times \mathbf{H} \cdot \mathbf{p}_i + \frac{e^2}{8mc^2} \sum_i (\mathbf{r}_i \times \mathbf{H}) \cdot (\mathbf{r}_i \times \mathbf{H}) \\
&= \frac{1}{2m} \sum_i p_i^2 + \frac{e}{2mc} \mathbf{H} \cdot \sum_i \mathbf{r}_i \times \mathbf{p}_i + \frac{e^2}{8mc^2} \left[ H^2 \sum_i r_i^2 - \sum_i (\mathbf{H} \cdot \mathbf{r}_i)^2 \right] \\
&= \frac{1}{2m} \sum_i p_i^2 + \mu_B \mathbf{H} \cdot \mathbf{L} + \frac{e^2}{8mc^2} H^2 \sum_i (x_i^2 + y_i^2)
\end{aligned} \tag{10.7}$$

wenn das Feld  $\mathbf{H}$  in  $z$ -Richtung anliegt. Wir haben den *Bahndrehimpuls-Operator* sämtlicher Elektronen

$$\hbar \mathbf{L} = \sum_i \mathbf{r}_i \times \mathbf{p}_i \tag{10.8}$$

eingeführt. Den  $\mathbf{L}$ -Term können wir mit dem Zeeman-Term verbinden und erhalten schließlich

$$H = \frac{1}{2m} \sum_i p_i^2 + \mu_B \mathbf{H} \cdot (\mathbf{L} + g_0 \mathbf{S}) + \frac{e^2}{8mc^2} H^2 \sum_i (x_i^2 + y_i^2) + V. \tag{10.9}$$

Solange das Magnetfeld nicht extrem stark ist, können wir die Energieänderung aufgrund des Feldes mit Störungstheorie in  $\mathbf{H}$  berechnen. Da wir u.a. die Suszeptibilität bestimmen wollen, also eine zweite Ableitung der Energie (zumindest für  $T = 0$ ), sollten wir Störungstheorie mindestens in zweiter Ordnung benutzen.

Seien  $|n\rangle$  die Eigenzustände und  $E_n$  die zugehörigen Eigenenergien des ungestörten Atoms oder Ions. Dann liefert Störungstheorie zweiter Ordnung gestörte Energieniveaus

$$E_n + \Delta E_n \tag{10.10}$$

mit

$$\begin{aligned}
\Delta E_n &= \langle n | \Delta H | n \rangle + \sum_{n' \neq n} \frac{|\langle n | \Delta H | n' \rangle|^2}{E_n - E_{n'}} \\
&= \mu_B \mathbf{H} \cdot \langle n | \mathbf{L} + g_0 \mathbf{S} | n \rangle + \sum_{n' \neq n} \frac{|\langle n | \mu_B \mathbf{H} \cdot (\mathbf{L} + g_0 \mathbf{S}) | n' \rangle|^2}{E_n - E_{n'}} \\
&\quad + \frac{e^2}{8mc^2} H^2 \langle n | \sum_i (x_i^2 + y_i^2) | n \rangle.
\end{aligned} \tag{10.11}$$

Hier haben wir die Entartung der Niveaus vernachlässigt, die sich einfach wieder einführen läßt.

### 10.1.1 Larmor-Diamagnetismus

Zunächst betrachten wir einen Festkörper bestehend aus Ionen (Atomen) mit ausschließlich gefüllten Elektronenschalen, d.h. in einer Edelgaskonfiguration. In diesem Fall ist der Spin  $\mathbf{S} = 0$ , da alle Orbitale von  $\uparrow\downarrow$ -Paaren besetzt sind und der Bahndrehimpuls ist ebenfalls  $\mathbf{L} = 0$ , da alle  $p$ ,  $d$  und  $f$  Orbitale zu derselben Hauptquantenzahl entweder ganz leer und ganz gefüllt sind. Somit bleibt als Energie-Verschiebung nur

$$\Delta E_n = \frac{e^2}{8mc^2} H^2 \langle n | \sum_i (x_i^2 + y_i^2) | n \rangle, \tag{10.12}$$

insbesondere im Grundzustand

$$\Delta E_0 = \frac{e^2}{8mc^2} H^2 \langle 0 | \sum_i (x_i^2 + y_i^2) | 0 \rangle. \tag{10.13}$$

$|0\rangle$  ist der Grundzustand des komplizierten Mehr-Teilchen-Hamiltonians des Ions (Atoms) ohne äußeres Magnetfeld! Wegen sphärischer Symmetrie von  $|0\rangle$  für gefüllte Schalen folgt

$$\langle 0 | \sum_i x_i^2 | 0 \rangle = \langle 0 | \sum_i y_i^2 | 0 \rangle = \langle 0 | \sum_i z_i^2 | 0 \rangle = \frac{1}{3} \langle 0 | \sum_i r_i^2 | 0 \rangle \tag{10.14}$$

und damit

$$\Delta E_0 = \frac{e^2}{12mc^2} H^2 \langle 0 | \sum_i r_i^2 | 0 \rangle. \quad (10.15)$$

Die Suszeptibilität  $\chi$  im Grundzustand hängt natürlich nur von der Störung  $\Delta E_0$  ab. Das Ergebnis ist vernünftig außer bei sehr hohen Temperaturen, bei denen angeregte Zustände beitragen. Die Suszeptibilität ist

$$\chi = -\frac{N}{V} \frac{\partial^2 \Delta E_0}{\partial H^2} = -\frac{e^2}{6mc^2} \frac{N}{V} \langle 0 | \sum_i r_i^2 | 0 \rangle. \quad (10.16)$$

$\chi$  ist offenbar *negativ*, d.h. die Magnetisierung  $\mathbf{M} = \chi \mathbf{H}$  ist dem Feld entgegengerichtet. Das Material ist *diamagnetisch*; es hat das Bestreben, das Magnetfeld *hinauszudrängen*.

Diese Form des Diamagnetismus ist nach *Larmor* benannt. Der Effekt ist *viel schwächer* als der ideale Diamagnetismus von Supraleitern. Im Larmor-Fall ist  $\chi \approx -10^{-5}$ , während beim Meißner-Effekt  $\chi = -1/4\pi$  ist.

Larmor-Diamagnetismus tritt auf in

- festen Edelgasen
- einfachen Ionenkristallen, wie den Alkalihalogeniden

### 10.1.2 Paramagnetismus einzelner Ionen

Wir betrachten nun Ionen (Atome) mit *teilweise* gefüllten Schalen. Dieser Fall tritt z.B. bei Übergangsmetallen und Seltenen Erden mit ihren teilweise gefüllten *d*- bzw. *f*-Schalen auf. Spin und Bahndrehimpuls ergeben sich nun aus den *Hundschen Regeln*, die aussagen, in welcher Reihenfolge die Orbitale aufgefüllt werden. Der physikalische Ursprung dieser Regeln ist natürlich die Wechselwirkung zwischen den Elektronen.

Spin und Bahndrehimpuls addieren sich vektoriell zum Gesamtdrehimpuls (-operator)

$$\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}. \quad (10.17)$$

Zuerst untersuchen wir den Fall  $\langle 0 | \mathbf{J} | 0 \rangle = 0$ , der auftritt, wenn der teilweise gefüllten Schale genau ein Elektron zur halben Füllung fehlt. D.h. für 2 Elektronen in einer *p*-Schale, 4 in *d* oder 6 in *f*, vgl. Vorlesung über Atomphysik.

In diesem Fall ist

$$J_x | 0 \rangle = J_y | 0 \rangle = J_z | 0 \rangle = 0. \quad (10.18)$$

In  $\Delta E_0$  tritt jedoch nicht  $\mathbf{L} + \mathbf{S}$  auf, sondern  $\mathbf{L} + g_0 \mathbf{S}$ .

Der Grundzustand ist ein Eigenzustand zu den Drehimpulsquadraten  $J^2$ ,  $L^2$ ,  $S^2$  und der *z*-Komponente  $J_z$ . Wir schreiben  $| 0 \rangle = | JLSJ_z \rangle$ . Bezüglich  $J_z$  ist der Grundzustand ohne äußeres Feld entartet. Nun stellt das *Wigner-Eckart-Theorem*, das wir hier nicht beweisen, eine Verbindung zwischen den Matrixelementen von  $\mathbf{L} + g_0 \mathbf{S}$  und von  $\mathbf{J}$  her:

$$\langle JLSJ_z | \mathbf{L} + g_0 \mathbf{S} | JLSJ'_z \rangle = g(J, L, S) \langle JLSJ_z | \mathbf{J} | JLSJ'_z \rangle. \quad (10.19)$$

Den Proportionalitätsfaktor  $g(J, L, S)$  kann man angeben, was wir hier jedoch nicht brauchen.

Für unseren Fall  $\mathbf{J} | 0 \rangle = 0$  folgt offenbar

$$\mathbf{L} + g_0 \mathbf{S} | 0 \rangle = 0 \quad (10.20)$$

und daher bleiben in der Energieverschiebung nur die quadratischen Terme

$$\Delta E_0 = \frac{e^2}{8mc^2} H^2 \langle 0 | \sum_i (x_i^2 + y_i^2) | 0 \rangle - \sum_n \frac{|\langle 0 | \mu_B \mathbf{H} \cdot (\mathbf{L} + g_0 \mathbf{S}) | n \rangle|^2}{E_n - E_0} \quad (10.21)$$

übrig. Die Suszeptibilität ist daher

$$\chi = -\frac{N}{V} \left[ \frac{e^2}{4mc^2} \langle 0 | \sum_i (x_i^2 + y_i^2) | 0 \rangle - 2\mu_B^2 \sum_n \frac{|\langle 0 | L_z + g_0 S_z | n \rangle|^2}{E_n - E_0} \right], \quad (10.22)$$

wo wir wieder angenommen haben, dass  $\mathbf{H}$  parallel zur *z*-Achse ist. Der erste Term beschreibt wieder den Larmor-Diamagnetismus. Der zweite Term hat ein *positives* Vorzeichen, beschreibt also *Paramagnetismus*. Diesen Effekt nennt man *Van Vleck-Paramagnetismus*.



Wenn nun  $\mathbf{J}|0\rangle \neq 0$  ist, also im Normalfall für teilweise gefüllte Schalen, so trägt auch der *lineare* Term in (10.11) bei. Dieser Term ist dann üblicherweise viel größer als die beiden Terme quadratischer Ordnung.

Wir vernachlässigen daher die höheren Terme und haben dann

$$\Delta E_0 = \mu_B \mathbf{H} \cdot \langle 0 | \mathbf{L} + g_0 \mathbf{S} | 0 \rangle. \quad (10.23)$$

Tatsächlich gibt es nicht nur einen Grundzustand, sondern er ist in Abwesenheit eines äußeren Feldes  $(2J+1)$ -fach entartet. Die  $z$ -Komponente  $J_z$  des Gesamtdrehimpulses kann nämlich die  $2J+1$  Werte  $-J, \dots, J$  annehmen.

Der Unterraum der Grundzustände wird also von den Zuständen  $|JLSJ_z\rangle$  aufgespannt. Wir müssen nun den Operator  $\mathbf{L} + g_0 \mathbf{S}$ , der in  $\Delta E_0$  vorkommt, in diesem Unterraum diagonalisieren.

