
Götz S. Uhrig

Festkörpertheorie I

Version: 1. Februar 2012

Wintersemester 2011/12

Vorbemerkungen

Das vorliegende Skript zur Festkörpertheorie I ersetzt nicht den regelmäßigen Besuch der Vorlesungen. Es ist als Ergänzung gedacht, zum Nacharbeiten oder zur Vorbereitung auf Klausuren und Prüfungen. Deshalb sollten alle Formeln und Aussagen immer kritisch betrachtet werden, es könnten noch Druckfehler enthalten sein!

Wesentlicher Bestandteil der Vorlesung Festkörpertheorie I sind die Übungen. Es ist unbedingt erforderlich, den Stoff durch eigenständiges Bearbeiten von Übungsaufgaben zu vertiefen.

Für Fehlermeldungen und Verbesserungsvorschläge bin ich jederzeit dankbar. Sie können auch per E-mail an mich (goetz.uhrig@tu-dortmund.de) geschickt werden. Die jeweils aktuellste Version des Skripts ist im Internet über meine Homepage

<http://t1.physik.uni-dortmund.de/uhrig/>

erreichbar.

Götz S. Uhrig

Literatur

- NEIL W. ASHCROFT UND N. D. MERMIN
Solid State Physics
Thomson Learning (1976)
[ca. EUR 64,90, Englisch, 826 Seiten, ISBN: 0030839939]
- NEIL W. ASHCROFT UND N. D. MERMIN
Festkörperphysik
Oldenbourg (2., korrigierte Auflage, 2005)
[EUR 74,80, Deutsche Übersetzung des obigen Bandes, 1050 Seiten, 264 Abbildungen, ISBN: 3-486-57720-4]
- GERD CZYCHOLL
Theoretische Festkörperphysik
Springer (3., aktualisierte Auflage, 2008)
[EUR 39,95, 498 Seiten, 98 Abbildungen, ISBN: 3-540-74789-5]
- WOLFGANG NOLTING
Grundkurs Theoretische Physik 7: Viel-Teilchen-Theorie
Springer (6., aktualisierte Auflage, 2005)
[EUR 44,95, 580 Seiten, 162 Abbildungen, ISBN: 3-540-24117-1]
- ASSA AUERBACH
Interacting Electrons and Quantum Magnetism
Springer (1st ed. 1994. Corr. 2nd printing, 1998)
[EUR 58,80, Englisch, 255 Seiten, 34 Abbildungen, ISBN: 0-387-94286-5]

Inhaltsverzeichnis

1	Zweite Quantisierung	6
1.1	Zusammenhang zur ersten Quantisierung	6
1.2	Der Fockraum	6
1.3	Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren	7
1.3.1	Wiederholung: der harmonische Oszillator	7
1.3.2	Bosonen	8
1.3.3	Fermionen	9
1.4	Der Besetzungszahloperator	10
1.4.1	Die Besetzungszahlbasis	11
1.5	Feldoperatoren	11
1.5.1	Wichtige Operatoren in zweiter Quantisierung	12
1.5.2	Fouriertransformation	14
1.5.3	Operatoren im Impulsraum	16
2	Einführung in die Beschreibung von Festkörpern	18
2.1	Quantentheorie und Stabilität der Materie	18
3	Kleine Störungen des Gleichgewichts	21
3.1	Allgemeine lineare Antworttheorie	21
3.2	Kubo-Formalismus	22
3.3	Formale Eigenschaften der Response-Funktion	25
3.3.1	Beziehungen für physikalische Observable	25
3.3.2	Kramers-Kronig-Relationen	25
3.3.3	Energieabsorption	28
3.3.4	Dissipations-Fluktuationstheorem	30
3.3.5	Einfaches Beispiel	32
4	Atomare Einheiten und Festkörpereigenschaften - Entwicklungsparameter	34
5	Periodische Strukturen	37
5.1	Streuung und Braggbedingung	41
5.2	Kristallgitter	42
5.3	Eigenfunktionen bei diskreter Translationssymmetrie	43
5.4	Gitterschwingungen	45
5.4.1	Born-Oppenheimer-Näherung (quantitativ)	45
6	Phononen	49
6.1	Allgemeines	49
6.2	Thermodynamik der Phononen	57
6.3	Zustandsdichten der Phononen	58

6.4	Phononenspektroskopie und $S(\vec{q}, \omega)$	62
7	Elektronen in Festkörpern	73
7.1	Rekapitulation aus der Thermodynamik und Statistik	73
7.2	Elektronische Bänder	75
7.2.1	Grenzfall fast freier Elektronen	75
7.2.2	Grenzfall stark gebundener Elektronen	77
7.3	Periodische Einteilchenprobleme	82
7.3.1	Wigner-Seitz-Methode	82
7.3.2	Entwicklung nach ebenen Wellen	84
7.3.3	APW (augmented plane wave) Methode	84
7.3.4	OPW (orthogonalized plane wave) Methode	85
7.4	Klassifikation von Festkörpern	86
7.5	Hubbardmodelle	92
7.5.1	Abschirmung	94
7.5.2	Erweitertes Hubbardmodell	96
7.5.3	Spinlose Fermionen	96
7.5.4	Mehrband-Hubbardmodell	96
7.5.5	Hubbardmodell im Grenzfall starker Wechselwirkung	97
7.6	Hartree-Fock-Näherung	100
7.6.1	Die Näherung	100
7.6.2	Bemerkungen	101
7.6.3	Einfaches Beispiel	102
7.6.4	Hartree-Fock-Beschreibung des homogenen Elektronengases	103
7.7	Dichtefunktionaltheorie	107
7.7.1	Grundidee der Dichtefunktionaltheorie	107
8	Kollektiver Magnetismus	112
8.1	Spontane Symmetriebrechung	112
8.1.1	Mit Magnetfeld	112
8.1.2	Ohne Magnetfeld	113
8.2	Mermin-Wagner-Theorem	113
8.3	Goldstone-Theorem	116
8.4	Anregungen im geordneten Magneten	118
8.4.1	Ferromagnet	119
8.4.2	Antiferromagnet	120
8.4.3	Dyson-Maleev-Darstellung	125
8.4.4	Schwingerbosonen	126
9	Elektron-Phonon-Kopplung und Supraleitung	127
9.1	Fröhlichmodell	127
9.2	Mikroskopische Basis der Supraleitung	128
9.2.1	Einschrittverfahren nach Fröhlich	129

1 Zweite Quantisierung

In diesem Kapitel werden die wichtigsten Grundzüge der zweiten Quantisierung dargestellt. Dabei handelt es sich um eine formale Umformulierung, welche dazu dient, die Forderung nach total symmetrischen bzw. total antisymmetrischen Wellenfunktionen direkt zu berücksichtigen. Dieser Schritt soll im Folgenden kurz beschrieben werden.

1.1 Zusammenhang zur ersten Quantisierung

Betrachtet man ein System, welches genau $n \in \mathbb{N}_0$ ununterscheidbare Teilchen beinhaltet, so wird der entsprechende Hilbertraum H_n durch recht komplizierte Wellenfunktionen $\psi_i(r_1, r_2, \dots, r_n)$ beschrieben. Die Komplexität der Wellenfunktionen $\psi_i(x_1, x_2, \dots, x_n)$ ist eine Folge der Forderung, dass für ununterscheidbare Teilchen die Wellenfunktionen entweder total symmetrisch oder total antisymmetrisch sind. Im Falle total antisymmetrischer Wellenfunktionen spricht man von Fermionen und im Falle total symmetrischer Wellenfunktionen von Bosonen.

Selbst für wechselwirkungsfreie Systeme nehmen die Wellenfunktionen eine recht komplizierte Form an. Betrachtet man z.B. ein System aus N Fermionen, welche durch die N Einteilchenwellenfunktionen $\varphi_1(r), \varphi_2(r), \dots, \varphi_N(r)$ beschrieben werden, so ist eine total antisymmetrische Wellenfunktion durch

$$\psi(r_1, r_2, \dots, r_n) = \det \begin{pmatrix} \varphi_1(r_1) & \varphi_1(r_2) & \dots & \varphi_1(r_N) \\ \varphi_2(r_1) & \varphi_2(r_2) & \dots & \varphi_2(r_N) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \varphi_N(r_1) & \varphi_N(r_2) & \dots & \varphi_N(r_N) \end{pmatrix} \quad (1.1)$$

gegeben.

Eine besondere Rolle spielt der Hilbertraum H_0 , der aus nur einem einzigen Zustand aufgebaut ist. Dieser Zustand wird als Vakuum bezeichnet¹. Der Hilbertraum H_1 , welcher nur ein Teilchen beinhaltet, wird in allen einführenden Kursen zur Quantenmechanik ausführlich behandelt.

1.2 Der Fockraum

Der sogenannte Fockraum F ist gegeben durch die direkte Summe aller H_n

$$F = H_0 \oplus H_1 \oplus H_2 \oplus H_3 \oplus H_4 \oplus H_5 \oplus \dots \quad (1.2)$$

Dieser Raum ist ebenfalls ein Hilbertraum mit all seinen üblichen Eigenschaften, wie z.B. der Existenz eines Skalarproduktes.

¹Das Vakuum muss nicht gleich dem Grundzustand sein, also nicht unbedingt dem Zustand mit dem kleinsten Energieeigenwert entsprechen.

1.3 Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren

Es ist üblich auf dem Fockraum F sogenannte Erzeugungsoperatoren c^\dagger und Vernichtungsoperatoren c einzuführen, welche die Anzahl der Teilchen um eins erhöhen oder verringern

$$c^\dagger : H_n \rightarrow H_{n+1} \quad \forall n \geq 0 \quad (1.3a)$$

$$c : H_n \rightarrow H_{n-1} \quad \forall n \geq 0 \quad (1.3b)$$

$$c : H_0 \rightarrow 0 . \quad (1.3c)$$

Ist $\{|\alpha\rangle\}$ eine Orthogonalbasis von H_1 , dann erzeugt der Operator c_α^\dagger ein Teilchen im Zustand $|\alpha\rangle$ und der Operator c_α vernichtet ein Teilchen im Zustand $|\alpha\rangle$. In Gleichung (1.3c) wird ein Vernichtungsoperator auf das Vakuum angewendet, was dazu führt, dass das Vakuum auf den Nullvektor abgebildet wird. Es kann also kein Teilchen mehr im Vakuum vernichtet werden.

1.3.1 Wiederholung: der harmonische Oszillator

Wir betrachten den Hamiltonoperator des harmonischen Oszillators

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 \quad (1.4)$$

wobei m die Masse bezeichnet.

Um die weitere Rechnung übersichtlicher zu gestalten, führen wir dimensionslose Orts- und Impulsoperatoren

$$Q = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x \quad P = \sqrt{\frac{1}{m\hbar\omega}} p \quad (1.5)$$

ein. In diesen Koordinaten lassen sich Ort und Impuls schreiben als

$$x = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}} Q \quad p = \sqrt{m\hbar\omega} P . \quad (1.6)$$

Hierbei bezeichnet

$$x_0 = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}} \quad (1.7)$$

die Oszillatorlänge.

Der Hamiltonoperator wird nun zu

$$H = \frac{\hbar\omega}{2} (P^2 + Q^2) . \quad (1.8)$$

Die neuen Operatoren P und Q erfüllen die Vertauschungsrelation

$$[Q, P] = i1 . \quad (1.9)$$

Wir können nun die Linearkombinationen

$$a = \frac{1}{\sqrt{2}} (Q + iP) \quad \text{sowie} \quad a^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2}} (Q - iP) \quad (1.10)$$

welche den Auf- bzw. Absteigeoperator definieren, einführen.
Für diese Operatoren gilt die Vertauschungsrelation

$$[a, a^\dagger] = a a^\dagger - a^\dagger a = 1 \quad (1.11)$$

und der Hamiltonoperator lässt sich durch

$$H = \hbar\omega \left(a^\dagger a + \frac{1}{2} \right) = \hbar \left(N + \frac{1}{2} \right) \quad (1.12)$$

ausdrücken. Hier haben wir den Zahloperator N mit den Eigenzuständen $|n\rangle$ mit

$$N |n\rangle = n |n\rangle \quad (1.13)$$

eingeführt.

In dieser Basis gilt für den Aufsteiger

$$a^\dagger |n\rangle = \sqrt{n+1} |n+1\rangle \quad (1.14)$$

und analog für den Absteiger

$$a |n\rangle = \sqrt{n} |n-1\rangle . \quad (1.15)$$

Im Folgenden werden bosonische Operatoren durch b (b^\dagger) und fermionische Operatoren durch f (f^\dagger) beschrieben. Ein Operator c (c^\dagger) kann sowohl einen bosonischen als auch einen fermionischen Operator darstellen.

1.3.2 Bosonen

Bosonen werden durch symmetrische Wellenfunktionen beschrieben. Demnach muss gelten

$$b_\alpha^\dagger b_\beta^\dagger |0\rangle = b_\beta^\dagger b_\alpha^\dagger |0\rangle . \quad (1.16)$$

Da jede Wellenfunktion mit einem Teilchen im Niveau α und einem Teilchen in Niveau β symmetrisch bezüglich deren Vertauschung sein muss, muss ganz allgemein gelten

$$b_\alpha^\dagger b_\beta^\dagger |\nu\rangle = b_\beta^\dagger b_\alpha^\dagger |\nu\rangle \quad \forall |\nu\rangle \in F . \quad (1.17)$$

Demnach folgt

$$[b_\alpha^\dagger, b_\beta^\dagger] = 0 \quad (1.18)$$

und durch hermitesche Konjugation

$$[b_\beta, b_\alpha] = 0 \quad \Rightarrow \quad [b_\alpha, b_\beta] = 0 . \quad (1.19)$$

Ob erst ein Teilchen in β erzeugt oder in α vernichtet wird, ist gleichermaßen äquivalent

$$b_\beta^\dagger b_\alpha |\nu\rangle = b_\alpha b_\beta^\dagger |\nu\rangle \quad \forall \alpha \neq \beta , \quad (1.20)$$

solange wir nicht vom selben Niveau $\alpha = \beta$ sprechen. Also gilt

$$[b_\alpha, b_\beta^\dagger] = 0 \quad \forall \alpha \neq \beta . \quad (1.21)$$

Für dasselbe Niveau $\alpha = \beta$ gilt wie beim harmonischen Oszillator

$$[b_\alpha, b_\alpha^\dagger] = 1. \quad (1.22)$$

Gleichung (1.21) und (1.22) können zu

$$\boxed{[b_\alpha, b_\beta^\dagger] = \delta_{\alpha,\beta}} \quad (1.23)$$

zusammengefasst werden.

1.3.3 Fermionen

Fermionen werden durch antisymmetrische Wellenfunktionen beschrieben. Demnach muss gelten

$$f_\alpha^\dagger f_\beta^\dagger |\nu\rangle = -f_\beta^\dagger f_\alpha^\dagger |\nu\rangle \quad \forall |\nu\rangle \in F . \quad (1.24)$$

Daraus folgt für Fermionen, dass der Antikommutator verschwinden muss

$$\{f_\alpha^\dagger, f_\beta^\dagger\} = f_\alpha^\dagger f_\beta^\dagger + f_\beta^\dagger f_\alpha^\dagger = 0 . \quad (1.25)$$

Hermitesche Konjugation liefert ebenfalls

$$\{f_\alpha, f_\beta\} = 0 . \quad (1.26)$$

Es bleibt nun noch zu klären, welche Vertauschungsrelationen fermionische Erzeuger und Vernichter besitzen. Dazu betrachten wir zuerst nur ein einzelnes Niveau α mit Vakuum $|0_\alpha\rangle$ und besetztem Zustand $|1_\alpha\rangle$

$$f_\alpha^\dagger f_\alpha |0_\alpha\rangle = 0 \quad (1.27a)$$

$$f_\alpha f_\alpha^\dagger |0_\alpha\rangle = |0_\alpha\rangle \quad (1.27b)$$

$$f_\alpha^\dagger f_\alpha |1_\alpha\rangle = |1_\alpha\rangle \quad (1.27c)$$

$$f_\alpha f_\alpha^\dagger |1_\alpha\rangle = 0 . \quad (1.27d)$$

Aus den Gleichungen (1.27a) und (1.27b) folgt $\{f_\alpha, f_\alpha^\dagger\} |0_\alpha\rangle = |0_\alpha\rangle$ und aus den Gleichungen (1.27c) und (1.27d) analog $\{f_\alpha, f_\alpha^\dagger\} |1_\alpha\rangle = |1_\alpha\rangle$. Also gilt

$$\{f_\alpha, f_\alpha^\dagger\} = 1 . \quad (1.28)$$

Dies kann als Verallgemeinerung des harmonischen Oszillators auf Fermionen angesehen werden.