Nach dem *Wigner-Eckart-Theorem* sind die Matrixelemente

$$\langle JLSJ_z | \mathbf{L} + g_0 \mathbf{S} | JLSJ'_z \rangle = g(J, L, S) \langle JLSJ_z | \mathbf{J} | JLSJ'_z \rangle. \quad (10.24)$$

Mit dem Feld  $\mathbf{H}$  in  $z$ -Richtung benötigen wir

$$\langle JLSJ_z | L_z + g_0 S_z | JLSJ'_z \rangle = g(J, L, S) \langle JLSJ_z | J_z | JLSJ'_z \rangle = g(J, L, S) J_z \delta_{J_z J'_z}. \quad (10.25)$$

Wir sehen, dass die Zustände  $|JLSJ_z\rangle$  den Störoperator in  $\Delta E_0$  bereits diagonalisieren. Damit ist die Energieverschiebung des Zustands  $|JLSJ_z\rangle$

$$\Delta E_{JLSJ_z} = g(J, L, S) \mu_B H J_z. \quad (10.26)$$

Wegen (10.24) können wir den Stör-Hamiltonian auch allgemeiner schreiben als

$$H' = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{H} \quad (10.27)$$

mit dem *Operator* des magnetischen Moments

$$\boldsymbol{\mu} = -g(J, L, S) \mu_B \mathbf{J}. \quad (10.28)$$

Als nächstes wollen wir die Suszeptibilität bestimmen.

Für hinreichend tiefe Temperaturen ist nur das  $(2J+1)$ -fach aufgespaltene Grundzustands-*Multipllett* nennenswert thermisch besetzt. Dann ist die Zustandssumme

$$Z = e^{-\beta F} = \sum_{J_z=-J}^J e^{-\beta \gamma H J_z} \quad (10.29)$$

mit  $\gamma = g(J, L, S) \mu_B$ .  $F$  ist die freie Energie. Es folgt

$$Z = \frac{e^{\beta \gamma H (J+1/2)} - e^{-\beta \gamma H (J-1/2)}}{e^{\beta \gamma H/2} - e^{-\beta \gamma H/2}}. \quad (10.30)$$

Mit etwas Algebra erhält man die Magnetisierung

$$M = -\frac{N}{V} \frac{\partial F}{\partial H} = \frac{N}{V} \gamma J B_J(\beta \gamma J H) \quad (10.31)$$

mit der *Brillouin-Funktion*

$$B_J(x) := \frac{2J+1}{2J} \coth\left(\frac{2J+1}{2J}x\right) - \frac{1}{2J} \coth\frac{x}{2J}. \quad (10.32)$$

Für  $T \rightarrow 0$  geht  $B_J(\beta \gamma J H) \rightarrow 1$  und  $M \rightarrow N/V \gamma J$  nimmt den maximalen Wert an. Alle Spins sind vollständig polarisiert oder *gesättigt*. Dieser Fall tritt jedoch nur für  $T \ll \gamma H/k_B \sim 1$  K auf.

Für  $k_B T \gg \gamma H$  wird dagegen

$$B_J(x) \cong \frac{J+1}{3J} x + \mathcal{O}(x^2) \quad (10.33)$$

und damit

$$M = \frac{N}{V} \beta \gamma^2 \frac{J(J+1)}{3} H. \quad (10.34)$$

Die Suszeptibilität ist daher

$$\chi = \frac{N}{V} \frac{\gamma^2}{k_B T} \frac{J(J+1)}{3} \quad \text{für } k_B T \gg \gamma H. \quad (10.35)$$

Diese Proportionalität  $\chi \sim T^{-1}$  ist das bekannte *Curie-Gesetz*.

Der quantitative Vergleich mit dem Experiment ergibt folgendes:

- für die meisten Seltenen-Erd-Ionen findet man gute Übereinstimmung,
- für viele Übergangsmetall-Ionen jedoch nicht ( $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{4+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ , ...).
- Die Übereinstimmung für die Übergangsmetalle wird besser, wenn man annimmt, dass  $\langle \mathbf{L} \rangle = 0$  und daher  $\langle \mathbf{J} \rangle = \langle \mathbf{S} \rangle$ . Dieses Phänomen nennt man *quenching* des Bahndrehimpulses, es beruht auf der Aufhebung der Entartung bzgl.  $\mathbf{L}$  durch das lokale elektrische Feld der anderen Atome (*Kristallfeld*). Der Grundzustand hat  $\langle \mathbf{L} \rangle$ , da er aus Zuständen mit  $L_z = \pm m$  mit gleichen Amplituden zusammengesetzt ist.

### 10.1.3 Pauli-Paramagnetismus und Landau-Diamagnetismus in Metallen

Nun betrachten wir ein Metall in einem äußeren Magnetfeld. Das wesentlich Neue ist natürlich das Vorhandensein von Leitungselektronen. Die Ionenrümpfe zeigen zusätzlich Larmor-Diamagnetismus. Das Magnetfeld wechselwirkt wieder

- mit dem Elektronen-Spin  $\mathbf{S}$  und
- mit dem Bahndrehimpuls  $\mathbf{L}$ .

Wir betrachten zunächst den Spin-Beitrag.

Jedes Elektron trägt Spin 1/2, seine Zeeman-Energie ist

$$E_Z = \pm \mu_B g_0 \frac{H}{2} \quad (10.36)$$

für Ausrichtung parallel ( $\uparrow$ ) bzw. antiparallel ( $\downarrow$ ) zum Feld. Beachte die negative Ladung des Elektrons, wegen der das magnetische Moment und der Spin *antiparallel* stehen. Da  $g_0 = 2.0023$  können wir in guter Näherung auch schreiben

$$E_Z = \pm \mu_B H. \quad (10.37)$$

Wir nehmen zunächst an, dass der Zeeman-Term die einzige Wechselwirkung des Feldes mit den Elektronen darstellt.

Dann wird die Energie der Elektronen einfach um  $E_Z$  verschoben. Die Zustandsdichte für Spineinstellung  $\sigma$  sei  $N_\sigma(\epsilon)$ . Ohne Magnetfeld ist

$$N_\uparrow(\epsilon) = N_\downarrow(\epsilon) = \frac{N(\epsilon)}{2}. \quad (10.38)$$

Mit Feld ist dagegen

$$N_\uparrow(\epsilon) = \frac{1}{2} N(\epsilon - \mu_B H), \quad (10.39)$$

$$N_\downarrow(\epsilon) = \frac{1}{2} N(\epsilon + \mu_B H). \quad (10.40)$$

Die spin-abhängige Elektronendichte  $n_\sigma$  ist dann

$$n_\sigma = \int d\epsilon N_\sigma(\epsilon) n_F(\epsilon - \mu). \quad (10.41)$$

Die Gesamtdichte

$$n = n_\uparrow + n_\downarrow \quad (10.42)$$

ist vorgegeben; sie bestimmt das chemische Potential  $\mu$ .

Typische Zeeman-Energien sind viel kleiner als die Fermi-Energie, so dass wir  $N_\sigma(\epsilon)$  für kleine Zeeman-Energie entwickeln können,

$$N_\sigma(\epsilon) = \frac{N(\epsilon)}{2} - \sigma \frac{\mu_B H}{2} N'(\epsilon) \quad (10.43)$$

( $\uparrow = +1$ ,  $\downarrow = -1$ ). Die Dichten sind dann

$$n_\sigma = \frac{1}{2} \int d\epsilon N(\epsilon) n_F(\epsilon - \mu) - \sigma \frac{\mu_B H}{2} \int d\epsilon N'(\epsilon) n_F(\epsilon - \mu), \quad (10.44)$$

wobei das chemische Potential im Prinzip vom Feld abhängen kann. Dies ergibt die Gesamtdichte

$$n = \int d\epsilon N(\epsilon) n_F(\epsilon - \mu), \quad (10.45)$$

was die korrekte Form ist, *wenn*  $\mu$  das chemische Potential *ohne* Feld ist. Wir können und müssen also den ( $H = 0$ )-Wert für  $\mu$  nehmen.

Die Magnetisierung der Elektronen ist

$$M = -\mu_B (n_\uparrow - n_\downarrow). \quad (10.46)$$

Mit  $n_\sigma$  eingesetzt ergibt dies

$$M = \mu_B^2 H \int d\epsilon N'(\epsilon) n_F(\epsilon - \mu). \quad (10.47)$$

Nach partieller Integration ergibt sich

$$M = -\mu_B^2 H \int d\epsilon N(\epsilon) \frac{\partial n_F}{\partial \epsilon}. \quad (10.48)$$

Die Ableitung von  $n_F$  ist nur für  $\mu - k_B T \lesssim \epsilon \lesssim \mu + k_B T$  deutlich von Null verschieden. Ist in diesem kleinen Intervall  $N(\epsilon)$  ungefähr konstant, so können wir  $\partial n_F / \partial \epsilon \cong -\delta(\epsilon - \mu)$  setzen. Es folgt

$$M = \mu_B^2 H N(\mu) \approx \mu_B^2 H N_F \quad (10.49)$$

(dies ist exakt für  $T = 0$ ). Die Suszeptibilität ist dann

$$\chi = \mu_B^2 N_F. \quad (10.50)$$

Diese sog. *Pauli-Suszeptibilität* ist positiv, also paramagnetisch (*Pauli-Paramagnetismus*). Im Gegensatz zum Paramagnetismus einzelner Ionen ist  $\chi$  hier praktisch *unabhängig von der Temperatur*.

Setzt man typische Zahlenwerte ein, so findet man, dass  $\chi$  *viel kleiner* ist als die Suszeptibilität eines Ionenkristalls mit teilweise gefüllten Schalen (außer im Van Vleck-Fall).

Wir machen noch einige Bemerkungen zum Bahndrehimpuls-Beitrag. In der klassischen Theorie ergibt sich für die Bahnbewegung ein Umlauf auf kreisförmigen *Zyklotron-Bahnen* in der Ebene senkrecht zum Feld überlagert mit einer vom Feld ungestörten Bewegung parallel zum Feld. In der Quantenmechanik ist die Bewegung auf Kreisbahnen wie üblich *quantisiert*. Dies ist die *Landau-Quantisierung*, die für das Verständnis verschiedener Phänomene sehr wichtig ist, z.B. des *Quanten-Hall-Effekts* in zweidimensionalen Systemen.

In typischen, nicht zu sauberen Proben ist die Störstellenstreuung so groß, dass ein Elektron klassisch keine volle Zyklotron-Bahn durchlaufen kann und die Effekte der Landau-Quantisierung sind teilweise unterdrückt. Für *freie* Elektronen kann man zeigen, dass die Wechselwirkung des Bahnmoments mit dem Magnetfeld zu einer *diamagnetischen* Suszeptibilität

$$\chi_L = -\frac{\mu_B^2 N_F}{3} \quad (10.51)$$

führt. Sie ist also gerade  $-1/3$  der Pauli-Suszeptibilität. Diesen diamagnetischen Anteil nennt man *Landau-Diamagnetismus*.

Für realistische Band-Struktur (nicht freie Elektronen) ist die Berechnung schwierig.  $\chi_L$  ist aber immer diamagnetisch und von derselben Größenordnung wie der Pauli-Beitrag. Zusammen mit dem Larmor-Diamagnetismus ergibt sich eine Gesamtsuszeptibilität, die nicht mehr einfach zu interpretieren ist.

## 10.2 Magnetische Wechselwirkungen

Viele Festkörper zeigen magnetische Eigenschaften, die im bisherigen Bild nicht verstanden werden können. So zeigen z.B. Eisen und Kobalt eine *remanente* Magnetisierung ohne äußeres Feld und eine sehr große positive Suszeptibilität. Chrom zeigt ebenfalls eine große Suszeptibilität mit ungewöhnlicher Temperaturabhängigkeit, aber keine remanente Magnetisierung usw. In diesen Fällen hat das System einen neuen Grundzustand mit *magnetischer Ordnung*. Die Ursache dieser Phänomene ist die magnetische Wechselwirkung zwischen den Ionen (Atomen) oder Elektronen, die wir in diesem Abschnitt kurz diskutieren wollen.