Als nächstes betrachte man unterschiedliche Niveaus α und β mit $\alpha \neq \beta$. Für den Operator $f_\alpha f_\beta^\dagger$ existiert nur ein einziger Zustand $|1_\alpha, 0_\beta\rangle$, der *nicht* auf den Nullvektor abgebildet wird. Dasselbe gilt für den Operator $f_\beta^\dagger f_\alpha$ und den Zustand $|0_\alpha, 1_\beta\rangle$. Beide Ergebnisse sind bis auf Phasen gleich. Also gilt

$$f_\alpha f_\beta^\dagger |1_\alpha, 0_\beta\rangle = e^{i\varphi} f_\beta^\dagger f_\alpha |1_\alpha, 0_\beta\rangle, \quad \varphi \in \mathbb{R}. \quad (1.29)$$

Um die Phase φ zu ermitteln, multipliziert man von links mit f_α^\dagger

$$\underbrace{f_\alpha^\dagger f_\alpha}_{=1} f_\beta^\dagger |1_\alpha, 0_\beta\rangle = e^{i\varphi} \underbrace{f_\alpha^\dagger f_\beta^\dagger f_\alpha}_{=-f_\beta^\dagger f_\alpha} |1_\alpha, 0_\beta\rangle = -f_\beta^\dagger |1_\alpha, 0_\beta\rangle \quad (1.30)$$

und erhält

$$\begin{aligned} 1 &= -e^{i\varphi} \Leftrightarrow e^{i\varphi} = -1 \\ \Rightarrow f_\alpha f_\beta^\dagger &= -f_\beta^\dagger f_\alpha \quad \forall \alpha \neq \beta. \end{aligned} \quad (1.31)$$

Aus den beiden Gleichungen (1.28) und (1.31) folgt insgesamt

$$\boxed{\{f_\alpha, f_\beta^\dagger\} = \delta_{\alpha\beta}.} \quad (1.32)$$

Die Vertauschungsrelationen von Bosonen und Fermionen besitzen demnach die gleiche Struktur. Bei Fermionen muss jedoch anstelle des bei den Bosonen auftretenden Kommutators der Antikommutator verwendet werden! Wir fassen zusammen

$$\boxed{[c_\alpha, c_\beta^\dagger]_{\mp} = \delta_{\alpha,\beta},} \quad (1.33)$$

wobei $[\cdot, \cdot]_-$ für den Kommutator steht, wenn die c_α für Bosonen stehen und $[\cdot, \cdot]_+$ für den Antikommutator, wenn die c_α für Fermionen stehen.

1.4 Der Besetzungszahloperator

Neben den Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren spielt ebenfalls der sogenannte Besetzungszahloperator

$$\hat{n}_\alpha = c_\alpha^\dagger c_\alpha \quad (1.34)$$

eine wichtige Rolle. Die vorherigen Rechnungen und unser Wissen um Auf- und Absteiger im harmonischen Oszillator zeigen, dass dieser Operator gerade die Teilchen im Zustand $|\alpha\rangle$ zählt

$$\hat{n}_\alpha |n_\alpha\rangle = n_\alpha |n_\alpha\rangle \quad (1.35)$$

mit

$$n_\alpha \in \{0, 1\} \quad \text{für Fermionen} \quad (1.36)$$

$$\text{und } n_\alpha \in \mathbb{N}_0 \quad \text{für Bosonen.} \quad (1.37)$$

Um den Operator \hat{n}_α von seinen Eigenwerten n_α deutlich zu unterscheiden wird ein $\hat{\cdot}$ verwendet. Als nächstes wollen wir zwei Eigenschaften des Besetzungszahloperator festhalten. Zunächst gilt

$$\hat{n}_\alpha^\dagger = (c_\alpha^\dagger c_\alpha)^\dagger = c_\alpha^\dagger c_\alpha = \hat{n}_\alpha. \quad (1.38)$$

Der Besetzungszahloperator ist also ein hermitescher Operator, was man auch direkt aus dem rein reellen Eigenwertspektrum und den paarweise orthogonalen Eigenvektoren hätte folgern können. Ebenfalls vertauschen Besetzungszahloperatoren für unterschiedliche Niveaus

$$[\hat{n}_\alpha, \hat{n}_\beta] = 0 \quad \forall \alpha \neq \beta. \quad (1.39)$$

Für Bosonen folgt diese Eigenschaft direkt aus der Tatsache, dass bosonische Operatoren unterschiedlicher Niveaus vertauschen. Für Fermionen ist dies aufgrund der Antivertauschungsrelation nicht so offensichtlich. Da jedoch eine gerade Anzahl an Vertauschungen durchgeführt wird, gilt

$$\begin{aligned} f_\alpha^\dagger f_\alpha f_\beta^\dagger f_\beta &= -f_\alpha^\dagger f_\beta^\dagger f_\alpha f_\beta \\ &= f_\alpha^\dagger f_\beta^\dagger f_\beta f_\alpha \\ &= -f_\beta^\dagger f_\alpha^\dagger f_\beta f_\alpha \\ &= f_\beta^\dagger f_\beta f_\alpha^\dagger f_\alpha \\ \Rightarrow \hat{n}_\alpha \hat{n}_\beta &= \hat{n}_\beta \hat{n}_\alpha. \end{aligned} \quad (1.40)$$

Gemäß 1.38 und 1.39 sind \hat{n}_α und \hat{n}_β paarweise vertauschende hermitesche Operatoren, so dass wir wissen, dass es eine orthogonale Eigenbasis zu allen diesen Besetzungszahloperatoren gibt. Diese Basis heißt Besetzungszahlbasis und kann explizit hingeschrieben werden.

1.4.1 Die Besetzungszahlbasis

Die Besetzungszahlbasis des Fockraums kann direkt aus der Einteilchenbasis $\{|\alpha\rangle\}$ gewonnen werden

$$|n_{\alpha_1}, n_{\alpha_2}, n_{\alpha_3}, \dots\rangle = \frac{(c_{\alpha_1}^\dagger)^{n_{\alpha_1}} (c_{\alpha_2}^\dagger)^{n_{\alpha_2}} (c_{\alpha_3}^\dagger)^{n_{\alpha_3}}}{\sqrt{n_{\alpha_1}!} \sqrt{n_{\alpha_2}!} \sqrt{n_{\alpha_3}!}} \dots |0\rangle \quad (1.41)$$

mit

$$n_{\alpha_m} \in \{0, 1\}; m \in \mathbb{N} \quad \text{für Fermionen} \quad (1.42)$$

$$\text{und } n_{\alpha_m} \in \mathbb{N}_0; m \in \mathbb{N} \quad \text{für Bosonen.} \quad (1.43)$$

Die so definierte Basis ist orthonormal. Für Fermionen ist zu beachten, dass die Reihenfolge der Operatoren aufgrund der Antivertauschungsrelation wichtig ist.

1.5 Feldoperatoren

Weiterhin wollen wir die sogenannten Feldoperatoren $\hat{\psi}(\vec{r})$ definieren, wobei \vec{r} die Position im Ortsraum beschreibt. Wir wollen uns an dieser Stelle nicht auf die Dimension von \vec{r} festlegen. In einer Dimension wäre \vec{r} eine normale Zahl und in höheren Dimensionen ein Vektor.

Die Verwendung des Buchstabens ψ lässt vermuten, dass es sich bei $\hat{\psi}(\vec{r})$ um eine Wellenfunktion handelt. Dies ist jedoch *nicht* der Fall. Die Verwendung des Buchstabens ψ kommt daher, dass manche Formeln in zweiter Quantisierung mit Hilfe der Feldoperatoren eine sehr ähnliche Form besitzen,

wie ein analoges Einteilchenproblem formuliert mit Hilfe von Wellenfunktionen. Definiert werden die Feldoperatoren durch

$$\hat{\psi}(\vec{r}) := \sum_{\alpha} \phi_{\alpha}(\vec{r}) c_{\alpha} \quad \text{mit} \quad \phi_{\alpha}(\vec{r}) := \langle \vec{r} | \alpha \rangle \quad (1.44)$$

$$\hat{\psi}(\vec{r})^{\dagger} := \sum_{\alpha} \phi_{\alpha}^{*}(\vec{r}) c_{\alpha}^{\dagger}. \quad (1.45)$$

Das Skalarprodukt $\langle \vec{r} | \alpha \rangle$ ist das übliche Skalarprodukt zwischen zwei Einteilchenzuständen, $\phi_{\alpha}(\vec{r})$ ist die Ortsdarstellung des Zustandes $|\alpha\rangle$. Die Funktion $\phi_{\alpha}(\vec{r})$ ist somit nichts anderes als die Wellenfunktion des Zustandes $|\alpha\rangle$ in Ortsdarstellung. Das Standardbeispiel ist dabei eine ebene Wellen mit Wellenvektor \vec{k}

$$\phi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{k}\vec{r}}, \quad (1.46)$$

wobei V das betrachtete Volumen ist.

Die Vertauschungsrelationen der Feldoperatoren $\hat{\psi}(\vec{r})$ sind gegeben durch

$$\left[\hat{\psi}(\vec{r}), \hat{\psi}(\vec{r}') \right]_{\mp} = 0 = \left[\hat{\psi}(\vec{r})^{\dagger}, \hat{\psi}(\vec{r}')^{\dagger} \right]_{\mp} \quad (1.47a)$$

$$\left[\hat{\psi}(\vec{r}), \hat{\psi}(\vec{r}')^{\dagger} \right]_{\mp} = \delta(\vec{r} - \vec{r}') \quad (1.47b)$$

Dabei ist die Abbildung $[\cdot, \cdot]_{\mp}$ gleich dem Kommutator $[\cdot, \cdot]$ für Bosonen und gleich dem Antikommutator $\{\cdot, \cdot\}$ für Fermionen. Die Gleichung (1.47a) ist offensichtlich. Der Feldoperator $\hat{\psi}(\vec{r})$ bzw. $\hat{\psi}(\vec{r})^{\dagger}$ ist eine Linearkombination ausschließlich aus Vernichtern bzw. Erzeugern. Da alle Vernichter bzw. Erzeuger untereinander (anti)vertauschen folgt Gleichung (1.47a). Gleichung (1.47b) folgt aus

$$\begin{aligned} \left[\hat{\psi}(\vec{r}), \hat{\psi}(\vec{r}')^{\dagger} \right]_{\mp} &= \sum_{\alpha, \beta} \left[\phi_{\alpha}(\vec{r}) c_{\alpha}, \phi_{\beta}^{*}(\vec{r}') c_{\beta}^{\dagger} \right]_{\mp} \\ &= \sum_{\alpha, \beta} \phi_{\alpha}(\vec{r}) \phi_{\beta}^{*}(\vec{r}') \underbrace{\left[c_{\alpha}, c_{\beta}^{\dagger} \right]_{\mp}}_{=\delta_{\alpha\beta}} \\ &= \sum_{\alpha} \phi_{\alpha}(\vec{r}) \phi_{\alpha}^{*}(\vec{r}') \\ &= \sum_{\alpha} \langle \vec{r} | \alpha \rangle \langle \alpha | \vec{r}' \rangle \\ &= \langle \vec{r} | \vec{r}' \rangle = \delta(\vec{r} - \vec{r}'), \end{aligned} \quad (1.48)$$

wobei wir die Vollständigkeit $\mathbb{1} = \sum_{\alpha} |\alpha\rangle \langle \alpha|$ der Basis $\{|\alpha\rangle\}$ ausgenutzt haben.

1.5.1 Wichtige Operatoren in zweiter Quantisierung

In diesem Abschnitt wird eine Übersicht darüber geliefert, wie Operatoren in erster Quantisierung in Operatoren in zweiter Quantisierung übersetzt werden. Für die wichtigsten Operatoren sind die Ergebnisse in Tabelle 1.1 aufgelistet. Die Indizes i, j stehen dabei für Teilchen i und Teilchen j und $d^d r$ für die räumliche Integration in d Dimensionen.

Als Beispiel wollen wir zeigen, dass die Darstellungen der kinetischen Energie in erster und zweiter Quantisierung in Tabelle 1.1 äquivalent sind. Betrachten wir n Teilchen, so lässt sich feststellen, dass

Tabelle 1.1: Operatoren in erster und zweiter Quantisierung

	erste Quantisierung	zweite Quantisierung
Teilchendichte	$\hat{n}(\vec{r}) = \sum_i \delta(\vec{r} - \vec{r}_i)$	$\hat{n}(\vec{r}) = \hat{\psi}^\dagger(\vec{r})\hat{\psi}(\vec{r})$
Kinetische Energie	$\hat{H}_{\text{kin}} = -\sum_i \frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}_i^2$	$\hat{H}_{\text{kin}} = -\int_V \hat{\psi}^\dagger(\vec{r}) \left(\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}^2 \right) \hat{\psi}(\vec{r}) d^d r$
äußeres Potential	$\hat{H}_{\text{pot}} = \sum_i u(\vec{r}_i)$	$\hat{H}_{\text{pot}} = \int_V \hat{\psi}^\dagger(\vec{r}) u(\vec{r}) \hat{\psi}(\vec{r}) d^d r$
Wechselwirkung	$\hat{H}_{\text{int}} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} v(\vec{r}_i - \vec{r}_j)$	$\hat{H}_{\text{int}} = \frac{1}{2} \iint_V \hat{\psi}^\dagger(\vec{r}) \hat{\psi}^\dagger(\vec{r}') v(\vec{r} - \vec{r}') \hat{\psi}(\vec{r}') \hat{\psi}(\vec{r}) d^d r d^d r'$

die Wirkung des jeweiligen Operators auf all diese n Teilchen identisch und unabhängig voneinander ist. Dies ist offensichtlich in erster Quantisierung, da wir lediglich die kinetischen Energien für jedes einzelne Teilchen aufsummieren. In zweiter Quantisierung behandeln wir die Teilchen ebenfalls als unabhängig, da wir ausschließlich Einteilchenoperatoren betrachten, welche genau ein Teilchen vernichten und es wieder erzeugen. Dies geschieht an allen Orten des Raumes. Demnach hat also auch der Operator in zweiter Quantisierung die gleiche Wirkung auf jedes der n Teilchen an deren n Positionen.

Um zu zeigen, dass die Darstellungen des Operators \hat{H}_{kin} in erster und zweiter Quantisierung äquivalent sind, muss demnach nur noch gezeigt werden, dass sie die gleichen Matrixelemente für ein einzelnes Teilchen besitzen. Demnach betrachten wir lediglich die Wirkung im Unterraum H_1 . In erster Quantisierung erhalten wir für das Matrixelement $\langle \beta | \hat{H}_{\text{kin}} | \alpha \rangle$, wobei α und β den jeweiligen Einteilchen-Basiszustand kennzeichnen

$$\langle \beta | \hat{H}_{\text{kin}} | \alpha \rangle = \langle \beta | \frac{\vec{p}^2}{2m} | \alpha \rangle \quad (1.49a)$$

$$= \iint_V \langle \beta | \vec{r} \rangle \underbrace{\langle \vec{r} | \frac{\vec{p}^2}{2m} | \vec{r}' \rangle}_{\substack{d \\ -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^d \delta''(r_i - r'_i)}} \langle \vec{r}' | \alpha \rangle d^d r d^d r' \quad (1.49b)$$

$$= \int_V \underbrace{\langle \beta | \vec{r} \rangle}_{\phi_\beta^*(\vec{r})} \frac{-\hbar^2 \vec{\nabla}^2}{2m} \underbrace{\langle \vec{r} | \alpha \rangle}_{\phi_\alpha(\vec{r})} d^d r = \frac{-\hbar^2}{2m} \int_V \phi_\beta^*(\vec{r}) \vec{\nabla}^2 \phi_\alpha(\vec{r}) d^d r. \quad (1.49c)$$

Dabei ist $\phi_\alpha(\vec{r})$ die Wellenfunktion des Zustandes $|\alpha\rangle$ in Ortsdarstellung und $\phi_\beta(\vec{r})$ die Wellenfunktion des Zustandes $|\beta\rangle$ in Ortsdarstellung. Die Gleichheit der linken Seite von (1.49a) und der rechten Seite von (1.49c) hätte man auch direkt hinschreiben können, da man dazu offensichtlich nur den Impulsoperator in Ortsdarstellung benötigt.

In zweiter Quantisierung benutzen wir die Relation $c_{\alpha'} | \alpha \rangle = \delta_{\alpha\alpha'} | 0 \rangle$. Anschaulich bedeutet dies, dass das Vakuum nur dann aus dem Einteilchenzustand im Niveau α erreicht wird, wenn der Vernichter genau auf dieses Niveau α wirkt. Jeder andere Vernichter liefert den Nullvektor. Durch hermitesche

Konjugation und Ersetzen von α durch β erhält man $\langle \beta | c_{\beta'}^\dagger = \langle 0 | \delta_{\beta\beta'}$. Damit erhält man in zweiter Quantisierung

$$\begin{aligned} \langle \beta | \hat{H}_{\text{kin}} | \alpha \rangle &= \frac{-\hbar^2}{2m} \int_V \langle \beta | \hat{\psi}^\dagger(\vec{r}) \vec{\nabla}^2 \hat{\psi}(\vec{r}) | \alpha \rangle d^d r \\ &= \frac{-\hbar^2}{2m} \int_V \sum_{\alpha', \beta'} \underbrace{\langle \beta | c_{\beta'}^\dagger}_{\langle 0 | \delta_{\beta\beta'}} \phi_{\beta'}^*(\vec{r}) \vec{\nabla}^2 \phi_{\alpha'}(\vec{r}) \underbrace{c_{\alpha'} | \alpha \rangle}_{\delta_{\alpha\alpha'} | 0 \rangle} d^d r \\ &= \frac{-\hbar^2}{2m} \int_V \phi_{\beta}^*(\vec{r}) \vec{\nabla}^2 \phi_{\alpha}(\vec{r}) d^d r, \end{aligned} \quad (1.50)$$

wobei wir in der letzten Zeile ausgenutzt haben, dass das Vakuum normiert ist $\langle 0 | 0 \rangle = 1$.

Aus der Tatsache, dass alle Matrixelemente in einer gegebenen Basis gleich sind, folgt, dass die beiden Operatoren identisch sind. Wir haben also die Äquivalenz der Darstellungen der kinetischen Energie in erster und zweiter Quantisierung gezeigt. Der Name „zweite Quantisierung“ bezieht sich darauf, dass die Ausdrücke für die Operatoren sehr ähnliche Gestalt besitzen wie die Erwartungswerte von Wellenfunktionen. Es sei hier aber erneut darauf hingewiesen, dass es sich bei den $\hat{\psi}$ s um *Feldoperatoren* handelt.