Die Theorie für Metalle ist noch nicht abschließend verstanden und geht über den Umfang dieser Vorlesung hinaus. Wir beschränken uns auf Isolatoren (Ionenkristalle).

### 10.2.1 Magnetische Dipol-Wechselwirkung

Zunächst könnte man denken, dass die Wechselwirkung zwischen den magnetischen Momenten  $\mu_1$  und  $\mu_2$  (Dipolen) der Ionen zur magnetischen Ordnung führt. Diese Wechselwirkung lautet

$$V_{12} = \frac{\mu_1 \cdot \mu_2 r^2 - 3(\mu_1 \cdot \mathbf{r})(\mu_2 \cdot \mathbf{r})}{r^5}, \quad (10.52)$$

wobei  $\mathbf{r}$  der Abstandsvektor der Dipole ist.

Die magnetischen Momente sind von der Größenordnung

$$\mu_{1,2} \approx \gamma = g\mu_B \approx \frac{e\hbar}{mc}. \quad (10.53)$$

Der minimale Abstand ist von der Größenordnung des Bohr-Radius  $a_B = \hbar^2/me^2$  oder größer. Damit ist

$$V_{12} \approx \frac{e^2\hbar^2}{m^2c^2} \frac{m^2e^4}{\hbar^4} \frac{1}{a_0} = \underbrace{\left(\frac{e^2}{\hbar c}\right)^2}_{=\alpha^2} \underbrace{\frac{e^2}{a_0}}_{=1 \text{ Ry}}. \quad (10.54)$$

Hier ist  $\alpha \approx 1/137$  die *Feinstrukturkonstante*. Die Energie  $V_{12}$  ist also von der Größenordnung  $10^{-4}$  eV, entsprechend einer Temperatur von etwa 1 K.

Wir beobachten jedoch magnetische Ordnung auch bei Raumtemperatur, wo magnetische Ordnung aufgrund der Dipol-Wechselwirkung durch thermische Fluktuationen zerstört sein sollte. Wir schließen, dass die Dipol-Wechselwirkung nicht *primär* für magnetische Ordnung verantwortlich ist.<sup>1</sup>

### 10.2.2 Antiferromagnetische Austauschwechselwirkung

Wir wollen nun zeigen, dass eine *spin-unabhängige* Wechselwirkung zusammen mit der quantenmechanischen Bedingung der *Antisymmetrie* der totalen Wellenfunktion zu magnetischen Effekten führen kann. Wir betrachten ein System aus zwei Elektronen mit dem Hamiltonian

$$H = \frac{1}{2m}(p_1^2 + p_2^2) + V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \quad (10.55)$$

mit  $V$  unabhängig von den Spins. Eine allgemeine Lösung  $\Psi$  der zeitunabhängigen Schrödinger-Gleichung ist ein Produkt einer Eigenfunktion  $\psi$  von  $H$  und einer Spin-Funktion. Der Raum der Spin-Funktionen wird von den vier Vektoren

$$|\uparrow\uparrow\rangle, |\uparrow\downarrow\rangle, |\downarrow\uparrow\rangle, |\downarrow\downarrow\rangle \quad (10.56)$$

aufgespannt. Oft ist es praktischer, als Basis die Zustände

$$\frac{|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle}{\sqrt{2}} = |00\rangle, \quad (10.57)$$

$$|\uparrow\uparrow\rangle = |11\rangle, \quad (10.58)$$

$$\frac{|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle}{\sqrt{2}} = |10\rangle, \quad (10.59)$$

$$|\downarrow\downarrow\rangle = |1-1\rangle \quad (10.60)$$

<sup>1</sup>Es zeigt sich, dass die Dipol-Wechselwirkung für die Struktur von magnetisch geordneten Systemen auf *großen Längenskalen* wesentlich ist. Die Ursache: sie ist zwar schwach aber *langreichweitig*.

zu nehmen. Die Schreibweise  $|SS_z\rangle$  auf der rechten Seite kennzeichnet den Gesamtspin  $S$  und dessen  $z$ -Komponente  $S_z$ .

Da nun die Spin-Funktion  $|00\rangle$  (*Singulett*) *antisymmetrisch* unter Vertauschung der beiden Elektronen ist, muß die Ortswellenfunktion  $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  *symmetrisch* sein. Analog muß  $\psi$  für die anderen drei Spin-Funktionen (*Triplett*) *antisymmetrisch* sein.

Für zwei Elektronen kann man zeigen, dass die Ortswellenfunktion des *Grundzustands* symmetrisch ist. Nach dem oben gesagten ist daher der Spin-Teil der Grundzustands-Wellenfunktion  $|00\rangle$  und alle Triplett-Zustände haben höhere Energie. Wichtig ist zu beachten, dass diese unterschiedliche Energie in Abhängigkeit vom Gesamtspin  $S$  auf einem spin-unabhängigen Hamiltonian beruht!

Betrachten wir nun speziell zwei Elektronen im Coulomb-Feld zweier Wasserstoff-Kerne. Kompliziertere Anordnungen sind nicht qualitativ verschieden. Die Schrödinger-Gleichung für diesen Fall läßt sich nicht exakt lösen. Andererseits kennen wir natürlich die Lösungen für ein Elektron im Feld *eines* Wasserstoff-Kerns. Eine erfolgreiche Näherung für zwei Kerne geht zurück auf *Heitler und London*. Sie macht folgenden Ansatz für die Singulett- und Triplett-Ortswellenfunktionen:

$$\psi_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \sim \phi_1(\mathbf{r}_1)\phi_2(\mathbf{r}_2) + \phi_1(\mathbf{r}_2)\phi_2(\mathbf{r}_1), \quad (10.61)$$

$$\psi_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \sim \phi_1(\mathbf{r}_1)\phi_2(\mathbf{r}_2) - \phi_1(\mathbf{r}_2)\phi_2(\mathbf{r}_1), \quad (10.62)$$

bis auf Normierung, wobei  $\phi_{1,2}$  die Ortswellenfunktion im Grundzustand des isolierten Atoms 1 bzw. 2 ist. Beachte, dass sich in diesem Ansatz die beiden Elektronen nie in demselben Atomorbital  $\phi$  befinden (für den Singulett-Fall können sie dies, ohne das Pauli-Prinzip zu verletzen), d.h. die Coulomb-Abstoßung zwischen den Elektronen wird minimiert.

Die Energiedifferenz zwischen Singulett und Triplett ist dann

$$E_0 - E_1 \approx \langle \psi_0 | H | \psi_0 \rangle - \langle \psi_1 | H | \psi_1 \rangle. \quad (10.63)$$

Im Fall *großen Abstands* der Kerne bei  $\mathbf{R}_1$  und  $\mathbf{R}_2$  kann man hieraus herleiten, dass

$$E_0 - E_1 \approx 2e^2 \int d^3r_1 d^3r_2 \phi_1(\mathbf{r}_1)\phi_2(\mathbf{r}_2) \left( \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} + \frac{1}{|\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2|} - \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_1|} - \frac{1}{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{R}_2|} \right) \times \phi_1(\mathbf{r}_2)\phi_2(\mathbf{r}_1). \quad (10.64)$$

Dies ist ein Matricelement zwischen zwei Zuständen, die sich nur durch *Austausch* der beiden Elektronen unterscheiden. Daher nennt man diesen Term *Austausch-Energie* und konkreter *direkten Austausch*.<sup>2</sup> Da  $\phi_{1,2}$  exponentiell abfällt, fällt auch  $E_0 - E_1$  schnell mit dem Abstand der Kerne ab.

Beachte nun, dass für den Gesamtspin  $\mathbf{S}$  gilt

$$\mathbf{S}^2 = (\mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2)^2 = \mathbf{S}_1^2 + \mathbf{S}_2^2 + 2\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 = 2 \underbrace{\frac{1}{2} \left( \frac{1}{2} + 1 \right)}_{=3/2} + 2\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2, \quad (10.65)$$

also

$$\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 = \frac{1}{2} \mathbf{S}^2 - \frac{3}{2}. \quad (10.66)$$

Andererseits hat  $\mathbf{S}^2$  den Eigenwert  $S(S+1)$ , also 0 im Singulett und 2 im Triplett. Demnach hat der Operator

$$H_J := \frac{E_0 + 3E_1}{4} - (E_0 - E_1) \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 \quad (10.67)$$

die Eigenwerte  $E_0$  im Singulett und  $E_1$  im Triplett. Bis auf eine irrelevante Konstante können wir auch schreiben

$$H_J = -J \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 \quad (10.68)$$

mit der *Austauschkopplung*

$$J = E_0 - E_1. \quad (10.69)$$

Der einfache Hamilton-Operator  $H_J$  beschreibt also das Grundzustands-Singulett und das erste angeregte Triplett des ursprünglichen Hamiltonians  $H$  korrekt, aber alle höheren Eigenzustände gar nicht. Bei niedrigen Temperaturen und Anregungsenergien ist das i.A. eine vernünftige Näherung.

<sup>2</sup>Es gibt eine Reihe von weiteren Beiträgen zum Austausch.

Beachte, dass  $J < 0$  ist, die Spins möchten daher antiparallel stehen, d.h. ein Singulett bilden, wie wir schon wissen. Für  $J < 0$  spricht man von *antiferromagnetischem Austausch*.

Für einen Festkörper aus vielen Elektronen mit Spins  $\mathbf{S}_i$  und Kernen (Ionenrümpfen) ergeben sich analog Wechselwirkungen zwischen je zwei, drei, vier usw. Spins. Oft ist der Beitrag der Zwei-Teilchen-Wechselwirkungen dominant und wir können den Hamiltonian schreiben als

$$H_J = -\frac{1}{2} \sum_{ij} J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j. \quad (10.70)$$

Dies ist das *Heisenberg-Modell* für einen magnetischen Festkörper. Eine genauere Herleitung führt zu weiteren Termen (z.B. Drei-Spin-Wechselwirkungen, magnetische Anisotropien). Der Heisenberg-Hamiltonian und Varianten davon ist der Ausgangspunkt für die weitere theoretische Behandlung.

Wenn  $J_{ij} < 0$ , z.B. für direkten Austausch, so haben benachbarte Spins das Bestreben, sich antiparallel auszurichten. Übernächste Nachbarn möchten sich jedoch ebenfalls antiparallel ausrichten, was zur *Frustration* führt.

### 10.2.3 Ferromagnetische Austauschwechselwirkung

Wir betrachten nun zwei (zumindest näherungsweise) entartete Ein-Elektronen-Zustände  $\phi_1$  und  $\phi_2$ , die jeweils auch spinentartet sind. Ein einzelnes Elektron kann sich in jedem der vier dadurch gegebenen Zustände befinden. Im Unterschied zum vorigen Abschnitt nehmen wir an, dass die Wellenfunktionen  $\psi_{1,2}$  stark *überlappen*.

Fügt man ein zweites Elektron hinzu, so wird die Coulomb-Wechselwirkung wichtig. Wir schreiben die Elektronenfelder in zweiter Quantisierung in der Basis der Ein-Elektron-Zustände als

$$\psi_\sigma(\mathbf{r}) = \phi_1(\mathbf{r}) c_{1\sigma} + \phi_2(\mathbf{r}) c_{2\sigma}, \quad (10.71)$$

$$\psi_\sigma^\dagger(\mathbf{r}) = \phi_1^*(\mathbf{r}) c_{1\sigma}^\dagger + \phi_2^*(\mathbf{r}) c_{2\sigma}^\dagger \quad (10.72)$$

mit Elektronen-Vernichtern  $c$  und Erzeugern  $c^\dagger$ .