Der Wechselwirkungsoperator H_{int} (vgl. Tabelle 1.1) ist unser Standardbeispiel für einen Zweiteilchenoperator. Zu beachten ist, dass dieser nur dann wirkt, wenn wirklich zwei Teilchen vorhanden sind. Er hat keinerlei Effekt auf ein einzelnes Teilchen. Per definitionem wechselwirkt ein Teilchen nicht mit sich selbst. In erster Quantisierung wird dies dadurch erreicht, dass in der auftretenden Doppelsumme gleiche Indizes ausgeschlossen werden ($i \neq j$). In zweiter Quantisierung werden Selbstwechselwirkungen durch die Reihenfolge der Erzeuger und Vernichter ausgeschlossen. Dadurch, dass zwei Vernichtungsoperatoren auf der rechten Seite stehen, wird sichergestellt, dass, wenn nur ein Teilchen (oder keines) vorhanden ist, der gesamte Wechselwirkungsoperator H_{int} Null liefert; also keine Wechselwirkung vorhanden ist. Eine naive Umsetzung

$$\hat{H}_{\text{naiv}} = \frac{1}{2} \int \hat{n}(\vec{r}) v(\vec{r} - \vec{r}') \hat{n}(\vec{r}') d^d r d^d r' = \frac{1}{2} \int \hat{\psi}^\dagger(\vec{r}) \hat{\psi}(\vec{r}) v(\vec{r} - \vec{r}') \hat{\psi}^\dagger(\vec{r}') \hat{\psi}(\vec{r}') d^d r d^d r' \quad (1.51)$$

würde Selbstwechselwirkungen eines einzelnen Teilchens beinhalten.

1.5.2 Fouriertransformation

Da wir häufig mit translationsinvarianten Systemen zu tun haben werden, ist es sinnvoll in den Impulsraum zu wechseln. Dies geschieht durch Fouriertransformation. Wir spezialisieren demnach unseren vorherigen Formalismus in der Art, dass wir für die Quantenzahl α nun den Wellenvektor \vec{k} verwenden. Wir erhalten dadurch $\phi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \exp(i\vec{k}\vec{r})$ mit dem Volumen V . Für die Feldoperatoren erhalten wir

$$\hat{\psi}(\vec{r}) := \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\vec{k}} \exp(i\vec{k}\vec{r}) c_{\vec{k}} \quad (1.52a)$$

$$\hat{\psi}^\dagger(\vec{r}) := \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\vec{k}} \exp(-i\vec{k}\vec{r}) c_{\vec{k}}^\dagger. \quad (1.52b)$$

Die inverse Transformation ist gegeben durch

$$c_{\vec{k}} = \frac{1}{\sqrt{V}} \int \exp(-i\vec{k}\vec{r}) \hat{\psi}(\vec{r}) d^d r \quad (1.53a)$$

$$c_{\vec{k}}^\dagger = \frac{1}{\sqrt{V}} \int \exp(i\vec{k}\vec{r}) \hat{\psi}^\dagger(\vec{r}) d^d r . \quad (1.53b)$$

Zu beachten ist dabei der Vorzeichenwechsel im Exponenten, der auf Grund der hermiteschen Konjugation für Erzeuger gerade andersherum verläuft als für Vernichter. Im thermodynamischen Limes, d.h. für unendliches Volumen $V \rightarrow \infty$, gehen die Summen in Integrale über

$$\sum_{\vec{k}} \rightarrow \frac{V}{(2\pi)^d} \int_V d^d k . \quad (1.54)$$

Dies folgt aus dem Abstand $\Delta k = 2\pi/L$ zwischen zwei diskreten k -Punkten $k = 2\pi n/L$ ($n \in \mathbb{N}$, L : Anzahl der Punkte in einer Dimension). Im Limes $L \rightarrow \infty$ geht Δk in dk über. In höheren Dimensionen folgt der Zusammenhang (1.54) aus dem Produkt der unterschiedlichen Koordinaten von \vec{k} und $V = L^d$. Die Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren werden durch Feldoperatoren im Impulsraum ersetzt

$$\sqrt{V} c_{\vec{k}} \longrightarrow \hat{\psi}(\vec{k}) := \int_V \exp(-i\vec{k}\vec{r}) \hat{\psi}(\vec{r}) d^d r . \quad (1.55)$$

Diese erfüllen die (Anti-)Vertauschungsrelationen²

$$\left[\hat{\psi}(\vec{k}), \hat{\psi}(\vec{k}') \right]_{\mp} = 0 = \left[\hat{\psi}^\dagger(\vec{k}), \hat{\psi}^\dagger(\vec{k}') \right]_{\mp} \quad (1.56a)$$

$$\left[\hat{\psi}(\vec{k}), \hat{\psi}^\dagger(\vec{k}') \right]_{\mp} = (2\pi)^d \delta(\vec{k} - \vec{k}') . \quad (1.56b)$$

Die Gleichung (1.56b) erhält man gemäß

$$\begin{aligned} \left[\hat{\psi}(\vec{k}), \hat{\psi}^\dagger(\vec{k}') \right]_{\mp} &= \int_V \exp(-i\vec{k}\vec{r} + i\vec{k}'\vec{r}') \underbrace{\left[\hat{\psi}(\vec{r}), \hat{\psi}^\dagger(\vec{r}') \right]_{\mp}}_{\delta(\vec{r}-\vec{r}')} d^d r d^d r' \\ &= \int_V \exp(i(\vec{k}' - \vec{k})\vec{r}) d^d r \\ &= (2\pi)^d \delta(\vec{k} - \vec{k}') . \end{aligned} \quad (1.57)$$

Man beachte dabei, dass die Normierung eine Konvention beinhaltet. Es ist wichtig festzuhalten, dass für jede Funktion f , welche *kein* Feldoperator ist, nach Konvention die Fouriertransformation

$$f(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\vec{k}} \exp(i\vec{k}\vec{r}) f(\vec{k}) \longrightarrow \frac{1}{(2\pi)^d} \int_V \exp(i\vec{k}\vec{r}) f(\vec{k}) d^d k \quad (1.58a)$$

$$f(\vec{k}) = \int_V \exp(-i\vec{k}\vec{r}) f(\vec{r}) d^d r \longrightarrow \int_V \exp(-i\vec{k}\vec{r}) f(\vec{r}) d^d r . \quad (1.58b)$$

verwendet wird.

²Antikommutator (+) bei Fermionen, Kommutator (-) bei Bosonen.

1.5.3 Operatoren im Impulsraum

Mit den obigen Definitionen können wir nun sämtliche Operatoren auch im Impulsraum darstellen. Auf der rechten Seite ist zusätzlich der thermodynamische Limes angegeben

$$\hat{n}(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\vec{q}} \exp(i\vec{q}\vec{r}) \hat{n}(\vec{q}) \quad \longrightarrow \quad \frac{1}{(2\pi)^d} \int_V \exp(i\vec{q}\vec{r}) \hat{n}(\vec{q}) \, d^d q \quad (1.59a)$$

$$\hat{n}(\vec{q}) = \sum_{\vec{k}} c_{\vec{k}}^\dagger c_{\vec{k}+\vec{q}} \quad \longrightarrow \quad \frac{1}{(2\pi)^d} \int_V \hat{\psi}^\dagger(\vec{k}) \hat{\psi}(\vec{k}+\vec{q}) \, d^d k \quad (1.59b)$$

$$\hat{H}_{\text{kin}} = \sum_{\vec{k}} \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m} c_{\vec{k}}^\dagger c_{\vec{k}} \quad \longrightarrow \quad \frac{1}{(2\pi)^d} \int_V \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m} \hat{\psi}^\dagger(\vec{k}) \hat{\psi}(\vec{k}) \, d^d k \quad (1.59c)$$

$$\hat{H}_{\text{pot}} = \frac{1}{V} \sum_{\vec{q}} u(-\vec{q}) \hat{n}(\vec{q}) \quad \longrightarrow \quad \frac{1}{(2\pi)^d} \int_V u(-\vec{q}) \hat{n}(\vec{q}) \, d^d q \quad (1.59d)$$

$$\hat{H}_{\text{int}} = \frac{1}{2V} \sum_{\vec{k}, \vec{k}', \vec{q}} c_{\vec{k}+\vec{q}}^\dagger c_{\vec{k}'-\vec{q}}^\dagger v(\vec{q}) c_{\vec{k}'} c_{\vec{k}} \quad \longrightarrow \quad (1.59e)$$

$$\frac{1}{2(2\pi)^{3d}} \iiint_V \hat{\psi}^\dagger(\vec{k}+\vec{q}) \hat{\psi}^\dagger(\vec{k}'-\vec{q}) v(\vec{q}) \hat{\psi}(\vec{k}') \hat{\psi}(\vec{k}) \, d^d k \, d^d k' \, d^d q .$$

Graphisch könne die durch Gleichung (1.59e) beschriebenen Prozesse durch Abb. 1.1 dargestellt werden.

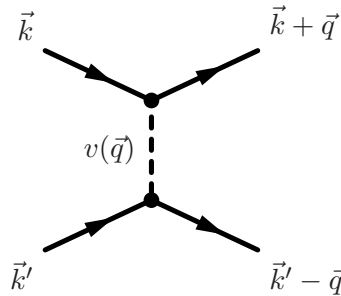


Abbildung 1.1: Diagrammatische Darstellung eines Wechselwirkungsprozesses aus \hat{H}_{int} .

Als Beispiel wollen wir an dieser Stelle nur den Ausdruck (1.59a) ableiten. Alle anderen Formeln ergeben sich aus analogen Rechnungen. Ausgehend von der Teilchendichte $\hat{n}(\vec{r}) = \hat{\psi}^\dagger(\vec{r})\hat{\psi}(\vec{r})$ ergibt sich mit den Definitionen (1.52) und (1.58b)

$$\begin{aligned} \hat{n}(\vec{q}) &= \int_V \exp(-i\vec{q}\vec{r}) \hat{\psi}^\dagger(\vec{r}) \hat{\psi}(\vec{r}) \, d^d r \\ &= \sum_{\vec{k}, \vec{k}'} \frac{1}{V} \int_V \exp(-i\vec{q}\vec{r} - i\vec{k}\vec{r} + i\vec{k}'\vec{r}) c_{\vec{k}}^\dagger c_{\vec{k}'} \, d^d r \\ &= \sum_{\vec{k}, \vec{k}'} \delta(\vec{k}' - \vec{k} - \vec{q}) c_{\vec{k}}^\dagger c_{\vec{k}'} \\ &= \sum_{\vec{k}} c_{\vec{k}}^\dagger c_{\vec{k}+\vec{q}} . \end{aligned} \quad (1.60)$$

Betrachtet man Formel (1.59c), so wird ein Teilchen mit *derselben* Quantenzahl erst erzeugt und dann vernichtet. Solch ein Operator wird als *diagonal* in der gegebenen Basis bezeichnet. Dies war für einen solchen Einteilchenoperator im Impulsraum aufgrund der Translationsinvarianz zu erwarten.

Wären alle Anteile des Hamiltonoperators diagonal, so hätten wir das Problem gelöst, da wir dann alle Eigenwerte und Eigenvektoren direkt angeben könnten. Dies ist jedoch meist nicht der Fall. Der Wechselwirkungsterm \hat{H}_{int} zum Beispiel ist hochgradig nicht diagonal, da die Teilchen Impulse austauschen.

2 Einführung in die Beschreibung von Festkörpern

2.1 Quantentheorie und Stabilität der Materie

Wir wollen uns zunächst klar machen, was wir unter einem festen Körper verstehen wollen. Eine nicht strenge, aber praktisch nützliche, Definition von festen Körpern ist: Feste Körper sind Gebilde aus wechselwirkenden Atomen und Molekülen, die durch eine definierte Oberfläche abgeschlossen werden und die *stabil* sind. Dabei wollen wir Folgendes anmerken:

- Der erste Teil dieser Definition schließt Flüssigkeiten und Gase mit ein und bezeichnet das Forschungsgebiet der Physik der kondensierten Materie.
- In der Definition kommt der neue Begriff der Oberfläche vor, die Festkörper und Flüssigkeiten von Gasen unterscheidet.
- Ist die Oberfläche definiert und stabil, sind Flüssigkeiten ausgeschlossen.

Die Stabilität des Wasserstoff-Atoms ist durch die Quantentheorie verstanden. Sie ist äquivalent zur Existenz einer endlichen Grundzustandsenergie. In Abbildung 2.1 ist dies schematisch dargestellt.

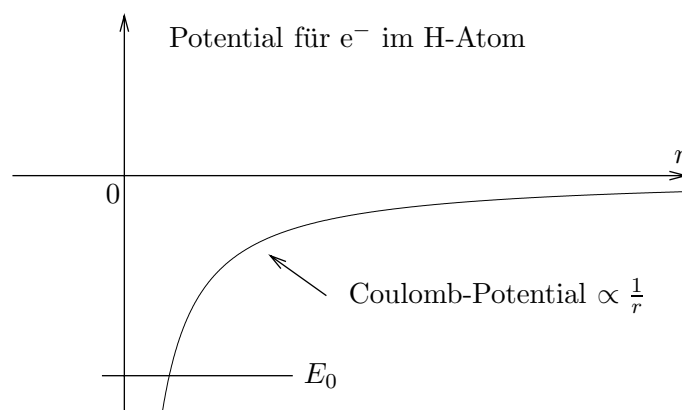


Abbildung 2.1: Coulomb-Potential

Dieses Bild bleibt qualitativ auch bei komplizierteren Atomen richtig. Das Bild von Elektronen in effektiven Potentialen und das Pauli-Prinzip führt zum Verständnis des Periodensystems der Elemente.

Als weitere große Leistung der Quantentheorie muss man das Verständnis der chemischen Bindung ansehen. Dies ist in Abbildung 2.2 dargestellt. Dabei gilt qualitativ: Eigenfunktionen einer Mulde, deren Eigenwert zur Eigenfunktion einer anderen Mulde passt, greifen stark in die andere Mulde über. Die entsprechenden Eigenwerte spreizen auseinander. Einer wird abgesenkt (\rightarrow bindendes Niveau), der andere angehoben (\rightarrow antibindendes Niveau).

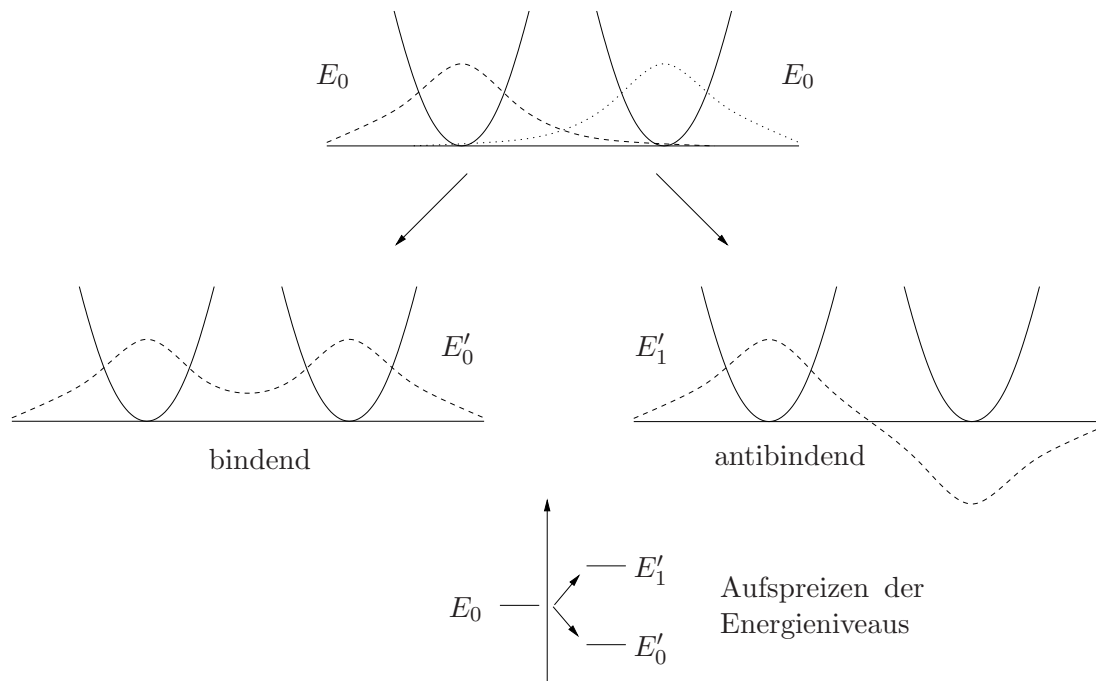


Abbildung 2.2: Qualitatives Verhalten der Energieniveaus in einem Zwei-Mulden-System. Typischerweise ist das bindende Niveau symmetrisch und das antibindende antisymmetrisch. Der umgekehrte Fall ist aber auch möglich.

Mit Hilfe der Quantenmechanik kann man also die chemische Bindung und die Stabilität von Molekülen verstehen.

Approximativ lässt sich ebenfalls die Festkörperbindung verstehen. Betrachtet man N benachbarte Atome, so spreizen diese in N Energieniveaus auf. Sie bilden somit ein so genanntes Energieband. Nicht so einfach ist die Stabilität von Festkörpern zu verstehen. Die Energie des Grundzustandes eines N -Teilchen-Systems muß nämlich proportional zu N sein. Dazu haben Dyson, Lieb, Thirring und andere bewiesen, dass die Materie stabil ist, wenn sie aus leichten und schweren Teilchen besteht, wobei die Leichten Fermionen sind, die mit den Schweren (Bosonen oder Fermionen) in Wechselwirkung (Coulomb) stehen müssen. Als Beispiel betrachten wir den folgenden Hamiltonoperator

$$\hat{\mathcal{H}}_0 = \sum_i \frac{\vec{p}_i^2}{2m} + \sum_K \frac{\vec{p}_K^2}{2M_K} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i < j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{K < L} \frac{Z_K Z_L}{|\vec{R}_K - \vec{R}_L|} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,K} \frac{Z_K}{|\vec{r}_i - \vec{R}_K|}. \quad (2.1)$$

Dies ist der universelle mikroskopische Hamiltonoperator für den Festkörper, wenn i, j die Elektronen und K, L die Kerne nummeriert. Er wird uns noch länger beschäftigen und gegebenenfalls durch weitere Wechselwirkungen für Details ergänzt werden, wie z.B. der Spin-Bahn-Wechselwirkung.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass mit Hilfe der Quantenmechanik die folgenden vier Punkte qualitativ verstanden sind:

- 1) Stabilität der Atome
- 2) Periodensystem
- 3) Chemische Bindung
- 4) Stabilität kondensierter Materie

Die Festkörperphysik ist aber nicht nur angewandte Quantentheorie, denn sie hat es mit etwa 10^{23} Teilchen zu tun, wodurch Ergebnisse und Methoden der statistischen Physik notwendig sind. Weiterhin wechselwirken die Teilchen untereinander, so dass die Vielteilchenphysik ebenfalls eine wichtige Rolle spielt. Des weiteren muss man, um an einem Festkörper etwas messen zu können, diesen anregen; den Festkörper also stören bzw. ihn aus dem Gleichgewicht bringen. Somit müssen auch Elemente der Nicht-Gleichgewichtsphysik verwendet werden.

3 Kleine Störungen des Gleichgewichts: Lineare Antworttheorie

3.1 Allgemeine lineare Antworttheorie

Bei der allgemeinen linearen Antworttheorie wird ein Eingangssignal $s(t)$ mit einem Ausgangssignal $f(t)$ verknüpft. Das Ausgangssignal $f(t)$ betrachtet man dabei als *Antwort* auf das Eingangssignal $s(t)$ (siehe Abbildung 3.1). Dieser Zugang hat nichts speziell mit der Quantentheorie zu tun und ist in sehr vielen technischen Gebieten von großem Nutzen, insbesondere auf dem Gebiet der Signalverarbeitung.

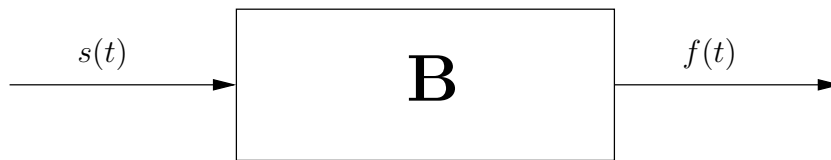


Abbildung 3.1: Eingangs- und Ausgangssignal (Antwort) an einer *black box*.

Eine Antwort ist **linear**, wenn gilt, dass aus allen

$$B [s_i(t)] = f_i(t) \tag{3.1}$$

folgt

$$B [\alpha s_1(t) + \beta s_2(t)] = \alpha f_1(t) + \beta f_2(t) \quad \forall \alpha, \beta \in \mathbb{R} . \tag{3.2}$$

Dieser lineare Zusammenhang ist häufig dann gegeben, wenn das Eingangssignal sehr klein ist. Weiterhin fordert man **Kausalität**, also dass aus

$$s(t) = 0 \quad \forall t < t_1 \tag{3.3}$$

folgt

$$f(t) = 0 \quad \forall t < t_1 . \tag{3.4}$$

Häufig, aber nicht immer, gilt **Zeittranslationsinvarianz**. Mit anderen Worten, die *black box* hat keine innere Uhr. Es gilt dann $\forall s(t)$ und $\tau \in \mathbb{R}$

$$B [s(t + \tau)] = f(t + \tau) . \tag{3.5}$$

Bei Linearität gilt allgemein

$$f(t) = \int_{\mathbb{R}} \chi(t, t') s(t') dt' . \tag{3.6}$$

Dies folgt aus

$$\begin{aligned}
 s(t) &= \int_{-\infty}^{\infty} \delta(t-t') s(t') dt' \\
 \Rightarrow f(t) = B[s(t)] &= B \left[\int_{-\infty}^{\infty} \delta(t-t') s(t') dt \right] \\
 &= \int_{-\infty}^{\infty} \underbrace{B[\delta(t-t')]}_{=: \chi(t,t')} s(t') dt',
 \end{aligned} \tag{3.7}$$

wobei im letzten Schritt die Linearität explizit ausgenutzt wurde. Bei Kausalität gilt zusätzlich

$$\chi(t, t') = 0 \quad \forall t < t'. \tag{3.8}$$

Zuletzt soll nun noch gezeigt werden, dass bei Zeittranslationsinvarianz

$$\chi(t, t') = \chi(t - t') \tag{3.9}$$

gilt, d.h. es muss nur eine Zeitabhängigkeit bekannt sein. Aus

$$f(t + \tau) = \int_{-\infty}^{\infty} \chi(t, t') s(t' + \tau) dt' \quad \forall \tau \tag{3.10}$$

folgt mit $t = 0, t' \rightarrow t' - \tau$

$$f(\tau) = \int_{-\infty}^{\infty} \chi(0, t' - \tau) s(t') dt'. \tag{3.11}$$

Also muss nur $\chi(0, t' - \tau)$ bekannt sein, um das Ausgangssignal berechnen zu können. Es ist somit aufgrund der Zeittranslationsinvarianz lediglich die zeitliche Differenz zwischen Eingangs- und Ausgangssignal relevant. Daraus folgt $\forall \tau \in \mathbb{R}$

$$\chi(t, t') = \chi(t + \tau, t' + \tau) = \chi(t - t', 0) =: \chi(t - t'), \tag{3.12}$$

wobei für das letzte Gleichheitszeichen $\tau = -t'$ gewählt wurde. Für die Antwort $f(t)$ gilt dann

$$f(t) = \int_{-\infty}^{\infty} \chi(t - t') s(t') dt', \tag{3.13}$$

d.h. es liegt eine Faltung vor. Bei Kausalität gilt

$$\chi(t) = 0 \quad \forall t < 0. \tag{3.14}$$

3.2 Kubo-Formalismus

Nachdem im vorherigen Abschnitt die lineare Antworttheorie allgemein dargestellt wurde, soll diese nun für den Fall quantenmechanischer Systeme spezialisiert werden.

Als Ausgangssituation sei bei $t = -\infty$ ein quantenmechanisches System im Gleichgewicht gegeben. Dies sei beschrieben durch den Dichteoperator $\hat{\rho}_0$ und den Hamiltonoperator \hat{H}_0 . Für $t > -\infty$ werde das System gestört durch

$$\hat{\phi}(t) = -\hat{A}s(t) , \quad (3.15)$$

wobei \hat{A} einen Operator darstellt (z.B. eine Spinkomponente) und $s(t)$ eine Funktion, die für $t \rightarrow -\infty$ gegen Null geht (z.B. ein Magnetfeld). Der Operator \hat{A} ist hermitesch.

Der gesamte Hamiltonoperator

$$\hat{H}(t) = \hat{H}_0 + \hat{\phi}(t) \quad (3.16)$$

bestimmt über die von-Neumann-Gleichung

$$\frac{d}{dt}\rho(t) = -\frac{i}{\hbar} [\hat{H}, \hat{\rho}(t)] \quad (3.17)$$

den Dichteoperator $\hat{\rho}(t)$, der für $t \rightarrow -\infty$ in $\hat{\rho}_0$ übergeht. Eine typische Fragestellung der Festkörperphysik ist folgende: Wie ändert sich der zeitliche Mittelwert einer Größe, gegeben durch einen Operator \hat{B} , gegenüber dem Gleichgewichtsmittelwert

$$\langle \hat{B} \rangle_{\hat{\rho}_0} = \text{Sp} (\hat{B} \hat{\rho}_0) =: B_0 . \quad (3.18)$$

Ziel ist es also die Größe

$$\langle \hat{B} \rangle_{\hat{\rho}(t)} = \text{Sp} (\hat{B} \hat{\rho}(t)) \quad (3.19)$$

zu bestimmen und somit $f(t) := \langle \hat{B} \rangle_{\hat{\rho}(t)} - B_0$. Zur Berechnung von (3.19) benutzen wir das Wechselwirkungsbild der Quantenmechanik, das einem Operator \hat{X} mit Hilfe der unitären Transformation

$$\hat{U}_0(t) = \exp \left(-\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t \right) , \quad (3.20)$$

welche die „Hauptdynamik“ enthält, den Operator

$$\hat{X}_W(t) = \hat{U}_0^\dagger(t) \hat{X} \hat{U}_0(t) \quad (3.21)$$

zuordnet. Setzen wir $\hat{X} = \hat{\rho}$, so ergibt sich die Bewegungsgleichung für $\hat{\rho}$ im Wechselwirkungsbild

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \hat{\rho}_W(t) &= \frac{\partial}{\partial t} \left(\exp \left(\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t \right) \hat{\rho}(t) \exp \left(-\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t \right) \right) \\ &= \hat{U}_0^\dagger(t) \left(\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 \hat{\rho}(t) + \underbrace{\frac{d}{dt} \hat{\rho}(t) - \hat{\rho}(t) \frac{i}{\hbar} \hat{H}_0}_{= -\frac{i}{\hbar} [\hat{H}, \hat{\rho}(t)]} \right) \hat{U}_0(t) \\ &= \hat{U}_0^\dagger(t) \left(-\frac{i}{\hbar} [\hat{H}, \hat{\rho}(t)] + \frac{i}{\hbar} [\hat{H}_0, \hat{\rho}(t)] \right) \hat{U}_0(t) \\ &= \hat{U}_0^\dagger(t) \frac{i}{\hbar} [\hat{A}s(t), \hat{\rho}(t)] \hat{U}_0(t) \\ &= \frac{i}{\hbar} \left(\hat{U}_0^\dagger(t) \hat{A} \underbrace{\hat{U}_0(t) \hat{U}_0^\dagger(t)}_{=1} \hat{\rho}(t) \hat{U}_0(t) - \hat{U}_0^\dagger(t) \hat{\rho}(t) \underbrace{\hat{U}_0(t) \hat{U}_0^\dagger(t)}_{=1} \hat{A} \hat{U}_0(t) \right) s(t) \\ &= \frac{i}{\hbar} [\hat{A}_W(t), \hat{\rho}_W(t)] s(t) . \end{aligned} \quad (3.22)$$

Diese Differentialgleichung wandeln wir mit der Anfangsbedingung

$$\hat{\rho}_W(t \rightarrow -\infty) = \hat{\rho}_0 \quad (3.23)$$

in eine Integralgleichung um

$$\hat{\rho}_W(t) - \hat{\rho}_0 = \int_{-\infty}^t \frac{d}{dt} \hat{\rho}_W(t') dt' = \frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t [\hat{A}_W(t'), \hat{\rho}_W(t')] s(t') dt' . \quad (3.24)$$

Die Integralgleichung (3.24) lösen wir durch Iteration. Dazu setzen wir $\hat{\rho}_0$ auf der rechten Seite ein und erhalten dadurch $\hat{\rho}_W$ in 1. Ordnung in $s(t)$

$$\hat{\rho}_W(t) = \hat{\rho}_0 + \frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t [\hat{A}_W(t'), \hat{\rho}_0] s(t') dt' + \mathcal{O}(s(t)^2) . \quad (3.25)$$

Bemerkung: Das Einsetzen von Gleichung (3.25) in Gleichung (3.24) führt zum quadratischen Response, z.B. Photoemission $\propto |E|^2$; der kubische Response ist wichtig in der nichtlinearen Optik.

Die lineare Antwort (linearer Response) auf eine Störung erhält man durch Einsetzen von Gleichung (3.25) in Gleichung (3.19)

$$\langle \hat{B} \rangle_{\hat{\rho}(t)} = \text{Sp} \left(\hat{B} \hat{\rho}(t) \right) = \text{Sp} \left(\hat{U}_0(t) \hat{U}_0^\dagger(t) \hat{B} \hat{U}_0(t) \hat{U}_0^\dagger(t) \hat{\rho}(t) \right) \quad (3.26a)$$

$$\underbrace{=}_{\text{zykl. Invarianz unter der Spur}} \text{Sp} \left(\hat{B}_W(t) \hat{\rho}_W(t) \right) \quad (3.26b)$$

$$= B_0 + \frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t \text{Sp} \left(\hat{B}_W(t) [\hat{A}_W(t'), \hat{\rho}_0] \right) s(t') dt' + \mathcal{O}(s(t)^2) \quad (3.26c)$$

$$= B_0 + f(t) + \mathcal{O}(s(t)^2) . \quad (3.26d)$$

Die zyklische Invarianz unter der Spur ist eine wichtige Rechenregel

$$\begin{aligned} \text{Sp} \left(\hat{B} [\hat{A}, \hat{\rho}_0] \right) &= \text{Sp} \left(\hat{B} \hat{A} \hat{\rho}_0 - \hat{B} \hat{\rho}_0 \hat{A} \right) = \text{Sp} \left((\hat{B} \hat{A} - \hat{A} \hat{B}) \hat{\rho}_0 \right) \\ &= \left\langle [\hat{B}, \hat{A}] \right\rangle_{\hat{\rho}_0} . \end{aligned} \quad (3.27)$$

Also lässt sich Gleichung (3.26c) schreiben als

$$\begin{aligned} \langle \hat{B} \rangle_{\hat{\rho}(t)} &= B_0 + \frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t \text{Sp} \left(\hat{B}_W(t) [\hat{A}_W(t'), \hat{\rho}_0] \right) s(t') dt' + \mathcal{O}(s(t)^2) \\ &= B_0 + \int_{-\infty}^{\infty} \underbrace{\Theta(t-t') \frac{i}{\hbar} \left\langle [\hat{B}_W(t), \hat{A}_W(t')] \right\rangle_{\hat{\rho}_0}}_{=:\chi_{BA}(t,t')} s(t') dt' + \mathcal{O}(s(t)^2) . \end{aligned} \quad (3.28)$$

Die soeben definierte Funktion

$$\chi_{BA}(t, t') := \frac{i}{\hbar} \left\langle [\hat{B}_W(t), \hat{A}_W(t')] \right\rangle_{\hat{\rho}_0} \Theta(t-t') \quad (3.29)$$

heißt **verallgemeinerte Suszeptibilität** oder **Response-Funktion** oder auch **Greenfunktion** (bis auf das Vorzeichen). Es kann leicht gezeigt werden, dass $\chi_{BA}(t, t')$ nur von der Differenz $t - t'$ abhängt, da \hat{H}_0 konstant und somit das System translationsinvariant in der Zeit ist. Es hat keine innere Uhr, also gilt

$$\chi_{BA}(t, t') = \chi_{BA}(t - t') . \quad (3.30)$$

Die physikalische Bedeutung von $\chi_{BA}(t - t')$ wurde in ihrer Allgemeinheit zuerst von Ryogo Kubo (1957) erkannt: Die lineare Antwort auf eine Störung lässt sich auf Gleichgewichtserwartungswerte zurückführen. Gleichgewichts-Korrelationsfunktionen gehören heute zu den wichtigsten Messgrößen der Festkörperphysik.

Die alleinige Abhängigkeit von $t - t'$ in χ_{BA} kann ausgenutzt werden, um Fouriertransformationen durchzuführen

$$s(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} s(\omega) e^{-i\omega t} d\omega \quad (3.31a)$$

$$f(t) = \langle \hat{B} \rangle_{\hat{\rho}(t)} - B_0 = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} f(\omega) e^{-i\omega t} d\omega \quad (3.31b)$$

$$\chi_{BA}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \chi_{BA}(t) e^{i\omega t} dt . \quad (3.31c)$$

Mathematisch gesehen handelt es sich in Gleichung (3.28) um eine Faltung. Da bekanntlich eine Fouriertransformation eine Faltung von zwei Funktionen in ein Produkt überführt, gilt einfach

$$f(\omega) = \chi_{BA}(\omega) s(\omega) . \quad (3.32)$$

3.3 Formale Eigenschaften der Response-Funktion

3.3.1 Beziehungen für physikalische Observable

Für physikalische Observable \hat{A}, \hat{B} hermitesch gilt

$$\chi_{BA}^*(t) = \chi_{BA}(t) \quad (3.33a)$$

$$\Rightarrow \chi_{BA}^*(\omega) = \chi_{BA}(-\omega) \quad (3.33b)$$

$$\Rightarrow \text{Re}(\chi_{BA}(\omega)) \quad \text{ist gerade in } \omega \quad (3.33c)$$

$$\Rightarrow \text{Im}(\chi_{BA}(\omega)) \quad \text{ist ungerade in } \omega . \quad (3.33d)$$

Dabei folgt (3.33a) aus (3.29) und (3.33b) aus (3.31c).