Der Operator der Coulomb-Wechselwirkung ist (ohne Abschirmung)

$$H_C = \frac{1}{2} \int d^3r_1 d^3r_2 \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \sum_{\sigma\sigma'} \psi_\sigma^\dagger(\mathbf{r}_1) \psi_{\sigma'}^\dagger(\mathbf{r}_2) \psi_{\sigma'}(\mathbf{r}_2) \psi_\sigma(\mathbf{r}_1). \quad (10.73)$$

Setzen wir hier (10.71) und (10.72) ein, so ergibt sich

$$H_C = U_{11} n_{1\uparrow} n_{1\downarrow} + U_{22} n_{2\uparrow} n_{2\downarrow} + 2U_{12} n_{1\uparrow} n_{2\downarrow} + \tilde{J} \sum_{\sigma\sigma'} \left( c_{1\sigma}^\dagger c_{2\sigma'}^\dagger c_{1\sigma'} c_{2\sigma} + \text{h.c.} \right) \quad (10.74)$$

mit den Teilchenzahl-Operatoren

$$n_{i\sigma} = c_{i\sigma}^\dagger c_{i\sigma}, \quad (10.75)$$

$$n_i = n_{i\uparrow} + n_{i\downarrow}. \quad (10.76)$$

Die Koeffizienten in  $H_C$  lauten

$$U_{ii'} = \frac{1}{2} \int d^3r_1 d^3r_2 \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} |\phi_i(\mathbf{r}_1)|^2 |\phi_{i'}(\mathbf{r}_2)|^2, \quad (10.77)$$

$$\tilde{J} = \frac{1}{2} \int d^3r_1 d^3r_2 \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \phi_i(\mathbf{r}_1) \phi_{i'}^*(\mathbf{r}_1) \phi_{i'}(\mathbf{r}_2) \phi_i^*(\mathbf{r}_2). \quad (10.78)$$

In  $\tilde{J}$  sind gegenüber  $U_{ii'}$  zwei Ortsargumente *ausgetauscht*.

$\tilde{J}$  ist der Erwartungswert von  $e^2/|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$  im Zustand  $\tilde{\psi} = \phi_i^* \phi_{i'}$ . Der Erwartungswert lautet im Fourier-Raum

$$\tilde{J} = \frac{1}{2} \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \underbrace{\frac{4\pi e^2}{k^2}}_{=v_{\mathbf{k}}} \tilde{\psi}^*(\mathbf{k}) \tilde{\psi}(\mathbf{k}). \quad (10.79)$$

Da der Integrand offensichtlich nicht-negativ und fast überall positiv ist, ist  $\tilde{J} > 0$ .

$H_C$  enthält nun spin-unabhängige Terme und den Austausch-Term mit  $\tilde{J}$ . In diesem führen wir nun die Spin-Operatoren

$$\mathbf{S}_i := \sum_{\sigma\sigma'} c_{i\sigma}^\dagger \frac{\boldsymbol{\sigma}_{\sigma\sigma'}}{2} c_{i\sigma'} \quad (10.80)$$

ein und erhalten

$$\tilde{J} \sum_{\sigma\sigma'} \left( c_{1\sigma}^\dagger c_{2\sigma'}^\dagger c_{1\sigma'} c_{2\sigma} + \text{h.c.} \right) = -\tilde{J} (4 \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 + n_1 n_2). \quad (10.81)$$

Für den spin-abhängigen Anteil am Hamiltonian erhalten wir also

$$H_J = -4\tilde{J} \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 \equiv -J \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 \quad (10.82)$$

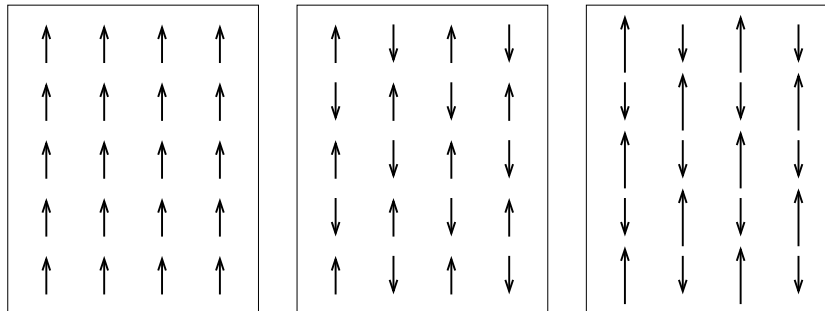
mit  $J = 4\tilde{J} > 0$ .

Da  $J > 0$ , stehen die beiden Spins bevorzugt *parallel*. Dies ist *ferromagnetischer Austausch*. (Zur Erinnerung: Der Hauptunterschied zum antiferromagnetischen Austausch ist, dass hier die Wellenfunktion stark überlappen.) Wir sehen, dass man sowohl ferromagnetischen als auch antiferromagnetischen Austausch bekommen kann. Welcher Beitrag dominiert, hängt von den Details des Materials ab.

### 10.3 Magnetische Ordnung

Die Austauschwechselwirkung kann nun zur Ausbildung eines Grundzustands mit *magnetischen Ordnung* führen. Damit ist gemeint, dass die Spins über beliebig große Entfernungen *korreliert* sind. Die wichtigsten Formen von magnetischer Ordnung sollen zunächst aufgezählt und hinsichtlich ihres Grundzustands charakterisiert werden:

- *Ferromagnetismus*: Die (Erwartungswerte der) lokalen Spins stehen alle parallel.
- *Antiferromagnetismus*: Die Spins haben alle denselben Betrag, sind langreichweitig korreliert, addieren sich aber vektoriell zu Null. Der einfachste Fall liegt vor, wenn die Spins auf zwei äquivalenten Untergittern in entgegengesetzte Richtungen zeigen.
- *Ferrimagnetismus*: Die Spins sind langreichweitig korreliert, aber nicht alle parallel und addieren sich *nicht* zu Null. Der einfachste Fall ist, wenn zwei Untergitter mit verschiedenen Sorten von Ionen mit unterschiedlichen magnetischen Momenten vorliegen.



Typen magnetischer Ordnung: Ferromagnet, Antiferromagnet, Ferrimagnet (v.l.n.r.).

#### 10.3.1 Weißsche Theorie des Ferromagnetismus

Als Beispiel für eine (einfache) Theorie für magnetische Ordnung betrachten wir die *Molekularfeld-Theorie* des Ferromagnetismus, die auf *Weiß* zurückgeht. Diese Theorie funktioniert einigermaßen gut in dreidimensionalen Materialien, aber z.B. nicht in dünnen Schichten, da dort Fluktuationen sehr stark sind.

Für magnetische Isolatoren können wir im einfachsten Fall vom Heisenberg-Modell ausgehen,

$$H = - \sum_{\mathbf{r}, \mathbf{r}'} J(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \mathbf{S}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{S}(\mathbf{r}') - g\mu_B \mathbf{H} \cdot \sum_{\mathbf{r}} \mathbf{S}(\mathbf{r}) \quad (\mathbf{r} \neq \mathbf{r}'). \quad (10.83)$$

Man kann auch schreiben:

$$H = -g\mu_B \sum_{\mathbf{r}} \mathbf{H}_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{S}(\mathbf{r}) \quad \text{mit} \quad (10.84)$$

$$\mathbf{H}_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = \mathbf{H} + \frac{1}{g\mu_B} \sum_{\mathbf{r}'} J(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \mathbf{S}(\mathbf{r}'). \quad (10.85)$$

$\mathbf{H}_{\text{eff}}$  ist der Operator des lokalen *effektiven Magnetfeldes*. Idee der Molekularfeld-Theorie: ersetze  $\mathbf{H}_{\text{eff}}$  durch seinen thermischen Mittelwert  $\rightarrow$  *effektives Feld = Molekularfeld*

$$\langle \mathbf{H}_{\text{eff}} \rangle = \mathbf{H} + \frac{1}{g\mu_B} \sum_{\mathbf{r}'} J(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \langle \mathbf{S} \rangle. \quad (10.86)$$

D.h. jeder Spin wechselwirkt nur mit dem Mittelwert aller anderen. Translationsinvarianz von  $J(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$  sowie Darstellung von  $\langle \mathbf{S} \rangle$  durch die Magnetisierung,

$$\langle \mathbf{S} \rangle = \frac{V}{N} \frac{\mathbf{M}}{g\mu_B}, \quad (10.87)$$

ergeben

$$\langle \mathbf{H}_{\text{eff}} \rangle = \mathbf{H} + \lambda \mathbf{M} \quad \text{mit} \quad (10.88)$$

$$\lambda = \frac{V}{N(g\mu_B)^2} \sum_{\mathbf{r}} J(\mathbf{r}). \quad (10.89)$$

Der Molekularfeld-Hamiltonian ist damit

$$H_{\text{mf}} = -g\mu_B \langle \mathbf{H}_{\text{eff}} \rangle \cdot \sum_{\mathbf{r}} \mathbf{S}(\mathbf{r}). \quad (10.90)$$

Wir berechnen nun den Erwartungswert der Magnetisierung im effektiven Feld. Die Gesamtspin-Quantenzahl sei  $S$ . Die Quantisierungsachse wird in Feldrichtung gewählt.

$$Z(T, H) = e^{-\beta F} = \sum_{m=-S}^S e^{-\beta g\mu_B H m} = \frac{e^{\beta g\mu_B H(S+1/2)} - e^{-\beta g\mu_B H(S+1/2)}}{e^{\beta g\mu_B H/2} - e^{-\beta g\mu_B H/2}}. \quad (10.91)$$

Die Magnetisierung ist wieder

$$M = -\frac{N}{V} \frac{\partial F}{\partial H} = \frac{N}{V} g\mu_B S B_S(\beta g\mu_B S H) \quad (10.92)$$

mit der Brillouin-Funktionen

$$B_S(x) = \frac{2S+1}{2S} \coth \frac{(2S+1)x}{2S} - \frac{1}{2S} \coth \frac{x}{2S}. \quad (10.93)$$

Also hier

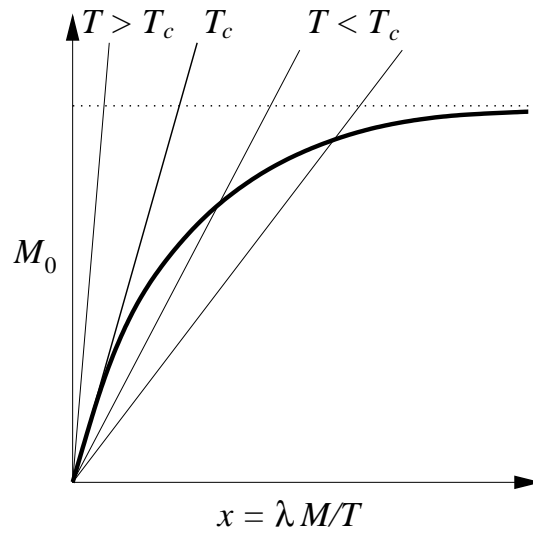
$$M = \frac{N}{V} g\mu_B S B_S(\beta g\mu_B S H_{\text{eff}}) =: M_0 \left( \frac{H_{\text{eff}}}{T} \right), \quad (10.94)$$

wo wir eine Hilfsfunktion  $M_0$  definiert haben. Wir suchen die *spontane* Magnetisierung ( $\mathbf{H} = 0$ ):

$$M = M_0 \left( \frac{\lambda M}{T} \right). \quad (10.95)$$

Dies ist eine Bestimmungsgleichung für  $M$ . Man löst graphisch das System  $M = M_0(x)$  und  $M = Tx/\lambda$  durch Aufsuchen der Schnittpunkte:





Wir finden

- für  $T \geq T_c$  nur eine Lösung  $M = 0$ ,
- für  $T < T_c$  auch nichttriviale Lösung mit  $M > 0$ ,
- für  $T \rightarrow 0$  ist  $M = N/V g\mu_B S \Rightarrow \langle S_z \rangle = S$ .