3.3.2 Kramers-Kronig-Relationen

- Die Fouriertransformierte $\chi_{BA}(\omega)$ ist der Grenzfall der Laplacetransformierten

$$\chi_{BA}(z) = \int_0^{\infty} \chi_{BA}(t) e^{izt} dt , \quad \text{Im } z > 0 \quad (3.34)$$

mit

$$\chi_{BA}(\omega) = \lim_{\delta \rightarrow 0^+} \chi_{BA}(\omega + i\delta) \quad \text{mit } \omega \in \mathbb{R}. \quad (3.35)$$

- Wenn $\chi_{BA}(t)$ beschränkt ist, so ist $\chi_{BA}(z)$ eine in der oberen komplexen Halbebene holomorphe Funktion. Die Funktion $\chi_{BA}(t)$ ist beschränkt, wenn \hat{B} und \hat{A} es sind. Selbst wenn sie es nicht sind, ist es physikalisch meist sinnvoll von der Beschränktheit von $\chi_{BA}(t)$ auszugehen. Außerdem reicht für die absolute Konvergenz des Integrals in Gleichung (3.34), dass $\chi_{BA}(t)$ schwächer als jede Exponentialfunktion wächst. Das bedeutet, dass ein potenzartiger Anstieg ($\propto t^n$) auch erlaubt ist.
- Dass $\chi_{BA}(t) = 0$ für $t < 0$ gilt, folgt aus der Kausalität: Wirkung nach Ursache. Für $|z| \rightarrow \infty$ verschwindet $\chi_{BA}(z) \propto \frac{1}{z}$. Man erkennt dies daran, dass e^{izt} für immer größer werdenden $\text{Im } z$ immer schneller abfällt. Daraus folgt im Rahmen der Funktionentheorie, dass $\chi_{BA}(z)$ als Cauchy-Integral

$$\chi_{BA}(z) = \frac{1}{2\pi i} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\chi_{BA}(\omega')}{\omega' - z} d\omega' \quad (\text{Im } z > 0) \quad (3.36)$$

dargestellt werden kann. Zu beachten ist, dass aufgrund der Eigenschaft $\chi_{BA}(z) \propto \frac{1}{z}$ lediglich über die reelle Achse integriert werden muss. Dies soll im Folgenden gezeigt werden. Ausgangspunkt ist dabei die Cauchysche-Integralformel

$$\chi_{BA}(z) = \frac{1}{2\pi i} \int_{\gamma} \frac{\chi_{BA}(\omega')}{\omega' - z} d\omega', \quad (3.37)$$

wobei γ eine einfach geschlossene Kurve in der oberen Halbebene ist, d.h. in dem Gebiet, in dem $\chi_{BA}(\omega')$ holomorph ist. Nun wählt man als Integrationsweg einen Halbkreis in der oberen Halbebene mit Radius R (vgl. Abbildung 3.2). Es muss nur noch gezeigt werden, dass wegen

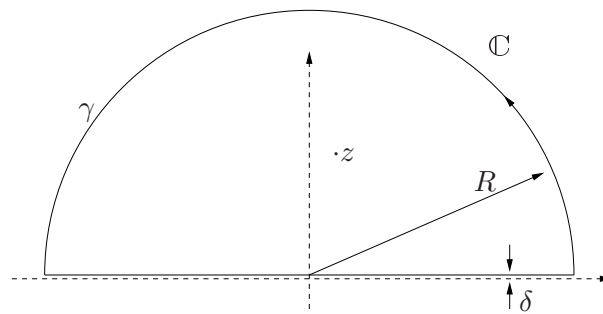


Abbildung 3.2: Integrationsweg

$\chi_{BA}(z) = \frac{\epsilon}{z} + \mathcal{O}\left(\frac{1}{z^2}\right)$ für $|z| \rightarrow \infty$ gilt, dass der obere Halbkreis für $R \rightarrow \infty$ nichts beiträgt. Der

Halbkreis wird mit $\omega' = R e^{i\varphi}$ parametrisiert, was $d\omega' = iR e^{i\varphi} d\varphi$ impliziert

$$\begin{aligned} \lim_{R \rightarrow \infty} \left| \int_{\varphi=0}^{\pi} \frac{\chi_{BA}(R e^{i\varphi}) R e^{i\varphi}}{R e^{i\varphi} - z} d\varphi \right| &\leq \lim_{R \rightarrow \infty} \int_{\varphi=0}^{\pi} \frac{|\chi_{BA}(R e^{i\varphi}) R e^{i\varphi}|}{R - |z|} d\varphi \\ &\leq \lim_{R \rightarrow \infty} \int_{\varphi=0}^{\pi} \left(\frac{cR}{R(R - |z|)} + \mathcal{O}(R^{-2}) \right) d\varphi \\ &= \lim_{R \rightarrow \infty} \frac{c\pi}{R - |z|} = 0 . \end{aligned} \tag{3.38}$$

Daher bleibt nur das Integral entlang der reellen Achse übrig, wobei wir uns merken, dass ω' eigentlich für $\lim_{\delta \rightarrow 0^+} (\omega' + i\delta)$ steht, also einen infinitesimalen positiven Imaginärteil besitzt. Das zugehörige $\chi_{BA}(\omega' + i0^+)$ ist die so genannte retardierte Suszeptibilität

$$\chi_{BA}^{\text{ret}}(\omega') = \lim_{\delta \rightarrow 0^+} \chi_{BA}(\omega' + i\delta) . \tag{3.39}$$

Aus dieser Darstellung folgen die Kramers-Kronig-Relationen. Dazu setzen wir $z = \omega + i\delta$ ($\delta > 0, \delta \rightarrow 0^+$)

$$\begin{aligned} \chi_{BA}(\omega) &= \frac{1}{2\pi i} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\chi_{BA}(\omega')}{\omega' - \omega - i\delta} d\omega' \\ &= \frac{1}{2\pi i} \left[\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\chi_{BA}(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' + i\pi \chi_{BA}(\omega) \right] , \end{aligned} \tag{3.40}$$

wobei \int für den Cauchy-Hauptwert

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(x) dx := \lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} \left(\int_{-\infty}^{x_0} f(x) dx + \int_{x_0}^{\infty} f(x) dx \right) \tag{3.41}$$

einer Funktion f mit der Singularität x_0 steht. Das zweite Gleichheitszeichen in Gleichung (3.40) resultiert aus der Verschiebung des ursprünglichen Integrationsweges, siehe Abbildung 3.3.

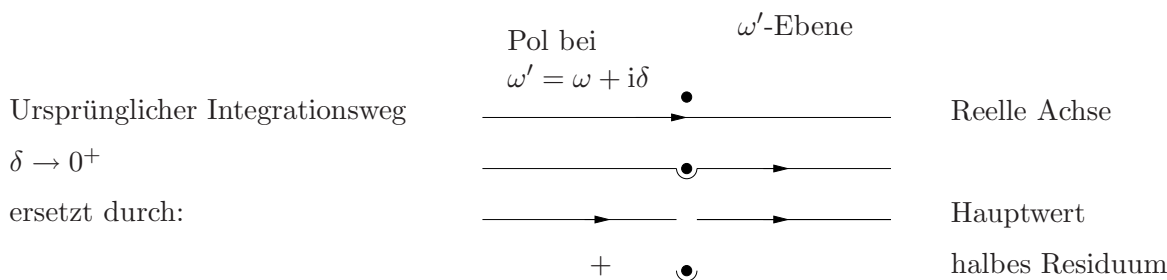


Abbildung 3.3: Verschiebung und Aufspaltung des Integrationswegs

Man beachte, dass der infinitesimale Halbkreis um den Pol eine δ -Funktion liefert

$$\lim_{R \rightarrow 0} \frac{1}{2\pi i} \int_{\pi}^{2\pi} \frac{\chi_{BA}(R e^{i\varphi} + \omega) iR e^{i\varphi} d\varphi}{R e^{i\varphi}} = \frac{i\pi}{2\pi i} \chi_{BA}(\omega) \quad \text{mit} \quad \omega' = \omega + R e^{i\varphi} . \tag{3.42}$$

Diese Gleichung und (3.41) werden häufig als formale Rechenregel

$$\frac{1}{x \mp i\delta} = P\frac{1}{x} \pm i\pi\delta(x) \quad (3.43)$$

formuliert, wobei P den Hauptwert („principal value“) bezeichnet. Aus Gleichung (3.40) folgt

$$\chi_{BA}(\omega) = \frac{1}{\pi i} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\chi_{BA}(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' \quad (3.44)$$

und mit $\omega \rightarrow -\omega$

$$\begin{aligned} \chi_{BA}(-\omega) &= \frac{1}{\pi i} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\chi_{BA}(\omega')}{\omega' + \omega} d\omega' \quad \omega' \rightarrow -\omega' \\ &= \frac{1}{\pi i} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\chi_{BA}(-\omega')}{-\omega' + \omega} d\omega' . \end{aligned} \quad (3.45)$$

Also gilt für den Realteil von $\chi_{BA}(\omega)$ unter Ausnutzung von Gleichung (3.33c)

$$\begin{aligned} \operatorname{Re} \chi_{BA}(\omega) &= \frac{1}{2} (\chi_{BA}(\omega) + \chi_{BA}(-\omega)) \\ &= \frac{1}{2\pi i} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\chi_{BA}(\omega') - \chi_{BA}(-\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' \\ &= \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\operatorname{Im} \chi_{BA}(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' , \end{aligned} \quad (3.46)$$

wobei wir auch Gleichung (3.33d) verwendet haben. Analog gilt für den Imaginärteil von $\chi_{BA}(\omega)$

$$\operatorname{Im} \chi_{BA}(\omega) = \frac{-1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\operatorname{Re} \chi_{BA}(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' . \quad (3.47)$$

Die Gleichungen (3.46) und (3.47) sind die so genannten Kramers-Kronig-Relationen, welche besagen, dass wenn $\operatorname{Im} \chi_{BA}(\omega)$ für *alle* Frequenzen bekannt ist, daraus $\operatorname{Re} \chi_{BA}(\omega)$ folgt und umgekehrt.

Es reicht also, nur den Imaginär- oder nur den Realteil zu messen. Allerdings muss man sich zur Verwendung der Kramers-Kronig-Relationen noch Informationen für $\chi_{BA}(\omega \rightarrow \infty)$ verschaffen.

Alternativ kann man ganz $\chi_{BA}(\omega)$ messen und die Kramers-Kronig-Relationen zur Überprüfung der Messgenauigkeit verwenden.

3.3.3 Energieabsorption

Als nächstes wollen wir die Energieabsorption ΔE bei einem Experiment, z.B. einer Absorptionsmessung, berechnen (vgl. Abbildung 3.4). Dabei werden wir sehen, dass man mit ihr gerade $\operatorname{Im} \chi_{BA}(\omega)$

messen kann. Wir betrachten

$$\Delta E = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d}{dt} \langle \hat{H}_0 \rangle_{\hat{\rho}(t)} dt = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d}{dt} \text{Sp} \left(\hat{H}_0 \hat{\rho}_W(t) \right) dt \quad (3.48a)$$

$$= \frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} \text{Sp} \left(\hat{H}_0 \left[\hat{A}_W(t), \hat{\rho}_W(t) \right] \right) s(t) dt \quad (3.48b)$$

$$= \frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} \text{Sp} \left(\hat{A}_W(t) \left[\hat{\rho}_W(t), \hat{H}_0 \right] \right) s(t) dt, \quad (3.48c)$$

wobei von (3.48b) nach (3.48c) die zyklische Invarianz unter der Spur verwendet wurde. Man beachte zusätzlich, dass in (3.48a) verwendet wurde, dass H_0 sich beim Übergang ins Wechselwirkungsbild nicht ändert.

Fragen wir nach dem linearen Beitrag in $s(t)$ zu ΔE , so setzen wir $\hat{\rho}_W(t) = \hat{\rho}_0 + \mathcal{O}(s(t))$ in der letzten Gleichung und finden wegen $\hat{\rho}_0 \propto e^{-\beta \hat{H}_0}$ sofort $[\hat{\rho}_0, \hat{H}_0] = 0$ und somit $\Delta E = \mathcal{O}(s^2(t))$.

Um die relevante zweite Ordnung zu berechnen, setzen wir (3.25) in (3.48c) ein

$$\Delta E = \frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dt s(t) \int_{-\infty}^t dt' s(t') \text{Sp} \left(\hat{A}_W(t) \frac{i}{\hbar} \left[\left[\hat{A}_W(t'), \hat{\rho}_0 \right], \hat{H}_0 \right] \right) + \mathcal{O}(s^3(t)). \quad (3.49)$$

Der verschachtelte Kommutator kann weiter vereinfacht werden. Dazu betrachten wir

$$\frac{\hbar}{i} \left[\frac{d}{dt} \hat{A}_W(t), \hat{\rho}_0 \right] = \left[\left[\hat{H}_0, \hat{A}_W(t) \right], \hat{\rho}_0 \right] \quad (3.50a)$$

$$= \left[\hat{H}_0 \hat{A}_W(t) - \hat{A}_W(t) \hat{H}_0, \hat{\rho}_0 \right] \quad (3.50b)$$

$$= \hat{H}_0 \hat{A}_W(t) \hat{\rho}_0 - \underbrace{\hat{A}_W(t) \hat{H}_0 \hat{\rho}_0}_{\hat{A}_W(t) \hat{\rho}_0 \hat{H}_0} - \underbrace{\hat{\rho}_0 \hat{H}_0 \hat{A}_W(t)}_{\hat{H}_0 \hat{\rho}_0 \hat{A}_W(t)} + \hat{\rho}_0 \hat{A}_W(t) \hat{H}_0 \quad (3.50c)$$

$$= \left[\hat{H}_0, \hat{A}_W(t) \hat{\rho}_0 \right] + \left[\hat{\rho}_0 \hat{A}_W(t), \hat{H}_0 \right] \quad (3.50d)$$

$$= \left[\left[\hat{\rho}_0, \hat{A}_W(t) \right], \hat{H}_0 \right] \quad (3.50e)$$

$$= - \left[\left[\hat{A}_W(t), \hat{\rho}_0 \right], \hat{H}_0 \right], \quad (3.50f)$$

wobei in (3.50a) die Heisenbergsche Bewegungsgleichung verwendet wurde. Aus Gleichung (3.49) und Gleichung (3.50f) folgt dann

$$\begin{aligned} \Delta E &= \frac{-i}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dt s(t) \int_{-\infty}^t dt' s(t') \underbrace{\frac{\partial}{\partial t'} \text{Sp} \left(\hat{A}_W(t) \left[\hat{A}_W(t'), \hat{\rho}_0 \right] \right)}_{\frac{\partial}{\partial t'} \text{Sp} \left(\hat{\rho}_0 \left[\hat{A}_W(t), \hat{A}_W(t') \right] \right)} \\ &= \frac{\partial}{\partial t'} \text{Sp} \left(\hat{\rho}_0 \left[\hat{A}_W(t), \hat{A}_W(t') \right] \right) \\ &= \frac{\partial}{\partial t'} \text{Sp} \left(\hat{\rho}_0 \left[\hat{A}_W(t-t'), \hat{A}_W(0) \right] \right) \\ &= \frac{\partial}{\partial t'} \Theta(t-t') \text{Sp} \left(\hat{\rho}_0 \left[\hat{A}_W(t-t'), \hat{A}_W(0) \right] \right) \\ &= \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial t'} \chi_{AA}(t-t'), \end{aligned} \quad (3.51)$$

wobei man beachte, dass $\partial_{t'}\Theta(t-t') = -\delta(t-t')$ keinen Beitrag liefert, da $\hat{A}_W(0)$ mit sich selbst kommutiert. Mit $\partial_{t'}\chi_{AA}(t-t') = -\partial_t\chi_{AA}(t-t')$ und $\partial_t\chi_{AA}(t-t') = 0 \quad \forall t < t'$ haben wir schließlich

$$\Delta E = \iint_{-\infty}^{\infty} dt dt' s(t) \left(\frac{\partial}{\partial t} \chi_{AA}(t-t') \right) s(t') . \quad (3.52)$$

Mit der Parseval-Identität

$$\int_{-\infty}^{\infty} f^*(t) g(t) dt = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} f^*(\omega) g(\omega) d\omega \quad (3.53)$$

folgt dann

$$\begin{aligned} \Delta E &= \int_{-\infty}^{\infty} dt \underbrace{s(t)}_{:=s^*(t)} \underbrace{\frac{\partial}{\partial t} \int_{-\infty}^{\infty} dt' \chi_{AA}(t-t') s(t')}_{:=g(t)} \\ &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} s^*(\omega) (-i\omega) \chi(\omega) s(\omega) d\omega . \end{aligned} \quad (3.54)$$

Wir haben dabei noch verwendet, dass die Ableitung ∂_t nach Fouriertransformation dem Faktor $-i\omega$ entspricht.

Da $s^*(\omega)s(\omega) = |s(\omega)|^2 = (\operatorname{Re} s(\omega))^2 + (\operatorname{Im} s(\omega))^2$ nach (3.33c) und (3.33d) eine gerade Funktion ist und $\operatorname{Re} \chi_{AA}(\omega)$ ebenfalls gerade ist, liefert das Integral über $\omega \operatorname{Re} \chi_{AA}(\omega)$ gerade null. Die Funktion $\omega \operatorname{Im} \chi_{AA}(\omega)$ ist gerade, wodurch sich deren Funktionswerte für negative und positive ω addieren. Es folgt somit aus Gleichung (3.54)

$$\boxed{\Delta E = \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} \omega |s(\omega)|^2 \operatorname{Im} \chi_{AA}(\omega) d\omega .} \quad (3.55)$$

Der absorptive Anteil der Suszeptibilität ist somit durch deren Imaginärteil gegeben.

3.3.4 Dissipations-Fluktuationstheorem

Im Folgenden werden wir zeigen, dass Absorption und Fluktuation eng miteinander verknüpft sind. Die Fluktuationsfunktion $F_{BA}(t)$ ist definiert durch

$$F_{BA}(t) = \frac{1}{2} \left\langle \left(\hat{B}_W(t) - B_0 \right) \left(\hat{A} - A_0 \right) + \left(\hat{A} - A_0 \right) \left(\hat{B}_W(t) - B_0 \right) \right\rangle_{\hat{\rho}_0} . \quad (3.56)$$

Zuerst finden wir

$$\begin{aligned} \left\langle \left(\hat{B}_W(t) - B_0 \right) \left(\hat{A} - A_0 \right) \right\rangle_{\hat{\rho}_0} &= \left\langle \hat{B}_W(t) \hat{A} \right\rangle_{\hat{\rho}_0} - B_0 \underbrace{\left\langle \hat{A} \right\rangle_{\hat{\rho}_0}}_{A_0} - \underbrace{\left\langle \hat{B}_W(t) \right\rangle_{\hat{\rho}_0}}_{B_0} A_0 + B_0 A_0 \\ &= \left\langle \hat{B}_W(t) \hat{A} \right\rangle_{\hat{\rho}_0} - A_0 B_0 , \end{aligned} \quad (3.57)$$

wobei wir wiederum die Zeittranslationsinvarianz ausgenutzt haben. Für die andere Reihenfolge ergibt sich analog

$$\left\langle \left(\hat{A} - A_0 \right) \left(\hat{B}_W(t) - B_0 \right) \right\rangle_{\hat{\rho}_0} = \left\langle \hat{A} \hat{B}_W(t) \right\rangle_{\hat{\rho}_0} - A_0 B_0 . \quad (3.58)$$

Schreiben wir die Spur explizit in der Eigenbasis von \hat{H}_0 aus ($\hat{H}_0 |n\rangle = E_n |n\rangle$), so erhalten wir

$$F_{BA}(t) = \frac{1}{2 \text{Sp}(e^{-\beta \hat{H}_0})} \left(\sum_{n,m} e^{-\beta E_n} e^{iE_n t/\hbar} \langle n | \hat{B} | m \rangle e^{-iE_m t/\hbar} \langle m | \hat{A} | n \rangle \right. \\ \left. + \sum_{n,m} e^{-\beta E_n} e^{iE_m t/\hbar} \langle n | \hat{A} | m \rangle e^{-iE_n t/\hbar} \langle m | \hat{B} | n \rangle \right) - A_0 B_0 \quad (3.59)$$

Vertauscht man in der zweiten Doppelsomme $n \leftrightarrow m$, so kann man Gleichung (3.59) wie folgt zusammenfassen

$$F_{BA}(t) = \frac{1}{2 \text{Sp}(e^{-\beta \hat{H}_0})} \left(\sum_{n,m} \left(e^{-\beta E_m} + e^{-\beta E_n} \right) e^{\frac{i}{\hbar}(E_n - E_m)t} \langle n | \hat{B} | m \rangle \langle m | \hat{A} | n \rangle \right) - \langle \hat{A} \rangle \langle \hat{B} \rangle . \quad (3.60)$$

Diese Gleichung (3.60) wird Spektraldarstellung oder Lehmann-Darstellung von $F_{BA}(t)$ genannt. Für die Fouriertransformierte

$$F_{BA}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega t} F_{BA}(t) dt \quad (3.61)$$

folgt daraus

$$F_{BA}(\omega) = \frac{\pi \hbar}{\text{Sp}(e^{-\beta \hat{H}_0})} \sum_{n,m} \langle n | \hat{B} | m \rangle \langle m | \hat{A} | n \rangle \underbrace{\left(e^{-\beta E_m} + e^{-\beta E_n} \right) \delta(\hbar\omega - E_m + E_n)}_{e^{-\beta E_n} (1 + e^{-\beta \hbar\omega}) \delta(\hbar\omega - E_m + E_n)} - 2\pi \hbar A_0 B_0 \delta(\hbar\omega) \quad (3.62a)$$

$$= \pi \hbar \left(1 + e^{-\beta \hbar\omega} \right) \rho(\hbar\omega) - 2\pi \hbar A_0 B_0 \delta(\hbar\omega) \quad (3.62b)$$

mit

$$\rho(\hbar\omega) := \frac{1}{\text{Sp}(e^{-\beta \hat{H}_0})} \sum_{n,m} \langle n | \hat{B} | m \rangle \langle m | \hat{A} | n \rangle e^{-\beta E_n} \delta(\hbar\omega - E_m + E_n) . \quad (3.63)$$

Die analoge Rechnung für $\text{Im} \chi_{BA}(\omega)$ liefert im Falle¹ $\hat{B} = \hat{A}^\dagger$ auf Grund des Kommutators

$$\text{Im} \chi_{BA}(\omega) = \pi \left(1 - e^{-\beta \hbar\omega} \right) \rho(\hbar\omega) . \quad (3.64)$$

Der Vergleich der beiden Spektraldarstellungen führt auf das **Dissipations-Fluktuationstheorem**

$$\boxed{\underbrace{\text{Im} \chi_{BA}(\omega)}_{\text{Dissipation}} = \frac{1}{\hbar} \underbrace{F_{BA}(\omega)}_{\text{Fluktuation}} \tanh \frac{\beta \hbar\omega}{2}} . \quad (3.65)$$

¹Für allgemeines \hat{B} muss $\text{Im} \chi_{BA}(\omega)$ durch $\frac{1}{2} (\chi_{BA}(\omega + i0^+) - \chi_{BA}(\omega - i0^+))$ ersetzt werden.

3.3.5 Einfaches Beispiel

Die in Abschnitt 3.3.1 bis 3.3.4 behandelten formalen Eigenschaften der Response-Funktion lassen sich leicht an einfachen Beispielen verifizieren. Zum Beispiel soll $\chi_{BA}(t)$ eine Grundfrequenz Ω enthalten und mit einer Zerfallszeit τ abklingen

$$\chi_{BA}(t) = \Theta(t)C \sin(\Omega t) e^{-\frac{t}{\tau}} . \quad (3.66)$$

Daraus ergibt sich für $\chi_{BA}(\omega)$ (vgl. Abbildung 3.5)

$$\begin{aligned} \chi_{BA}(\omega) &= \int_{-\infty}^{\infty} \Theta(t)C \sin(\Omega t) e^{-\frac{t}{\tau}} e^{i\omega t} dt \\ &= -\frac{iC}{2} \left(\int_0^{\infty} e^{i(\Omega+\omega+\frac{1}{\tau})t} - \int_0^{\infty} e^{i(-\Omega+\omega+\frac{1}{\tau})t} \right) dt \\ &= -\frac{iC}{2} \left(\frac{-1}{i(\omega+\Omega) - \frac{1}{\tau}} - \frac{-1}{i(\omega-\Omega) - \frac{1}{\tau}} \right) \\ &= \frac{C}{2} \left(\frac{(\omega+\Omega) - \frac{i}{\tau}}{(\omega+\Omega)^2 + \frac{1}{\tau^2}} - \frac{(\omega-\Omega) - \frac{i}{\tau}}{(\omega-\Omega)^2 + \frac{1}{\tau^2}} \right) . \end{aligned} \quad (3.67)$$

Dieses $\chi_{BA}(\omega)$ erfüllt Gleichung (3.33a) bis (3.33d). Für $\omega \rightarrow z$ ergibt sich die Laplacetransformation und $\chi_{BA}(z)$ ist proportional zu $\frac{1}{z}$ für $z \rightarrow \infty$. Daraus folgen alle weiteren Beziehungen (d.h. Kramers-Kronig etc.).

Bevor wir solche Korrelationsfunktionen kennenlernen, brauchen wir weitere elementare Erkenntnisse der Festkörpertheorie.

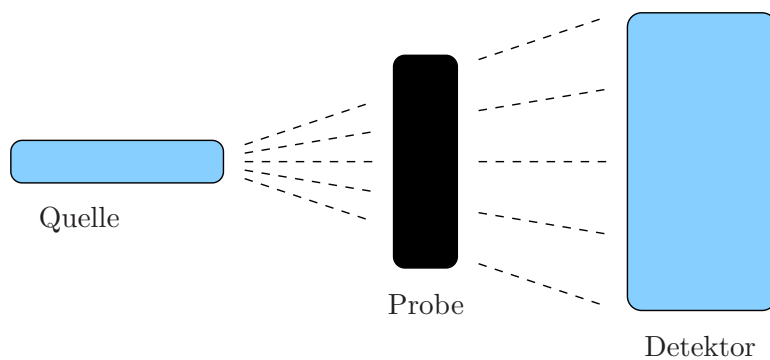
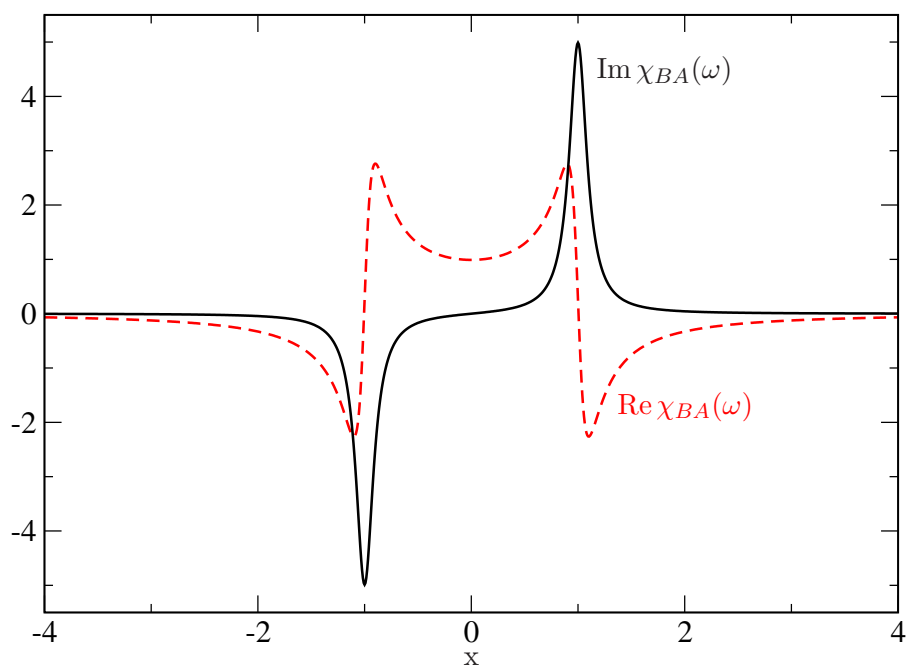


Abbildung 3.4: Fiktives Experiment

Abbildung 3.5: Real- und Imaginärteil von $\chi_{BA}(\omega)$ in Abhängigkeit von $x = \frac{\omega}{\Omega}$ für $C = 1$ und $\tau\Omega = 10$.

4 Atomare Einheiten und Festkörpereigenschaften - Entwicklungsparameter

Für die Übung haben wir die atomaren Einheiten ausgerechnet. Als typische Länge haben wir den Bohrschen Radius $a_0 = \hbar^2/me^2$ betrachtet. Viele Festkörpereigenschaften versteht man mit Hilfe der atomaren Einheiten, z.B. sind Atomabstände im Festkörper einige a_0 groß, woraus typische Ionisierungsenergien zwischen 5 und 25 eV ($\approx E_a = \hbar^2/ma_0^2$) folgen. Schmelztemperaturen der Metalle liegen bei ca. 1000 K $\ll T_a = E_a/k_B$, was daran liegt, dass mit einem *teilweisen* Aufbrechen der Gitterstruktur schon viel Entropie gewonnen werden kann, ohne dass die ganze atomare Energie aufgewendet werden muss. Die Kompressibilität von Metallen ist wesentlich größer als $1/P_a$ mit $P_a = E_a/a_0^3$, da $a > a_0$ ist, nämlich $a \approx 2$ bis $5a_0$ und der Abstand mit hoher Potenz eingeht $P_a \sim a^{-4}$. Die Zerreißeigenschaften von Metallen liegen bei $\approx 10^{-6}P_a$, was auf Baufehler wie Versetzungen und Störstellen im Metall zurückzuführen ist. Andere Größen wie der elektrische Widerstand liegen in der Nähe der atomaren Einheit.

Fazit: \hbar, e, m bestimmen weitgehend die Eigenschaften der *gewöhnlichen Materie*, für die jedoch $T \ll T_a$ und $P \ll P_a$ gilt.¹

Festkörper sind weitgehend mit *nichtrelativistischer* Quantenmechanik behandelbar. *Strahlungskorrekturen* gehen mit Potenzen von α , der dimensionslosen Sommerfeldschen Feinstrukturkonstanten $\alpha = e^2/\hbar c = 1/137,036$. Relativistische Effekte wie die Spin-Bahn-Kopplung sind nur für schwere Kerne wichtig, da dort die elektronischen Geschwindigkeiten in der Nähe der Atomkerne wesentlich höher sind. Solche Korrekturen sind aber nur für Details wichtig.

Schreiben wir den Hamiltonoperator auf **atomare** Einheiten um

$$\hat{\mathcal{H}}_0 = E_a \hat{H}, \quad (4.1)$$

mit $\vec{R} \rightarrow a_0 \vec{R}$ und $E_a = \hbar^2/ma_0^2$. Für die kinetische Energie der Elektronen erhalten wir

$$\sum_i \frac{\vec{p}_i^2}{2m} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i (\vec{\nabla}_i)^2 \quad \rightarrow \quad -\frac{\hbar^2}{2m a_0^2} \sum_i (\vec{\nabla}_i)^2 = E_a \frac{1}{2} \sum_i \Delta_i. \quad (4.2)$$

Schreiben wir analog alle weiteren Beiträge des Hamiltonoperators in atomaren Einheiten um, erhalten wir letztlich

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_i \Delta_i - \frac{1}{2} \sum_K \frac{m}{M_K} \Delta_K + \sum_{i < j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_{K < L} \frac{Z_K Z_L}{|\vec{R}_K - \vec{R}_L|} - \sum_{i, K} \frac{Z_K}{|\vec{r}_i - \vec{R}_K|}. \quad (4.3)$$

Die Indizes K, L nummerieren Atomkerne, die Indizes i, j Elektronen. Als *nicht-triviale Parameter* bleiben m/M_K und Z_K , wobei Z_K und M_K bis auf Isotopieeffekte zusammenhängen. Der Einfluss von

¹Bei weißen Zwergen hingegen gilt $T \gg T_a$ und $P \gg P_a$, weil Atome dort in ihre Bestandteile zerlegt sind.

Z_K ist ähnlich kompliziert wie in der Atomphysik: Schaleneffekte dominieren. *Einfach* ist nur der Einfluss von $m/M_K \approx 10^{-4}$. Diese Erkenntnis von **Born und Oppenheimer** führt zur sogenannten **adiabatischen Näherung** oder auch **Born-Oppenheimer-Näherung**. Diese wollen wir zunächst qualitativ kennenlernen:

Für eine grobe Abschätzung nehmen wir die Massen der Kerne als gleich an, also $M_K = M \forall K$. Sei das System aus Kernen und Elektronen im Gleichgewicht. Im zeitlichen Mittel gibt es also keine Kräfte zwischen den Teilchen. Bei *Schwankungen* um die Gleichgewichtslage sind die Kräfte bei Kernen und Elektronen gleich

$$\vec{K}_a \approx M \ddot{\vec{R}} \approx m \ddot{\vec{r}}. \quad (4.4)$$

Die Kerne sind also sehr viel langsamer als die Elektronen. In grober Näherung sind Elektronen- und Kernbewegung voneinander **entkoppelt**. Diese **Fast-Lokalisierung der Kerne** ist hochgradig nicht-trivial und bildet die Basis der Chemie, in der man in Molekülgerüsten denkt. Ausnahmen wie NH_3 oder Wasserstoffbrückenbindungen kann man quantenmechanisch verstehen.

Auslenkungen des Kerns aus seiner Ruhelage beschreiben wir durch ein Oszillatorpotential

$$\frac{M}{2} \omega_K^2 (\Delta \vec{R})^2. \quad (4.5)$$

Bei $\Delta R \approx a_0$ ändert sich die Energie des Elektronensystems in der Umgebung um E_a

$$\frac{1}{2} E_a \approx \frac{M}{2} \omega_K^2 a_0^2.$$

Stellen wir diese Gleichung um, so finden wir, dass die Eigenfrequenzen des Kerns ω_K proportional zu den Eigenfrequenzen des H-Atoms $\omega_a = \hbar/ma_0^2$ sind

$$\omega_K^2 \approx \frac{E_a}{a_0^2} \frac{1}{M} = \frac{\hbar^2}{ma_0^2} \frac{m}{ma_0^2} \frac{1}{M} = \frac{m}{M} \omega_a^2, \quad (4.6)$$

wobei m die Elektronenmasse und M eine typische Kernmasse sei. Wir erhalten daher die Relation

$$\boxed{\frac{\omega_K}{\omega_a} \approx \sqrt{\frac{m}{M}}}. \quad (4.7)$$

Typische Impulse und Auslenkungen schwerer Kerne können aus der Nullpunktsenergie abgeschätzt werden zu

$$\frac{p_K^2}{2M} \approx \frac{\hbar \omega_K}{2} \approx \frac{M \omega_K^2}{2} (\Delta R)^2. \quad (4.8)$$

Damit erhalten wir

$$p_K^2 = M \hbar \omega_K = M \sqrt{\frac{m}{M}} \hbar \omega_a = M \sqrt{\frac{m}{M}} \frac{p_a^2}{m} = \sqrt{\frac{M}{m}} p_a^2. \quad (4.9)$$

Das Verhältnis des Impulses bzw. der Auslenkung eines schweren Kerns zum Impuls p_a bzw. zur Auslenkung eines Elektrons ist daher

$$\boxed{\frac{p_K}{p_a} = \sqrt[4]{\frac{M}{m}}} \quad \text{bzw.} \quad \boxed{\frac{\Delta R_K}{a_0} = \sqrt[4]{\frac{m}{M}}}. \quad (4.10)$$

Betrachten wir die kinetische Energie der Kerne $T_{\text{Kern}} = -\frac{1}{2} \sum_K \frac{m}{M_K} \Delta_K$ als Störung, so erhalten wir als *Entwicklungsparameter* für die Energie $\sqrt{\frac{m}{M}} \approx \frac{1}{50}$, was klein, aber nicht sehr klein ist. Der ungestörte Hamiltonoperator

$$\hat{H}_0 = \hat{H} - \hat{T}_{\text{Kern}} \quad (4.11)$$

hängt *parametrisch* von den Orten der Kerne \vec{R}_K ab. Im Prinzip berechnen wir die elektronische Grundzustandsenergie $E_0(\{R_K\})$ und minimieren sie, was allerdings selbst für Moleküle im Allgemeinen undurchführbar ist. Daher nehmen wir die Gitter- oder Molekülstruktur meist als gegeben hin.