Man bestimmt nun  $T_c$  aus  $M'_0(0) = T/\lambda$ ,

$$M'_0(0) = T \left( \frac{\partial M}{\partial H_{\text{eff}}} \right)_{T, H_{\text{eff}}=0} = \frac{T}{\lambda}, \quad (10.96)$$

also

$$1 = \lambda \chi_T = \frac{S(S+1)}{3k_B T_c} \sum_{\mathbf{r}} J(\mathbf{r}) \quad (10.97)$$

$$\Rightarrow T_c = \frac{S(S+1)}{3k_B} \sum_{\mathbf{r}} J(\mathbf{r}). \quad (10.98)$$

Unterhalb von  $T_c$  ergibt sich in führender Ordnung

$$M \sim (T_c - T)^{1/2} \quad (10.99)$$

mit dem bekannten Molekularfeld-Exponenten  $\beta = 1/2$ .<sup>3</sup>

Die Weißsche Theorie enthält keine Anregungen des magnetischen Systems. Diese Anregungen der Spins weisen viele Analogien zu Gitterschwingungen auf. Insbesondere sind sie *quantisiert*, die Quanten heißen *Magnonen*. Sie sind insbesondere in der Nähe des Phasenübergangs thermisch angeregt und ändern das Verhalten von  $M(T)$  in der Nähe von  $T_c$ .

### 10.3.2 Grundzustand von Antiferromagneten

Für einen Antiferromagneten kann man eine sehr ähnliche Molekularfeld-Theorie aufstellen, die aber deutlich größere Abweichungen vom Experiment zeigt. Wir diskutieren hier nur kurz Antiferromagneten mit zwei äquivalenten Untergittern, z.B. einfach kubisch oder kubisch raumzentriert. Eine Ursache für die Probleme der Molekularfeld-Theorie liegt darin, dass ein vollständig polarisierter Zustand mit entgegengesetzten  $S_z$  auf den beiden Untergittern (*Néel-Ordnung*) kein quantenmechanischer Grundzustand des Systems ist. Die Molekularfeld-Theorie vernachlässigt diesen quantenmechanischen Effekt.

Wir zeigen jetzt, dass der Néel-Zustand nicht der Grundzustand ist. Er ist nämlich gar kein Eigenzustand. Wir betrachten ein Heisenberg-Modell mit antiferromagnetischer Wechselwirkung zwischen nächsten Nachbarn,

$$H = -J \sum_{\langle ij \rangle} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j, \quad (10.100)$$

<sup>3</sup>Derselbe Exponent tauchte in der BCS-Theorie der Supraleitung in  $\Delta \sim (T_c - T)^{1/2}$  auf, da diese ebenfalls eine Molekularfeld-Theorie ist.

wobei die Summe alle Bindungen zwischen nächsten Nachbarn genau *einmal* zählt. Hier ist jetzt  $J < 0$ .

Der Néel-Zustand hat z.B. alle Spins auf dem Untergitter A  $\uparrow$  und auf dem Untergitter B  $\downarrow$ :

$$|\psi_N\rangle = |\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\dots\rangle. \quad (10.101)$$

Die ersten beiden Symbole mögen sich auf die Plätze  $i$  und  $j$  beziehen.

Wenden wir den Hamiltonian  $H$  auf  $|\psi_N\rangle$  an, so ergibt sich eine Superposition von Beiträgen von den einzelnen Summanden in  $H$ . Einer davon ist

$$\begin{aligned} -J\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j |\psi_N\rangle &= -J (S_i^x S_j^x + S_i^y S_j^y + S_i^z S_j^z) |\uparrow\downarrow\dots\rangle \\ &= -J \left( \frac{S_i^+ S_j^- + S_i^- S_j^+}{2} + S_i^z S_j^z \right) |\uparrow\downarrow\dots\rangle \end{aligned} \quad (10.102)$$

wobei  $S^\pm := S^x \pm iS^y$  ist. Wie aus der Quantenmechanik bekannt, erhöht (erniedrigt)  $S^+$  ( $S^-$ ) die Quantenzahl von  $S_z$  um eins. Der Operator  $S_i^+ S_j^-$  vernichtet offenbar  $|\psi_N\rangle$  und ergibt Null. Die beiden anderen Terme ergeben

$$-J\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j |\psi_N\rangle = -J \left( \frac{1}{2} |\downarrow\uparrow\rangle - \frac{1}{4} |\uparrow\downarrow\rangle \right). \quad (10.103)$$

Also enthält  $H|\psi_N\rangle$  Beiträge in der Superposition, in denen zwei benachbarte Spins umgekehrt sind. Diese Beiträge heben sich auch nicht heraus, da kein anderer Summand in  $H$  gerade die Spins  $i$  und  $j$  umkehrt. Damit ist offensichtlich  $H|\psi_N\rangle$  *nicht* einfach proportional zu  $|\psi_N\rangle$  und ist daher kein Eigenzustand.

Der exakte Grundzustand von  $H$  ist nicht bekannt. Fortgeschrittene Methoden, z.B. Bosonisierung, ergeben, dass im Grundzustand der Spinerwartungswert auf den beiden Untergittern jeweils konstant und von entgegengesetztem Vorzeichen ist. Der Erwartungswert ist jedoch von  $1/2$  reduziert zu etwa  $0.422$ . Wie wir gesehen haben, ist dies ein Effekt der quantenmechanischen Natur der Spins. Quanten-Spin-Systeme bilden ein wichtiges Gebiet aktueller Forschung.

# Anhang M

## Matsubara-Green-Funktionen

### M.1 Definition

In diesem Anhang sollen Green-Funktionen bei endlichen Temperaturen  $T > 0$  eingeführt werden. In der Festkörper-Theorie ist man normalerweise an Eigenschaften bei endlichen Temperaturen interessiert, weil

- Experimente nur bei endlichen Temperaturen durchgeführt werden können (3. Hauptsatz der Thermodynamik verbietet  $T = 0$ ),
- höhere Temperaturen, z.B. Raumtemperatur, für Anwendungen wichtig sind,
- bei Änderung der Temperatur interessante Effekte wie z.B. Phasentübergänge auftreten.

Der bisher entwickelte Green-Funktions-Formalismus ist jedoch auf  $T = 0$  beschränkt und muß daher erweitert werden, was auf die *Matsubara-Green-Funktionen* oder *thermischen Green-Funktionen* führt. Es zeigt sich, dass diese in der Handhabung oft einfacher sind als die  $T = 0$  Green-Funktionen und man daher gelegentlich auch Probleme bei  $T = 0$  mit Matsubara-Green-Funktionen angeht, um am Ende der Rechnung  $T = 0$  zu setzen.

Wir nehmen an, dass die betrachteten Teilchen (Fermionen oder Bosonen) mit einem *Wärmebad* der Temperatur  $T$  wechselwirken, das wir nicht näher spezifizieren. Uns interessieren nur *thermische Mittelwerte* von physikalischen Größen, z.B. der Green-Funktion.

*Erinnerung:* in der Quantenstatistik ist der thermische Mittelwert einer Observablen  $A$  definiert durch

$$\langle A \rangle := \sum_{\alpha} \langle \alpha | \rho A | \alpha \rangle \equiv \text{Tr } \rho A, \quad (\text{M.1})$$

wobei  $|\alpha\rangle$  eine Basis von Eigenzuständen ist. Die Spur  $\text{Tr}$  ist durch die vorstehende Summe definiert. Der *Dichteoperator*  $\rho$  läßt sich formal schreiben als

$$\rho = \frac{e^{-\beta H}}{\text{Tr } e^{-\beta H}} \equiv \frac{e^{-\beta H}}{e^{-\beta F}} \quad (\text{M.2})$$

( $e^{-\beta F} = \text{Tr } e^{-\beta H}$  ist die Zustandssumme).<sup>1</sup> Rechnen wir *großkanonisch*, d.h. bei variabler Teilchenzahl, so schreiben wir

$$\rho = \frac{e^{-\beta(H-\mu N)}}{\text{Tr } e^{-\beta(H-\mu N)}} \equiv \frac{e^{-\beta(H-\mu N)}}{e^{-\beta\Omega}} \quad (\text{M.3})$$

mit dem *chemischen Potential*  $\mu$ . Hier ist  $e^{-\beta\Omega}$  die großkanonische Zustandssumme und  $\Omega$  das großkanonische Potential.

Es wäre möglich, eine thermische Green-Funktion durch

$$\tilde{G}(\mathbf{k}, t - t') = -\langle T_t c_{\mathbf{k}}(t) c_{\mathbf{k}}^{\dagger}(t') \rangle = -\text{Tr } \rho T_t c_{\mathbf{k}}(t) c_{\mathbf{k}}^{\dagger}(t') \quad (\text{M.4})$$

zu definieren, wobei  $T_t$  der Zeitordnungsoperator ist und der Operator im Heisenberg-Bild

$$c_{\mathbf{k}}(t) = e^{i(H-\mu N)t} c_{\mathbf{k}} e^{-i(H-\mu N)t} \quad (\text{M.5})$$

---

<sup>1</sup>Die Exponentialfunktion eines Operators ist wie üblich durch deren Taylor-Entwicklung definiert.

z.B. ein Fermion vernichtet (wir setzen in diesem Abschnitt  $\hbar = 1$ ). Bis auf einen trivialen Vorfaktor ergibt sich hieraus die übliche Definition der Green-Funktion bei  $T = 0$ :

$$G(\mathbf{k}, t - t') = -i \langle 0 | T_t c_{\mathbf{k}}(t) c_{\mathbf{k}}^\dagger(t') | 0 \rangle. \quad (\text{M.6})$$

In  $\tilde{\mathcal{G}}$  erscheint der volle Hamilton-Operator jedoch in zwei unterschiedlichen Exponentialfaktoren, nämlich dem Boltzmannfaktor  $e^{\beta(H - \mu N)}$  und dem Zeitentwicklungsfaktor  $e^{i(H - \mu N)t}$ . Dies erschwert praktische Rechnungen.

Stattdessen hat Matsubara die formale Ähnlichkeit des Boltzmannfaktors und des Zeitentwicklungsfaktors ausgenutzt: er beschreibt *Temperatur* und *Zeit* als Real- und Imaginärteil einer *komplexen Zeit* (die man eigentlich einleuchtender als *komplexe Temperatur* bezeichnen sollte) und definiert

$$\begin{aligned} \mathcal{G}(\mathbf{k}, \tau - \tau') &= -\langle T_\tau c_{\mathbf{k}}(\tau) c_{\mathbf{k}}^\dagger(\tau') \rangle \\ &= -\text{Tr} \left[ e^{-\beta(H - \mu N - \Omega)} T_\tau e^{(H - \mu N)\tau} c_{\mathbf{k}} e^{(H - \mu N)(-\tau + \tau')} c_{\mathbf{k}}^\dagger e^{-(H - \mu N)\tau'} \right]. \end{aligned} \quad (\text{M.7})$$

Hier wurde eine komplexe Zeit  $\tau = it$  eingeführt. Das ist einfach die analytische Fortsetzung von  $\tilde{\mathcal{G}}$  in (M.4) zu imaginären Zeiten  $t$  (reellen  $\tau$ ) *bis auf* die Tatsache, dass  $T_\tau$  nun Zeitordnung in  $\tau$  und nicht in  $t$  bewirkt.  $\mathcal{G}$  enthält nun nur noch *eine* Art von Exponentialfaktor. Die Green-Funktion hängt nur von der Differenz  $\tau - \tau'$  ab, wie in den Übungen gezeigt wird. Daher ist

$$\mathcal{G}(\mathbf{k}, \tau) = -\text{Tr} \left[ e^{-\beta(K - \Omega)} T_\tau e^{K\tau} c_{\mathbf{k}} e^{-K\tau} c_{\mathbf{k}}^\dagger \right] \quad (\text{M.8})$$

mit

$$K := H - \mu N. \quad (\text{M.9})$$

Nun kann man zeigen, dass  $\tau$  auf das Intervall

$$-\beta \leq \tau \leq \beta \quad (\text{M.10})$$

beschränkt ist (hier ohne Beweis). Es ist üblich (aber nicht notwendig), sich  $\mathcal{G}$  in  $\tau$  mit der Periode  $2\beta$  periodisch fortgesetzt zu denken.

Nun betrachten wir eine weitere wichtige Periodizitätseigenschaft von  $\mathcal{G}$ . Für  $\tau < 0$  ist offenbar

$$\begin{aligned} \mathcal{G}(\mathbf{k}, \tau) &= \mp \text{Tr} \left[ e^{-\beta(K - \Omega)} e^{-K\tau} c_{\mathbf{k}}^\dagger e^{K\tau} c_{\mathbf{k}} \right] \quad \left| \begin{array}{l} \text{zyklisch vertauschen} \\ \hline \end{array} \right. \\ &= \mp \text{Tr} \left[ e^{\beta\Omega} e^{K\tau} c_{\mathbf{k}} e^{-\beta K} e^{-K\tau} c_{\mathbf{k}}^\dagger \right] \\ &= \mp \text{Tr} \left[ e^{-\beta(K - \Omega)} e^{K(\tau + \beta)} c_{\mathbf{k}} e^{-K(\tau + \beta)} c_{\mathbf{k}}^\dagger \right] = \pm \mathcal{G}(\mathbf{k}, \tau + \beta), \end{aligned} \quad (\text{M.11})$$

wobei das obere (untere) Vorzeichen für Bosonen (Fermionen) gilt.

- Für Bosonen ist  $\mathcal{G}$  *periodisch* mit Periode  $\beta$ .
- Für Fermionen ist  $\mathcal{G}$  *antiperiodisch* mit Periode  $\beta$ .

Nun können wir  $\mathcal{G}$  in eine Fourier-*Reihe* entwickeln,

$$\mathcal{G}(\mathbf{k}, \tau) = \frac{1}{\beta} \sum_{i\omega_n} e^{-i\omega_n \tau} \mathcal{G}(\mathbf{k}, i\omega_n) \quad (\text{M.12})$$

$$\mathcal{G}(\mathbf{k}, i\omega_n) = \int_0^\beta d\tau e^{i\omega_n \tau} \mathcal{G}(\mathbf{k}, \tau), \quad (\text{M.13})$$

wobei die *Matsubara-Frequenzen*  $i\omega_n$  die Werte

$$i\omega_n = \begin{cases} \frac{2\pi n}{\beta} & (\text{Bosonen}) \\ \frac{\pi(2n + 1)}{\beta} & (\text{Fermionen}) \end{cases} \quad \text{mit } n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (\text{M.14})$$

annehmen. Dass nur diese Frequenzen auftreten liegt allein an den Periodizitätseigenschaften von  $\mathcal{G}$ ! Man schreibt die Matsubara-Frequenzen oft in der Form  $i\omega_n$  um anzudeuten, dass sie

- in einem noch weiter zu erläuternden Sinn imaginär sind und
- nur diskrete Werte annehmen.

## M.2 Freie thermische Green-Funktionen

### Fermionen

Für Fermionen können wir den ungestörten Hamiltonian schreiben als

$$H_0 = \sum_{\mathbf{k}} \epsilon_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}}^{\dagger} c_{\mathbf{k}} \quad (\text{M.15})$$

mit einer beliebigen Dispersion  $\epsilon_{\mathbf{k}}$ . Entsprechend ist

$$K_0 = H_0 - \mu N = \sum_{\mathbf{k}} (\epsilon_{\mathbf{k}} - \mu) c_{\mathbf{k}}^{\dagger} c_{\mathbf{k}} \equiv \sum_{\mathbf{k}} \xi_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}}^{\dagger} c_{\mathbf{k}}. \quad (\text{M.16})$$

Aus (M.8) erhalten wir nun die freie Green-Funktion, zunächst für  $\tau > 0$ :

$$\begin{aligned} \mathcal{G}_0(\mathbf{k}, \tau) &= -\text{Tr} \left[ e^{-\beta(K_0 - \Omega)} e^{K_0 \tau} c_{\mathbf{k}} e^{-K_0 \tau} c_{\mathbf{k}}^{\dagger} \right] \\ &= -\sum_i \langle i | e^{-\beta(K_0 - \Omega)} \underbrace{e^{K_0 \tau} c_{\mathbf{k}} e^{-K_0 \tau} c_{\mathbf{k}}^{\dagger}}_{=e^{-\xi_{\mathbf{k}} \tau}} c_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}}^{\dagger} | i \rangle \\ &= -e^{-\xi_{\mathbf{k}} \tau} \langle c_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}}^{\dagger} \rangle \\ &= -e^{-\xi_{\mathbf{k}} \tau} [1 - \langle c_{\mathbf{k}}^{\dagger} c_{\mathbf{k}} \rangle], \end{aligned} \quad (\text{M.17})$$

wie man erkennt, wenn man für  $|i\rangle$  die Eigenzustände zu  $K_0$  annimmt. Der hier auftretende elementare Mittelwert ist

$$\begin{aligned} \langle c_{\mathbf{k}}^{\dagger} c_{\mathbf{k}} \rangle &= \frac{0 e^{-\beta 0} + 1 e^{-\beta \xi_{\mathbf{k}}}}{e^{-\beta 0} + e^{-\beta \xi_{\mathbf{k}}}} = \frac{e^{-\beta \xi_{\mathbf{k}}}}{1 + e^{-\beta \xi_{\mathbf{k}}}} \\ &= \frac{1}{e^{\beta \xi_{\mathbf{k}}} + 1} \equiv n_F(\xi_{\mathbf{k}}), \end{aligned} \quad (\text{M.18})$$

d.h. wir erhalten wie erwartet die Fermi-Funktion.

Demnach ist

$$\mathcal{G}_0(\mathbf{k}, \tau) = -e^{-\xi_{\mathbf{k}} \tau} [1 - n_F(\xi_{\mathbf{k}})] \quad (\text{M.19})$$

für  $\tau > 0$  und daher für  $\tau < 0$

$$\mathcal{G}_0(\mathbf{k}, \tau) = -\mathcal{G}_0(\mathbf{k}, \tau + \beta) = -e^{-\xi_{\mathbf{k}} \tau} e^{-\beta \xi_{\mathbf{k}}} [1 - n_F(\xi_{\mathbf{k}})] = +e^{-\xi_{\mathbf{k}} \tau} n_F(\xi_{\mathbf{k}}), \quad (\text{M.20})$$

also insgesamt

$$\mathcal{G}_0(\mathbf{k}, \tau) = e^{-\xi_{\mathbf{k}} \tau} [n_F(\xi_{\mathbf{k}}) - \theta(\tau)]. \quad (\text{M.21})$$

Die Green-Funktion läßt sich auch einfach im Frequenz-Raum angeben:

$$\begin{aligned} \mathcal{G}_0(\mathbf{k}, i\omega_n) &= \int_0^{\beta} d\tau e^{i\omega_n \tau} \mathcal{G}_0(\mathbf{k}, \tau) \\ &= [n_F(\xi_{\mathbf{k}}) - 1] \int_0^{\beta} d\tau e^{(i\omega_n - \xi_{\mathbf{k}})\tau} \\ &= [n_F(\xi_{\mathbf{k}}) - 1] \frac{e^{\beta(i\omega_n - \xi_{\mathbf{k}})} - 1}{i\omega_n - \xi_{\mathbf{k}}} \quad | \text{benutze } i\omega_n = \pi(2n + 1)/\beta \\ &= [1 - n_F(\xi_{\mathbf{k}})] \frac{e^{-\beta \xi_{\mathbf{k}}} - 1}{i\omega_n - \xi_{\mathbf{k}}} \\ &= \frac{1}{i\omega_n - \xi_{\mathbf{k}}}. \end{aligned} \quad (\text{M.22})$$

Die Matsubara-Green-Funktion ist offensichtlich sehr ähnlich der Green-Funktion bei  $T = 0$ . Dies ist nicht auf freie Green-Funktionen beschränkt, wie wir sehen werden.

## Bosonen

Für Bosonen, die *nicht* beliebig erzeugt werden können, z.B. Helium-4-Atome, erhält man ähnliche Ergebnisse wie für Fermionen. Analog zur vorigen Rechnung ist

$$\mathcal{G}_0(\mathbf{q}, \tau) = -e^{-\xi_{\mathbf{q}}\tau} [n_B(\xi_{\mathbf{q}}) + \theta(\tau)] \quad (\text{M.23})$$

und Fourier-Transformation liefert wieder

$$\mathcal{G}_0(\mathbf{q}, i\omega_n) = \frac{1}{i\omega_n - \xi_{\mathbf{q}}}, \quad (\text{M.24})$$

nun aber mit *bosonischen* Matsubara-Frequenzen.

Die meisten Bosonen, die in der Festkörperphysik auftreten, sind jedoch beliebig erzeugbar, z.B. Phononen, Photonen oder Magnonen. Für diese ist es vorteilhaft, die Green-Funktion etwas anders zu definieren. Wir betrachten dies am Beispiel von Phononen:

$$\mathcal{D}(\mathbf{q}, \tau) := -\langle T_{\tau} A(\mathbf{q}, \tau) A(-\mathbf{q}, 0) \rangle \quad (\text{M.25})$$

mit

$$A(\mathbf{q}, \tau) := e^{H\tau} (a_{\mathbf{q}} + a_{-\mathbf{q}}^{\dagger}) e^{-H\tau}. \quad (\text{M.26})$$

Man beachte, dass beliebig erzeugbare Teilchen kein chemisches Potential haben. Auch für diese Green-Funktion folgt sofort

$$\mathcal{D}(\mathbf{q}, \tau) = \mathcal{D}(\mathbf{q}, \tau + \beta) \quad \text{für } \tau < 0 \quad (\text{M.27})$$

und die auftretenden Frequenzen sind die bosonischen Matsubara-Frequenzen  $i\omega_n = 2\pi n/\beta$ . Der weitere Formalismus wird in Abschnitt 7.4.2 entwickelt.