5 Periodische Strukturen

Kristalle sind *einfacher* zu beschreiben als ungeordnete Körper wie Gläser, Gummi etc., welche in *metastabilen* Zuständen sind.

Definition (Bravaisgitter): Ein *Bravaisgitter* ist ein Punktgitter Γ , welches durch

$$\vec{l} = l_1\vec{a}_1 + l_2\vec{a}_2 + l_3\vec{a}_3 \tag{5.1}$$

beschrieben wird mit $\vec{l} \in \Gamma$ und $l_i \in \mathbb{Z}$. Die Basisvektoren \vec{a}_i spannen eine Elementarzelle des Gitters auf. Allerdings ist weder die Wahl der $\{\vec{a}_i\}$ noch die Elementarzelle eindeutig. Nur das durch die Basisvektoren definierte Volumen

$$V_e = (\vec{a}_1 \times \vec{a}_2) \cdot \vec{a}_3 \tag{5.2}$$

ist eindeutig, was man daran sieht, dass die Gesamtanzahl N der Elementarzellen und das Gesamtvolumen V festliegen mit $V = V_e \cdot N$.

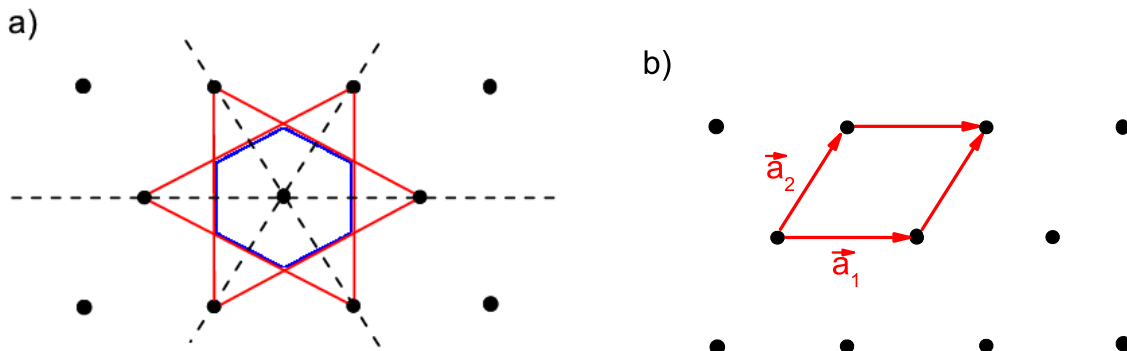
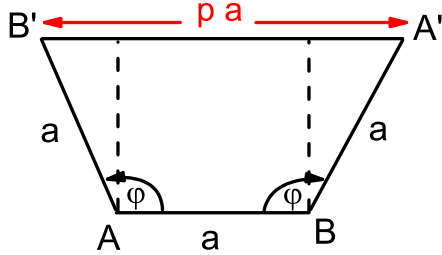


Abbildung 5.1: a) Wigner-Seitz-Zelle eines Dreiecksgitters. Das Sechseck spiegelt die sechszählige Symmetrie des Gitters wider. b) Zum Vergleich ist eine einfachere, aber weniger symmetrische, Elementarzelle gezeigt.

Definition (Wigner-Seitz-Zelle): Eine *Wigner-Seitz-Zelle* ist eine *eindeutige* Elementarzelle, die um einen mathematischen Gitterpunkt die volle Symmetrie des Bravaisgitters hat. Die Konstruktion einer dreidimensionalen Wigner-Seitz-Zelle über Mittelebenen ist bekannt. Abb.5.1 zeigt ein Beispiel in zwei Dimensionen mit Mittelgeraden.

Es gibt zwei Klassen von *Punktsymmetrien* im Bravaisgitter.

- 1) *Drehungen* um Achsen durch feste Gitterpunkte



Dabei gilt folgende Einschränkung

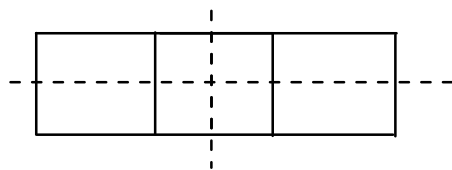
$$\overline{A'B'} = \overline{AB} \cdot p \quad \text{mit } p \in \mathbb{Z}$$

$$a + 2a \underbrace{\sin\left(\varphi - \frac{\pi}{2}\right)}_{-\cos(\varphi)} = ap$$

$$\Rightarrow \cos(\varphi) = \frac{1-p}{2}$$

Es gibt also nur Symmetrieachsen mit $\varphi = \frac{2\pi}{n}$ mit $n = 2, 3, 4, 6$, d.h. 2., 3., 4. und 6. Ordnung, da $|\cos(\varphi)| \leq 1$. Es gibt *keine* fünfzählige Symmetrie in echten Kristallen. Quasikristalle hingegen können eine fünfzählige Drehsymmetrie aufweisen.

2) Spiegelungen an Symmetrieebenen



Die Menge aller Spiegelungen und Drehungen, die an einem Kristall durchgeführt werden können, bilden die Punktgruppe des Kristalls. Es gibt sieben Kristallsysteme: triklin, monoklin, rhombisch, tetragonal, rhomboedrisch (oder auch trigonal), hexagonal, kubisch

Die Symmetrie einer Punktgruppe kann auf mehrere Arten realisiert werden. Die *kubische* Punktgruppe kann z.B. auf drei Arten – durch ein einfach kubisches (sc für *simple cubic*), durch ein kubisch raumzentriertes (bcc für *body-centered cubic*) oder durch ein kubisch flächenzentriertes (fcc für *face-centered cubic*) Gitter – realisiert sein. Auf diese Weise kommt man zu 14 Bravaisgittern im dreidimensionalen Raum, siehe Abb. 5.2.

Die Bedeutung der Bravaisgitter liegt darin, dass physikalische Eigenschaften durch Funktionen dargestellt werden können, die auf dem Bravaisgitter periodisch sind. Wie bereits bekannt ist, können periodische Funktionen durch eine Fourierreihe dargestellt werden

$$f(\vec{r} + \vec{l}) = f(\vec{r}) = \sum_{\vec{g}} e^{i\vec{g}\vec{r}} f_{\vec{g}}, \tag{5.3}$$

wobei $f_{\vec{g}} = \frac{1}{V_e} \int_{EZ} f(\vec{r}) e^{-i\vec{g}\vec{r}} d^3r$ der Fourierkoeffizient und V_e das Volumen der Elementarzelle ist. Die

Periodizitätsbedingung $e^{i\vec{g}\vec{l}} = 1$ ($\Leftrightarrow e^{i\vec{g}\vec{a}_i} = 1$ mit $i = 1, 2, 3$) wird durch solche \vec{g} erfüllt, die das **reziproke Gitter** $\vec{g} \in \Gamma^*$ bilden

$$\vec{g} = g_1 \vec{b}_1 + g_2 \vec{b}_2 + g_3 \vec{b}_3 \tag{5.4}$$

mit $g_i \in \mathbb{Z}$. Die Basisvektoren des Gitters \vec{a}_i sind mit den Basisvektoren des reziproken Gitters \vec{b}_i durch

$$\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi \delta_{ij} \tag{5.5}$$

verknüpft. Die Basisvektoren des reziproken Gitters können explizit mit Hilfe der Basisvektoren des Gitters berechnet werden

$$\vec{b}_i = \frac{2\pi}{V_e} \vec{a}_j \times \vec{a}_k \tag{5.6}$$

mit i, j, k zyklisch. Das Volumen der Einheitszelle $V_e = \vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)$ steht mit dem Volumen des reziproken Gitters durch

$$V_e^* = \frac{(2\pi)^3}{V_e} \tag{5.7}$$

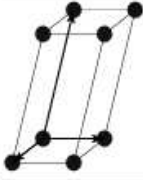
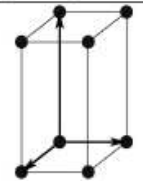
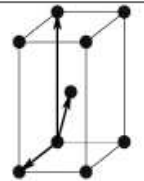
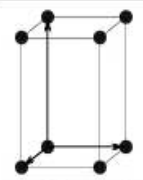
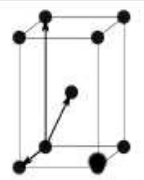
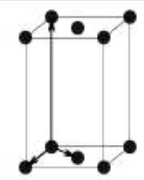
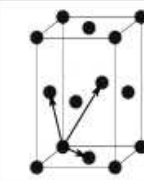
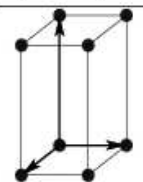
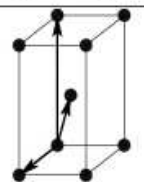
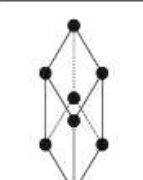

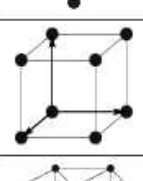
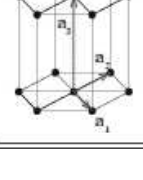


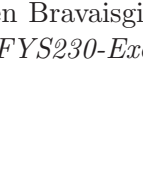
Bravais lattice	Parameters	Simple (P)	Volume centered (I)	Base centered (C)	Face centered (F)
Triclinic	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$ $\alpha_{12} \neq \alpha_{23} \neq \alpha_{31}$				
Monoclinic	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$ $\alpha_{23} = \alpha_{31} = 90^\circ$ $\alpha_{12} \neq 90^\circ$				
Orthorhombic	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$ $\alpha_{12} = \alpha_{23} = \alpha_{31} = 90^\circ$				
					
Tetragonal	$a_1 = a_2 \neq a_3$ $\alpha_{12} = \alpha_{23} = \alpha_{31} = 90^\circ$				
Trigonal	$a_1 = a_2 = a_3$ $\alpha_{12} = \alpha_{23} = \alpha_{31} < 120^\circ$				
Cubic	$a_1 = a_2 = a_3$ $\alpha_{12} = \alpha_{23} = \alpha_{31} = 90^\circ$				
Hexagonal	$a_1 = a_2 \neq a_3$ $\alpha_{12} = 120^\circ$ $\alpha_{23} = \alpha_{31} = 90^\circ$				

Abbildung 5.2: Abgebildet sind alle möglichen Bravaisgitter im dreidimensionalen Raum. Die Abbildung wurde <http://folk.uio.no/dragos/Solid/FYS230-Exercises.html> entnommen.

in Beziehung.

Eine Gleichung

$$\vec{g} \cdot \vec{l} = 2\pi c = \text{const.} \quad (5.8)$$

beschreibt eine Ebene senkrecht zum konstanten Vektor \vec{g} . Bei $c = 0$ hat man eine Ebene durch den Ursprung.

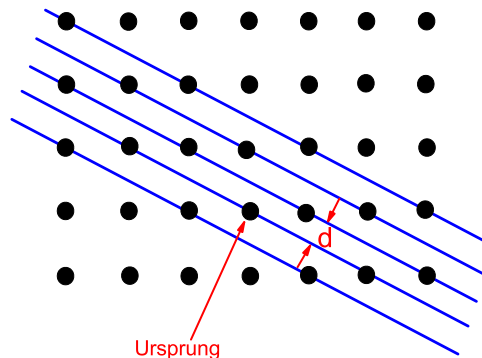


Abbildung 5.3: Beispiel für Netzebenen zu $(\bar{g}_1 = 1, \bar{g}_2 = 2)$.

Legen wir den Ursprung in einen Punkt des Bravaisgitters (siehe Abb.5.3) und stellen wir \vec{l} wie in (5.1) dar, erhalten wir

$$\frac{\vec{g} \cdot \vec{l}}{2\pi} = \sum_{i=1}^3 g_i l_i = c \quad c \in \mathbb{Z}. \quad (5.9)$$

Es gibt beliebig viele (l_1, l_2, l_3) -Tupel, die (5.9) erfüllen. Diese (l_1, l_2, l_3) -Tupel spannen eine Netzebene des Bravaisgitters auf. Wenn alle $c \in \mathbb{Z}$ zugelassen werden entsteht ein Stapel von unendlich vielen parallelen Netzebenen, siehe Abb. 5.3.

Unter den g_1, g_2, g_3 gibt es einen teilerfremden Satz $\bar{g}_1, \bar{g}_2, \bar{g}_3$, die sogenannten *Miller-Indizes*. Dieser Satz von $\bar{g}_1, \bar{g}_2, \bar{g}_3$ ermöglicht es uns, den *minimalen* Abstand zweier benachbarter Netzebenen zu berechnen, der sich für $c = 1$ ergibt

$$\boxed{\vec{d} \cdot \vec{g} = 2\pi}. \quad (5.10)$$

Wir finden $|d| = \frac{2\pi}{|\vec{g}|}$. Die Zahlentheorie lehrt uns, dass (5.9) bei teilerfremden $\{\bar{g}_i\}$ tatsächlich für $c = 1$ erfüllt werden kann.

Die **Wigner-Seitz-Zelle des reziproken Gitters** heißt **1. Brillouin-Zone**.

Um $\vec{g} \in \Gamma^*$ zu messen, ist Strahlung mit einer Wellenlänge im Bereich $\lambda \lesssim a_0$ erforderlich. Mit der Dispersionsbeziehung $\omega = ck = c \frac{2\pi}{\lambda}$ folgt, dass nach

$$\hbar\omega \gtrsim \frac{hc}{a_0} \approx \text{keV} \quad (5.11)$$

die erforderliche Strahlung sehr hochenergetisch ist, z.B. Röntgenlicht. Mit $E_n = \frac{p^2}{2M_n}$ für Neutronen erreicht man ähnliche Wellenlängen bei deutlich kleineren Energien.

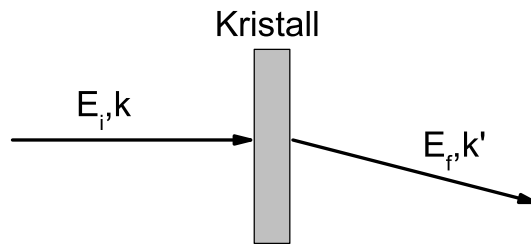


Abbildung 5.4: Grundschemata eines Streuexperimentes

5.1 Streuung und Braggbedingung

Bei der Streuung massiver Teilchen werden Teilchen mit einer Anfangsenergie $E_i = \hbar^2 \vec{k}^2 / 2M$ in einem Anfangszustand, einer ebenen Welle mit Normierung $e^{i\vec{k}\vec{r}} / (2\pi)^{3/2}$, an einer Probe, beschrieben durch ein gitterperiodisches Streupotential $f(\vec{r}) = f(\vec{r} + \vec{l})$, gestreut (vgl. Abb. 5.4). Nach der Streuung besitzen die Teilchen die Energie $E_f = \hbar^2 \vec{k}'^2 / 2M$ und sie sind im Endzustand $e^{i\vec{k}'\vec{r}} / (2\pi)^{3/2}$. Für Photonen gilt analog $E_i = c|\vec{k}|$ und $E_f = c|\vec{k}'|$. Im Falle der *elastischen* Streuung gilt $|\vec{k}| = |\vec{k}'|$, \vec{k} und \vec{k}' sind vom Betrag her gleich. Jedoch wird sich die Richtung von \vec{k}' von der von \vec{k} unterscheiden. Wie wahrscheinlich das Ereignis der Streuung eines Teilchen mit Wellenvektor \vec{k} ist, kann in 1. Born'scher Näherung, also in Störungstheorie 1. Ordnung, mittels des Matrixelements I berechnet werden

$$\begin{aligned}
 I &\approx \langle \vec{k}' | f(\vec{r}) | \vec{k} \rangle = \frac{1}{(2\pi)^3} \int_V e^{-i\vec{k}'\vec{r}} f(\vec{r}) e^{i\vec{k}\vec{r}} d^3r \\
 &\stackrel{(5.3)}{=} \frac{1}{(2\pi)^3} \sum_{\vec{g}} f_{\vec{g}} \int e^{i(\vec{k}-\vec{k}'+\vec{g})\vec{r}} d^3r \\
 &= \sum_{\vec{g}} f_{\vec{g}} \delta(\vec{k} + \vec{g} - \vec{k}').
 \end{aligned} \tag{5.12}$$

Die Streuung an einem perfekten Kristall ergibt die *Auswahlregel*

$$\boxed{\vec{k}' = \vec{k} + \vec{g}}, \tag{5.13}$$

aus der man durch Messung von \vec{k} und \vec{k}' den Vektor \vec{g} ermitteln und somit das reziproke Gitter Γ^* messen kann. In der Praxis folgt noch mehr, da man aus der Intensität der Reflexe sowohl $f_{\vec{g}}$ als auch die Dichteverteilung der Kerne und der Elektronen im Kristall erhält. Somit kann die Kristallstruktur experimentell untersucht werden.