## M.3 Retardierte Green-Funktion und Spektralfunktion

Retardierte Green-Funktionen wurden bereits besprochen. Für beliebige Temperaturen verallgemeinern wir die Definition, indem wir die retardierte Green-Funktion nun nicht mehr nur im Grundzustand ausrechnen, sondern einen thermischen Mittelwert (Spur über alle Zustände) bilden. Für Fermionen ist

$$\begin{aligned} G_{\text{ret}}(\mathbf{k}, t - t') &= -i\theta(t - t') \langle c_{\mathbf{k}}(t) c_{\mathbf{k}}^{\dagger}(t') + c_{\mathbf{k}}^{\dagger}(t'), c_{\mathbf{k}}(t) \rangle \\ &\equiv -i\theta(t - t') \text{Tr} \left( e^{-\beta(K - \Omega)} [c_{\mathbf{k}}(t) c_{\mathbf{k}}^{\dagger}(t') + c_{\mathbf{k}}^{\dagger}(t'), c_{\mathbf{k}}(t)] \right) \end{aligned} \quad (\text{M.28})$$

mit  $K = H - \mu N$  und

$$c_{\mathbf{k}}(t) := e^{iKt} c_{\mathbf{k}} e^{-iKt}. \quad (\text{M.29})$$

Die Green-Funktion ist nur eine Funktion der Zeitdifferenz  $t - t'$ . Wie für  $T = 0$  ist  $G_{\text{ret}}(t) = 0$  für  $t < 0$ , d.h. die Funktion ist *kausal*. Man kann sie leicht Fourier-transformieren:

$$G_{\text{ret}}(\mathbf{k}, \omega) = \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega t} G_{\text{ret}}(\mathbf{k}, t). \quad (\text{M.30})$$

Aus den Definitionen von  $G_{\text{ret}}$  und  $\mathcal{G}$  kann man den sehr wichtigen Zusammenhang zwischen beiden ersehen:

Die retardierte Green-Funktion  $G_{\text{ret}}(\mathbf{k}, \omega)$  erhält man aus der Matsubara-Green-Funktion  $\mathcal{G}(\mathbf{k}, i\omega_n)$  einfach durch die Ersetzung  $i\omega_n \rightarrow \omega + i\delta$ , wobei  $\delta$  eine infinitesimale, positive Größe ist.

Diese Operation heißt *analytische Fortsetzung*. Sie ist einfach, wenn ein expliziter Ausdruck für die Green-Funktion bekannt ist, aber sehr schwierig numerisch auszuführen.

*Beweis:* Wir führen einen vollständigen Satz von Eigenzuständen  $|i\rangle$  zu  $K$  mit den Eigenwerten  $E_i$  ein. Einen solchen Satz kennen wir i.A. nicht, aber für den Beweis ist es ausreichend, dass

prinzipiell einer existiert. Dann ist die retardierte Green-Funktion (wir lassen das Impulsargument fort)

$$\begin{aligned} G_{\text{ret}}(t) &= -i\theta(t) e^{\beta\Omega} \sum_i \langle i | e^{-\beta K} [c(t) c^\dagger(0) + c^\dagger(0) c(t)] | i \rangle \\ &= -i\theta(t) e^{\beta\Omega} \sum_{ij} e^{-\beta E_i} [\langle i | c(t) | j \rangle \langle j | c^\dagger(0) | i \rangle + \langle i | c^\dagger(0) | j \rangle \langle j | c(t) | i \rangle] \end{aligned} \quad (\text{M.31})$$

und mit  $c(t) = e^{iKt} c e^{-iKt}$ :

$$\begin{aligned} \dots &= -i\theta(t) e^{\beta\Omega} \sum_{ij} e^{-\beta E_i} \left[ e^{i(E_i - E_j)t} |\langle i | c | j \rangle|^2 + e^{-i(E_i - E_j)t} |\langle j | c | i \rangle|^2 \right] \\ &= -i\theta(t) e^{\beta\Omega} \sum_{ij} |\langle i | c | j \rangle|^2 e^{i(E_i - E_j)t} (e^{-\beta E_i} + e^{-\beta E_j}). \end{aligned} \quad (\text{M.32})$$

nun können wir die Fourier-Transformation ausführen,

$$\begin{aligned} G_{\text{ret}}(\omega) &= -i \int_0^\infty dt e^{i(\omega + i\delta)t} e^{\beta\Omega} \sum_{ij} |\langle i | c | j \rangle|^2 e^{i(E_i - E_j)t} (e^{-\beta E_i} + e^{-\beta E_j}) \\ &= e^{\beta\Omega} \sum_{ij} |\langle i | c | j \rangle|^2 \frac{e^{-\beta E_i} + e^{-\beta E_j}}{\omega + E_i - E_j + i\delta}. \end{aligned} \quad (\text{M.33})$$

Hier haben wir ein  $\delta > 0$  eingeführt, um Konvergenz bei großen  $t$  zu erreichen. In allen Ergebnissen muß  $\delta \rightarrow 0$  gesetzt werden.

Ähnlich führen wir auch einen vollständigen Satz von Eigenzuständen in die Definition der Matsubara-Green-Funktion ein. Für  $\tau > 0$  (negative  $\tau$  brauchen wir hier nicht) ist

$$\begin{aligned} \mathcal{G}(\tau) &= -e^{\beta\Omega} \sum_{ij} \langle i | e^{-\beta K} c(\tau) | j \rangle \langle j | c^\dagger(0) | i \rangle \\ &= -e^{\beta\Omega} \sum_{ij} |\langle i | c | j \rangle|^2 e^{-\beta E_i} e^{(E_i - E_j)\tau}. \end{aligned} \quad (\text{M.34})$$

Die Fourier-Transformation hiervon ist

$$\begin{aligned} \mathcal{G}(i\omega_n) &= -e^{\beta\Omega} \sum_{ij} |\langle i | c | j \rangle|^2 e^{-\beta E_i} \int_0^\beta d\tau e^{i\omega_n \tau} e^{(E_i - E_j)\tau} \\ &= +e^{\beta\Omega} \sum_{ij} |\langle i | c | j \rangle|^2 \frac{e^{-\beta E_i} + e^{-\beta E_j}}{i\omega_n + E_i - E_j}, \end{aligned} \quad (\text{M.35})$$

wobei wir  $e^{\beta i\omega_n} = -1$  für Fermionen ausgenutzt haben. Offenbar erhalten wir (M.33) aus (M.35) durch die analytische Fortsetzung  $i\omega_n \rightarrow \omega + i\delta$ .  $\square$

Entsprechend kann man denselben Zusammenhang für Bosonen zeigen. Beachte, dass wir keinerlei Annahmen über die Green-Funktion gemacht haben. Wenn wir nun speziell die freie fermionische Green-Funktion betrachten, so ist

$$G_{\text{ret}}^0(\mathbf{k}, \omega) = \frac{1}{\omega - \xi_{\mathbf{k}} + i\delta} \quad (\text{M.36})$$

oder im Zeitraum

$$G_{\text{ret}}^0(\mathbf{k}, t) = -i\theta(t) e^{-i\xi_{\mathbf{k}}t}, \quad (\text{M.37})$$

d.h. die Green-Funktion ist kausal und oszilliert für  $t > 0$  mit der Eigenfrequenz der Zustands mit dem Wellenvektor  $\mathbf{k}$ , ohne abzuklingen.

Eine wichtige Größe, die mit der retardierten Green-Funktion zusammenhängt, ist die Spektralfunktion  $A$ , die bereits in Abschnitt 3.2.3 eingeführt wurde. Sie ergibt sich aus dem Imaginärteil der retardierten Green-Funktion:

$$A(\mathbf{k}, \omega) := -2 \text{Im} G_{\text{ret}}(\mathbf{k}, \omega). \quad (\text{M.38})$$

Die Spektralfunktion kann als *Wahrscheinlichkeit (-sdichte)* interpretiert werden:  $A d\omega$  ist die bedingte Wahrscheinlichkeit, dass ein Teilchen mit dem Impuls  $\mathbf{k}$  eine Energie im Intervall  $[\omega, \omega + d\omega]$  hat. Für diese Interpretation ist es notwendig, dass  $A$  normiert und nicht-negativ ist, was für *Fermionen* der Fall ist, vgl. 3.2.3.

Speziell für freie Fermionen ist nun

$$G_{\text{ret}}^0(\mathbf{k}, \omega) = \frac{1}{\omega - \xi_{\mathbf{k}} + i\delta} = \mathcal{P} \frac{1}{\omega - \xi_{\mathbf{k}}} - i\pi\delta(\omega - \xi_{\mathbf{k}}), \quad (\text{M.39})$$

also

$$A(\mathbf{k}, \omega) = 2\pi\delta(\omega - \xi_{\mathbf{k}}). \quad (\text{M.40})$$

Die Spektralfunktion ist eine Delta-Funktion bei der Eigenenergie! Die Interpretation als Wahrscheinlichkeit funktioniert hier; mit vorgegebenem  $\mathbf{k}$  liegt die Energie fest. Beachte, dass dieses Ergebnis jetzt für beliebige Temperaturen gilt.

Für wechselwirkende Teilchen findet man einen komplizierteren Verlauf von  $A$ . I.A. ist  $\mathbf{k}$  keine gute Quantenzahl mehr, so dass ein Zustand mit gegebenem  $\mathbf{k}$  einen ganzen Bereich von Energien umfaßt (und umgekehrt). Falls man in der Spektralfunktion immernoch ein ausgeprägtes Maximum findet, spricht man von *Quasiteilchen* mit der durch die Lage des Maximums gegebenen Energie und endlicher Verbreiterung.



# Anhang N

## Aufgaben

### N.1 Dimensionalität und Schwingungsmoden

Skizziere die Dispersion der Schwingungsmoden qualitativ für folgende Fälle:

- Lineare Kette, die Atome können in allen drei Raumrichtungen schwingen.
- Leiterstruktur mit zwei Holmen, die Atome können in allen Raumrichtungen schwingen.
- Zweidimensionales Quadratgitter, die Atome können nur senkrecht zur Ebene schwingen.

### N.2 Gitterschwingungen im kubisch-flächenzentrierten Gitter

Gegeben sei ein kubisch-flächenzentriertes (fcc) Gitter aus identischen Atomen. Als Modellvorstellung nehmen wir an, dass die Atome nur mit ihren nächsten Nachbarn durch ideale Federn verbunden sind.

- Bestimme die Matrix der Kraftkonstanten  $\mathbf{D}(\mathbf{R})$  und die dynamische Matrix  $\mathbf{D}(\mathbf{q})$ .
- Bestimme die Eigenfrequenzen für beliebige  $\mathbf{q}$  und zeichne sie entlang einer Richtung mit vierzähliger Symmetrie und einer Richtung mit zweizähliger Symmetrie in der Brillouin-Zone.
- Bestimme die Polarisation der in (b) berechneten Moden.

### N.3 Green-Funktionen bei endlichen Temperaturen

- Zeige, dass die thermische Green-Funktion für Fermionen,

$$\begin{aligned} \mathcal{G}(\mathbf{k}, \tau, \tau') &= -\langle T_\tau c_{\mathbf{k}}(\tau) c_{\mathbf{k}}^\dagger(\tau') \rangle \\ &= -\text{Tr} \left[ e^{-\beta(H - \mu N - \Omega T_\tau)} e^{(H - \mu N)\tau} c_{\mathbf{k}} e^{(H - \mu N)(-\tau + \tau')} c_{\mathbf{k}}^\dagger e^{-(H - \mu N)\tau'} \right], \end{aligned} \quad (\text{N.1})$$

tatsächlich nur von der Differenz  $\tau - \tau'$  abhängt. Bringe dazu den expliziten Ausdruck für  $\mathcal{G}$  durch Vertauschung von Operatoren in eine Form, die nur noch  $\tau - \tau'$  enthält.

- Zeige, dass sich die retardierte Green-Funktion für Fermionen schreiben lässt als

$$G_{\text{ret}}(\mathbf{k}, \omega) = e^{\beta\Omega} \sum_{n,m} \left| \langle n | c_{\mathbf{k}} | m \rangle \right|^2 \frac{e^{-\beta E_n} + e^{-\beta E_m}}{\omega + E_n - E_m + i\delta}. \quad (\text{N.2})$$

Hinweis: gehe von der Definition der retardierten Green-Funktion für  $T \geq 0$  aus.

- Berechne daraus eine Darstellung der Spektralfunktion  $A(\mathbf{k}, \omega)$ . Zeige, dass  $A(\mathbf{k}, \omega) \geq 0$  gilt.
- Beweise damit die Summenregel

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} A(\mathbf{k}, \omega) = 1. \quad (\text{N.3})$$

## N.4 Retardierte Selbstenergie und Spektralfunktion

Die allgemeine retardierte Green-Funktion für Fermionen läßt sich schreiben als

$$G_{\text{ret}}(\mathbf{k}, \omega) = \frac{1}{\omega + i\delta - \xi_{\mathbf{k}} - \Sigma_{\text{ret}}(\mathbf{k}, \omega)} \quad (\text{N.4})$$

mit

$$\xi_{\mathbf{k}} = \frac{k^2}{2m} - \mu. \quad (\text{N.5})$$

Diese Gleichung für  $G_{\text{ret}}$  enthält keine physikalische Erkenntnis, sondern stellt die *Definition* der retardierten Selbstenergie  $\Sigma_{\text{ret}}$  dar. Diese hängt mit der Selbstenergie in Matsubara-Form durch analytische Fortsetzung,

$$\Sigma_{\text{ret}}(\mathbf{k}, \omega) = \Sigma(\mathbf{k}, i\omega_n) \Big|_{i\omega_n \rightarrow \omega + i\delta}, \quad (\text{N.6})$$

zusammen.

Die Spektralfunktion ist nun

$$A(\mathbf{k}, \omega) = \frac{-2\text{Im} \Sigma_{\text{ret}}(\mathbf{k}, \omega)}{[\omega - \xi_{\mathbf{k}} - \text{Re} \Sigma_{\text{ret}}(\mathbf{k}, \omega)]^2 + [\text{Im} \Sigma_{\text{ret}}(\mathbf{k}, \omega)]^2}. \quad (\text{N.7})$$

Also ist  $A > 0$  nur dann, wenn  $\text{Im} \Sigma_{\text{ret}} < 0^1$  oder wenn der Nenner verschwindet.

Betrachte die folgende einfache Matsubara-Selbstenergie, die die richtigen analytischen Eigenschaften hat:

$$\Sigma(\mathbf{k}, i\omega_n) = C \ln[f(\mathbf{k}) - i\omega_n], \quad (\text{N.8})$$

wobei  $C$  eine reelle Konstante und  $f(\mathbf{k})$  eine beliebige reelle Funktion von  $\mathbf{k}$  ist.

(a) Bestimme  $\Sigma_{\text{ret}}(\mathbf{k}, \omega)$ . Mit dem Logarithmus meinen wir hier seinen Hauptwert.

(b) Bestimme die Spektralfunktion  $A(\mathbf{k}, \omega)$ . Wann hat  $A$  einen scharfen Quasiteilchen-Peak? D.h. in welchen Fällen tritt ein Maximum in Form einer  $\delta$ -Funktion auf?

(c) Es sei  $E_{\mathbf{k}}$  die Energie dieses Quasiteilchen-Peaks ( $\hbar = 1$ ). Wie kann man  $E_{\mathbf{k}}$  bestimmen? Die resultierende Gleichung läßt sich nicht analytisch lösen!

(d) Ganz allgemein ist die effektive Masse  $m^*$  definiert durch die Entwicklung

$$E_{\mathbf{k}} = E_0 + \frac{k^2}{2m^*} + \mathcal{O}^4(\mathbf{k}). \quad (\text{N.9})$$

Zeige zunächst, dass gilt

$$\frac{m}{m^*} = \left. \frac{\partial E_{\mathbf{k}}}{\partial \xi_{\mathbf{k}}} \right|_{\mathbf{k} \rightarrow 0}. \quad (\text{N.10})$$

Zeige dann, dass die effektive Masse wie folgt bestimmt werden kann:

$$\frac{m}{m^*} = \left. \frac{1 + \frac{\partial}{\partial \xi_{\mathbf{k}}} \text{Re} \Sigma_{\text{ret}}(\mathbf{k}, E_0 - \mu)}{1 - \frac{\partial}{\partial E_0} \text{Re} \Sigma_{\text{ret}}(\mathbf{k}, E_0 - \mu)} \right|_{\mathbf{k} \rightarrow 0}. \quad (\text{N.11})$$

Diese Formel wird häufig verwendet.

## N.5 Phononen im Metall – Näherung starrer Elektronen

Betrachte den Phononen-Anteil des Hamiltonians eines Metalls,

$$H_p = \sum_{\alpha} \frac{P_{\alpha}^2}{2M_{\alpha}} + \frac{1}{4} \sum_{\alpha\beta (\alpha \neq \beta)} (\mathbf{u}_{\alpha} - \mathbf{u}_{\beta})_{\mu} (\mathbf{u}_{\alpha} - \mathbf{u}_{\beta})_{\nu} \nabla_{\mu} \nabla_{\nu} V_{\text{ii}}(\mathbf{R}_{\alpha}^0 - \mathbf{R}_{\beta}^0), \quad (\text{N.12})$$

wobei  $\mathbf{u}_{\alpha}$  die Auslenkungen gegenüber den Gleichgewichtspositionen  $\mathbf{R}_{\alpha}^0$  sind.  $\mathbf{P}_{\alpha}$  ist der Impuls der Ionenrümpfe. Bestimme das Phononenspektrum für kleine Wellenvektoren  $\mathbf{q}$  unter der Annahme nicht abgeschirmter Coulomb-Wechselwirkung zwischen den Ionenrümpfen:

$$V_{\text{ii}}(r) = \frac{Z^2 e^2}{\epsilon_i r}. \quad (\text{N.13})$$

Diskutiere das Ergebnis.

<sup>1</sup>Wir wissen schon, dass  $A \geq 0$ , also muß  $\text{Im} \Sigma_{\text{ret}} \leq 0$  gelten.

## N.6 Elektron-Phonon-Kopplung und Lebensdauer der Elektronen

Die Lebensdauer der Elektronen ergibt sich aus dem Imaginärteil der Selbstenergie,

$$\frac{1}{\tau(\mathbf{k}, \omega)} = -2\text{Im} \Sigma(\mathbf{k}, \omega). \quad (\text{N.14})$$

Die Lebensdauer aufgrund der Streuung an Phononen erhalten wir, wenn wir hier die Selbstenergie aufgrund der Elektron-Phonon-Wechselwirkung einsetzen. Genauer handelt es sich um die mittlere Zeit zwischen zwei Streuungen der Elektronen an Phononen.

(a) Zeige, dass  $1/\tau$  ausgedrückt durch die Elektron-Phonon-Kopplung  $\alpha^2 F$  lautet

$$\frac{1}{\tau(\mathbf{k}, \xi)} = 2\pi \int_0^\infty d\omega \alpha^2(\mathbf{k}, \omega) F(\mathbf{k}, \omega) [2n_B(\omega) + n_F(\omega + \xi) + n_F(\omega - \xi)]. \quad (\text{N.15})$$

Hier ist  $\xi$  die Energie bezogen auf die Fermi-Energie.

Zur Erinnerung: in der Vorlesung wurde der folgende Ausdruck für die Selbstenergie hergeleitet,

$$\begin{aligned} \Sigma(\mathbf{k}, ik_0) = & \int \frac{d^3q}{(2\pi)^3} \sum_i M_i^2(\mathbf{q}) \left[ \frac{n_B(\omega_i(\mathbf{q})) + n_F(\xi_{\mathbf{k}+\mathbf{q}})}{ik_0 - \xi_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} + \omega_i(\mathbf{q})} \right. \\ & \left. + \frac{n_B(\omega_i(\mathbf{q})) + 1 - n_F(\xi_{\mathbf{k}+\mathbf{q}})}{ik_0 - \xi_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \omega_i(\mathbf{q})} \right]. \end{aligned} \quad (\text{N.16})$$

Gehe zur retardierten Selbstenergie über und benutze die bekannte Formel für den Imaginärteil von  $1/(x + i\delta)$ . Die Definition von  $\alpha^2 F$  lautet

$$\alpha^2(\mathbf{k}, \omega) F(\mathbf{k}, \omega) := \frac{1}{(2\pi)^3} \sum_i \int_{\text{FS}} \frac{d^2k'}{v_F(\mathbf{k}')} M_i^2(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \delta[\omega - \omega_i(\mathbf{k} - \mathbf{k}')]. \quad (\text{N.17})$$

(b) Bestimme die führende Abhängigkeit der Lebensdauer  $\tau(\mathbf{k}, \xi)$  von der Energie  $\xi$  in der Nähe der Fermi-Fläche (kleine Energien  $\xi$ ).

(c) Falls nur akustische Phononen mit der Dispersion  $\omega_i(\mathbf{k})$  auftreten und diese in der Richtung von  $\mathbf{k}$  entartet sind, so ist einfach

$$\alpha^2(\mathbf{k}, \omega) F(\mathbf{k}, \omega) = \alpha^2(\mathbf{k}) \delta(\omega - \omega_i(\mathbf{k})). \quad (\text{N.18})$$

Skizziere und diskutiere für diesen Fall die inverse Lebensdauer  $1/\tau(\mathbf{k}, 0)$  an der Fermi-Kante als Funktion der Temperatur.

(d) Skizziere und diskutiere für den Fall aus (c) die inverse Lebensdauer  $1/\tau(\mathbf{k}, \xi)$  für  $k_B T \ll \omega_i(\mathbf{q})$  als Funktion der Energie  $\xi$ . Welche physikalische Bedeutung hat die spezielle Energie  $\xi = \omega_i(\mathbf{q})$ ?

## N.7 Impulsverteilung im Supraleiter

Bestimme die Impulsverteilung  $n_{\mathbf{k}}$  der *Elektronen* (nicht der Quasiteilchen) in einem Supraleiter bei Temperatur  $T = 0$ . Im Grundzustand befinden sich alle Elektronen im Kondensat. Verwende die freie Elektronendispersion für  $\xi_{\mathbf{k}}$  und beachte

$$n_{\mathbf{k}} = G(\mathbf{k}, \tau = 0). \quad (\text{N.19})$$

Skizziere das Ergebnis und vergleiche es mit dem entsprechenden Normalleiter bei  $T = 0$  und bei endlichen Temperaturen.

## N.8 Spezifische Wärme eines Supraleiters

Für ein System von Fermionen mit Dispersion  $E_{\mathbf{k}}$  lautet die Entropie allgemein

$$S = -\frac{2k_B}{v} \sum_{\mathbf{k}} \left( n_F(E_{\mathbf{k}}) \ln n_F(E_{\mathbf{k}}) + [1 - n_F(E_{\mathbf{k}})] \ln[1 - n_F(E_{\mathbf{k}})] \right). \quad (\text{N.20})$$

In einem Supraleiter beruht die Entropie allein auf den Quasiteilchen, da das Kondensat ein einziger wohlbestimmter Mikrozustand ist. (Erinnerung: Die Entropie ist i.W. der Logarithmus der Zahl der möglichen mikroskopischen Realisierungen, die mit den vorgegebenen thermodynamischen Variablen kompatibel sind.)

Leite einen Ausdruck für die spezifische Wärme

$$c_V = T \frac{\partial S}{\partial T} \quad (\text{N.21})$$

eines Supraleiters her. Benutze dann

$$\Delta \cong (T_c - T)^{1/2} \quad (\text{N.22})$$

in der Nähe von  $T_c$  um zu zeigen, dass die spezifische Wärme bei  $T_c$  einen Sprung macht.