Aus der Auswahlregel (5.13) folgern wir für elastische Streuung die *Braggbedingung* (5.16). Wir betrachten

$$(\vec{k}')^2 = (\vec{k} + \vec{g})^2 = \vec{k}^2 + 2\vec{g} \cdot \vec{k} + \vec{g}^2 \tag{5.14}$$

Mit $|\vec{k}| = \frac{2\pi}{\lambda}$, $|\vec{k}'| = \frac{2\pi}{\lambda}$ und $|\vec{g}| = \frac{2\pi n}{d}$, wobei der Netzaabstand d aus den Miller-Indizes berechnet wird und $n \in \mathbb{Z}$, folgt

$$2\vec{k}\vec{g} + \vec{g}^2 = 0 \quad \Rightarrow \quad 2|\vec{k}| \cos(\theta + \frac{\pi}{2}) + |\vec{g}| = 0, \tag{5.15}$$

wobei die Winkelverhältnisse in Abbildung 5.5 illustriert sind. Mit $\cos(\theta + \frac{\pi}{2}) = -\sin(\theta)$ bekommen wir schließlich die Braggbedingung

$$\boxed{2d \sin(\theta) = n\lambda \quad n \in \mathbb{Z}}. \tag{5.16}$$

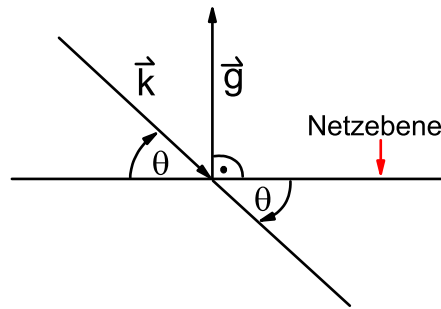


Abbildung 5.5: Winkelverhältnisse bei der Braggstreuung an Netzebenen

5.2 Kristallgitter

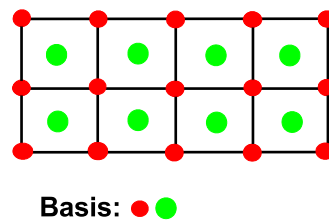


Abbildung 5.6: Quadratgitter mit zweiatomiger Basis

Ein Kristallgitter besteht aus einem Bravaisgitter und einer *Basis* (Atome), wie es exemplarisch in Abb. 5.6 dargestellt ist. Ein Kristall besteht aus gegeneinander verschobenen Bravaisgittern. Gegenüber dem Bravaisgitter ohne Basis gibt es neue Symmetrieelemente:

- Unter *Schraubenachsen* verstehen wir die Drehung um eine Achse und eine Parallelverschiebung um einen Bruchteil der Gitterperiode in Achsenrichtung, siehe Abb.5.7.
- Unter einer *Gleitspiegelebene* verstehen wir die Spiegelung an einer Ebene und die Parallelverschiebung in eine Richtung in der Spiegelebene um die kleinste halbe Gitterperiode.

Die Unterschiede zwischen den neuen und den alten Symmetrieelementen fallen nicht ins Gewicht, wenn man die Richtungsabhängigkeit makroskopischer physikalischer Größen untersucht. Dann kann man die geringere Symmetrie des Kristalls durch Untergruppen der Punktgruppe des Bravaisgitters beschreiben. Ein Schema der Symmetriehierarchien ist in Abb. 5.8 gezeigt.

Weitere für uns wichtige Kenngrößen in Kristallgittern sind:

- Die **Koordinationszahl** ist die Anzahl nächster Nachbarn. Im sc-Gitter beträgt sie 6, im bcc-Gitter 8 und im fcc-Gitter 12.
- Die dichteste Kugelpackung findet man im fcc- und im hcp-Gitter (*hexagonal closed packed*).
- Im Kristall ist die elektrische Leitfähigkeit im Allgemeinen ein Tensor

$$\vec{j} = \underline{\sigma} \vec{E} \quad \Leftrightarrow \quad j_i = \sum_k \sigma_{ik} E_k. \quad (5.17)$$

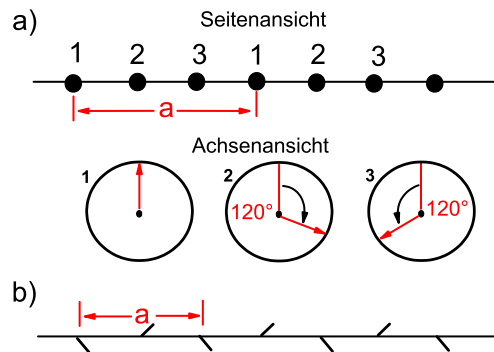


Abbildung 5.7: Illustration einer Schraubenachse (a) und einer Gleitspiegelebene (b) mit Gitterkonstante a

Bei kubischer Symmetrie ist σ_{ik} isotrop, d.h.

$$\underline{\sigma} = \sigma \mathbb{1} \quad \Leftrightarrow \quad \sigma_{ik} = \sigma \delta_{ik}. \quad (5.18)$$

- Nach der **dc**-Leitfähigkeit (direct current=Gleichstrom) unterscheidet man zwischen Isolatoren und Leitern.

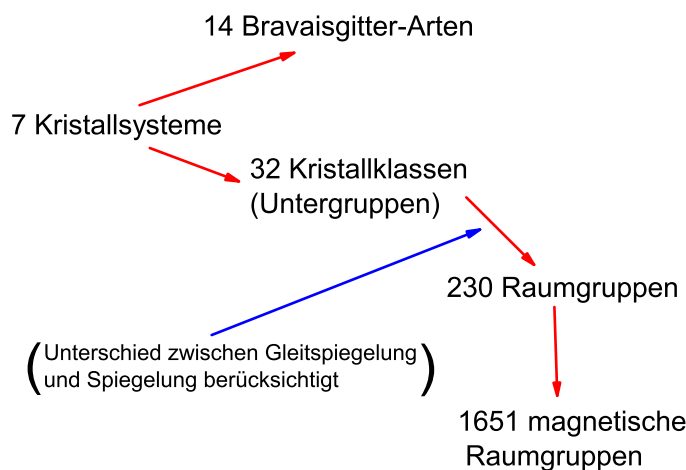


Abbildung 5.8: Hierarchie der Translations- und Punktsymmetrien, siehe auch *M. Böhm, Symmetrien in Festkörpern, Wiley*.

5.3 Eigenfunktionen bei diskreter Translationssymmetrie

Im Kristallgitter ist die Physik invariant gegen diskrete Translationen um $\vec{l} \in \Gamma$. Daher wollen wir die Eigenfunktionen des entsprechenden Operators

$$\widehat{T}_{\vec{l}} = e^{-\frac{i}{\hbar} \vec{l} \cdot \vec{p}} \quad (5.19)$$

auffinden. Es gilt

$$\widehat{T}_{\vec{l}}^{-1} \widehat{r} \widehat{T}_{\vec{l}} = \widehat{r} + \vec{l}$$

Aus der Quantenmechanik wissen wir nämlich, dass für zwei Operatoren A und B gilt $e^A B e^{-A} = B + C$, wenn $C = [A, B]$ und $[C, A] = 0$. Es gilt dann für jede Potenz von \widehat{r} und damit auch für jede Funktion $f(\widehat{r})$

$$\widehat{T}_{\vec{l}}^{-1} f(\widehat{r}) \widehat{T}_{\vec{l}} = f(\widehat{r} + \vec{l}).$$

Sei $\hbar \vec{k}$ ein Eigenwert von \vec{p} im Zustand $|\vec{k}\rangle$, also

$$\widehat{p} |\vec{k}\rangle = \hbar \vec{k} |\vec{k}\rangle.$$

Dann gilt

$$\widehat{T}_{\vec{l}} |\vec{k}\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar} \vec{l} \cdot \hbar \vec{k}} |\vec{k}\rangle = e^{-i \vec{l} \cdot \vec{k}} |\vec{k}\rangle \quad (5.20)$$

Also ist $e^{-i \vec{l} \cdot \vec{k}}$ ein Eigenwert zum Translationsoperator $\widehat{T}_{\vec{l}}$ und $|\vec{k}\rangle$ der zugehörige Eigenzustand. Der Eigenwert $e^{-i \vec{l} \cdot \vec{k}}$ von $\widehat{T}_{\vec{l}}$ im Zustand $|\vec{k}\rangle$ bleibt ungeändert, wenn wir von \vec{k} zum äquivalenten Gitterpunkt $\vec{k} + \vec{g}$ mit $\vec{g} \in \Gamma^*$ übergehen, da $e^{-i \vec{l} \cdot \vec{g}} = 1$ für $\vec{g} \in \Gamma^*$. Wir beschränken uns daher bei der *Klassifikation der Eigenwerte von $\widehat{T}_{\vec{l}}$ auf \vec{k} aus der 1. Brillouin-Zone* (1. BZ).

Der Zustand $|\vec{k}\rangle$ war bisher ein Eigenzustand von \widehat{p} und damit eine ebene Welle in Ortsdarstellung. Nun verallgemeinern wir aber und fordern *nur* noch, dass $|\vec{k}\rangle$ Eigenzustand zu $T_{\vec{l}}$ mit Eigenwert $e^{-i \vec{l} \cdot \vec{k}}$ ist. Welche Eigenschaften hat dann die zugehörige Wellenfunktion $\psi_{\vec{k}}(\vec{r})$? Wir werten auf zwei Arten aus

$$\begin{aligned} \langle \vec{r} | \widehat{T}_{\vec{l}} |\vec{k}\rangle &= \langle \widehat{T}_{\vec{l}}^\dagger \vec{r} | \vec{k}\rangle = \langle \vec{r} - \vec{l} | \vec{k}\rangle = \psi(\vec{r} - \vec{l}) \\ \Rightarrow \psi_{\vec{k}}(\vec{r} - \vec{l}) &= e^{-i \vec{l} \cdot \vec{k}} \langle \vec{r} | \vec{k}\rangle = e^{-i \vec{l} \cdot \vec{k}} \psi_{\vec{k}}(\vec{r}). \end{aligned} \quad (5.21)$$

Die allgemeine Funktion $u_{\vec{k}}(\vec{r}) = e^{-i \vec{r} \cdot \vec{k}} \psi_{\vec{k}}(\vec{r})$, die eine Art ebene Welle beschreibt, ist gitterperiodisch, denn

$$u_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{l}) = e^{-i \vec{k} \cdot (\vec{r} + \vec{l})} \underbrace{\psi_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{l})}_{e^{i \vec{k} \cdot \vec{l}} \psi_{\vec{k}}(\vec{r})} = e^{-i \vec{r} \cdot \vec{k}} \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = u_{\vec{k}}(\vec{r}). \quad (5.22)$$

Die Eigenfunktionen des Translationsoperators $\widehat{T}_{\vec{l}}$ heißen *Blochfunktionen*. Sie haben die Gestalt

$$\boxed{\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i \vec{k} \cdot \vec{r}} u_{\vec{k}}(\vec{r})} \quad (5.23)$$

mit $u_{\vec{k}}(\vec{r}) = u_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{l})$ und $\vec{k} \in 1. \text{ BZ}$. Blochfunktionen sind im Allgemeinen *keine reinen ebenen Wellen* mehr. Sie bestehen aus Überlagerungen von ebenen Wellen mit den Wellenvektoren $\vec{k} + \vec{g}$ mit \vec{k} fest, aber $\vec{g} \in \Gamma^*$.

Zur Abzählung der \vec{k} -Werte in der 1. BZ wählen wir periodische Randbedingungen für die Blochfunktionen. Nach N Atomen wiederholt sich dann der eindimensionale Kristall. Analoges gilt in mehreren Dimensionen. Im Dreidimensionalen ist ein Kristall als Parallelepiped mit Kantenvektoren der Länge $\vec{L}_i = N_i \vec{a}_i$ darstellbar. Dieser enthält $N = N_1 \cdot N_2 \cdot N_3$ Elementarzellen und hat das Gesamtvolumen $V = N \cdot V_e$. Die periodischen Randbedingungen im großen Volumen führen wegen der Bedingung

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{L}_i) = \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i \vec{k} \cdot \vec{r}} u_{\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i \vec{k} \cdot (\vec{r} + \vec{L}_i)} \underbrace{u_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{L}_i)}_{\psi_{\vec{k}}(\vec{r})} \quad (5.24)$$

über $e^{i\vec{k}\cdot\vec{L}_i} = 1$ auf $\vec{k}\cdot\vec{a}_i = \frac{2\pi}{N_i}p_i$ mit $p_i \in \mathbb{Z}$. Ausgedrückt durch die Einheitsvektoren $\{\vec{b}_i\}$ des reziproken Gitters folgt

$$\boxed{\vec{k} = \sum_i \frac{p_i}{N_i} \vec{b}_i}. \quad (5.25)$$

Die Beschränkung der $\{p_i\}$ auf Werte innerhalb der Wigner-Seitz-Zelle des reziproken Gitters Γ^* ist im Allgemeinen schwieriger geschlossen hinzuschreiben. Daher wählt man meist eine einfache Elementarzelle von Γ^* , z.B. das von den $\{\vec{b}_i\}$ aufgespannte Parallelepipid. Dann gilt offensichtlich

$$p_i \in \{0, 1, 2, \dots, N_i - 1\}.$$

Verkürzt werden wir im Folgenden diese reziproke Elementarzelle Brillouinzone oder auch BZ nennen.

Für die Anzahl der \vec{k} -Werte in der BZ gilt $N = N_1 \cdot N_2 \cdot N_3$. Zu jedem \vec{k} -Wert gehört das Volumen

$$\Delta k^3 = \frac{1}{N} \underbrace{\vec{b}_1 \cdot (\vec{b}_2 \times \vec{b}_3)}_{V_e^*} = \frac{1}{N} \frac{(2\pi)^3}{V_e} = \frac{(2\pi)^3}{V}. \quad (5.26)$$

Es gilt im sogenannten *thermodynamischen Grenzfall* mit $V \rightarrow \infty$ und $\Delta k^3 \rightarrow dk^3$

$$\boxed{\sum_{\vec{k} \in 1. \text{ BZ}} F(\vec{k}) = \sum_{\vec{k} \in 1. \text{ BZ}} F(\vec{k}) \frac{V}{(2\pi)^3} \Delta \vec{k}^3 \rightarrow \frac{V}{(2\pi)^3} \int_{1. \text{ BZ}} F(\vec{k}) dk^3}. \quad (5.27)$$

Diesen Limes sollten Sie sich einfach merken.

5.4 Gitterschwingungen

5.4.1 Born-Oppenheimer-Näherung (quantitativ)

Die Besonderheit bei der sogenannten *Born-Oppenheimer-Näherung* liegt darin, dass man die kinetische Energie der Kerne als Störung betrachtet, wir schreiben den Hamiltonoperator daher in der Form

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{T}_{\text{Kern}}. \quad (5.28)$$

Der ungestörte Hamiltonoperator $\hat{H}_0(\vec{R})$ hängt parametrisch von den Kernkoordinaten $\vec{R} = (\dots \vec{R}_K \dots)$ ab. In Kapitel 7 werden wir Verfahren zur Berechnung der Eigenfunktionen von $\hat{H}_0(\vec{R})$ kennenlernen. Hier betrachten wir das Eigenwertproblem für die Elektronen als gelöst durch die Eigenwertgleichungen

$$\hat{H}_0(\vec{R}) \varphi_n(\vec{r}, \vec{R}) = \varepsilon_n(\vec{R}) \varphi_n(\vec{r}, \vec{R}), \quad (5.29)$$

wobei der Index n den Satz der Quantenzahlen für die Elektronen bezeichnet. In \vec{r} ist der Satz aller Elektronenkoordinaten zusammengefasst. Die $\varphi_n(\vec{r}, \vec{R})$ bilden eine *Basis* für ein festes \vec{R} . Das optimale \vec{R} , welches uns die Kristallstruktur festlegt, wird im Prinzip durch Minimierung der elektronischen Grundzustandsenergie bestimmt, also aus $\min_{\vec{R}} \{\varepsilon_0(\vec{R})\}$.

- 1) Gesucht sind zunächst die Eigenfunktionen $\psi(\vec{r}, \vec{R})$ von \hat{H} . Wie bereits bekannt ist, können wir die Eigenfunktionen nach den Basisfunktionen φ_n eindeutig entwickeln

$$\psi(\vec{r}, \vec{R}) = \sum_n \psi_n(\vec{R}) \varphi_n(\vec{r}, \vec{R}), \quad (5.30)$$

wobei die $\psi_n(\vec{R})$ Entwicklungskoeffizienten sind, die parametrisch von \vec{R} abhängen. Aus der zeitunabhängigen Schrödingergleichung erhalten wir dann

$$\begin{aligned} & \left(\hat{H} - E \right) \psi(\vec{r}, \vec{R}) = 0 \\ \Leftrightarrow & \left(\hat{H}_0 + \hat{T}_{\text{Kern}} - E \right) \sum_n \psi_n(\vec{R}) \varphi_n(\vec{r}, \vec{R}) = 0, \end{aligned} \quad (5.31)$$

wobei E die Eigenenergie ist. Da \hat{H}_0 nur die kinetische Energie der Elektronen \hat{T}_{el} enthält, differenzieren wir nur nach \vec{r} , so dass gilt

$$\hat{H}_0 \psi_n(\vec{R}) = \psi_n(\vec{R}) \hat{H}_0. \quad (5.32)$$

Für die kinetische Energie der Kerne gilt aber¹

$$\begin{aligned} \hat{T}_{\text{Kern}}(\psi_n \cdot \varphi_n) &= \frac{1}{2} \sum_K \frac{m}{M_K} (\hat{P}_K)^2 (\psi_n \cdot \varphi_n) \\ &= \frac{1}{2} \sum_K \frac{m}{M_K} \left[\left(\hat{P}_K^2 \psi_n \right) \cdot \varphi_n + \psi_n \left(\hat{P}_K^2 \varphi_n \right) + 2 \left(\hat{P}_K \psi_n \right) \cdot \left(\hat{P}_K \varphi_n \right) \right]. \end{aligned} \quad (5.33)$$

Damit wird (5.31) zu

$$\begin{aligned} 0 &= \left(\hat{H}_0 + \hat{T}_{\text{Kern}} - E \right) \sum_n \varphi_n(\vec{r}, \vec{R}) \psi_n(\vec{R}) \\ &= \sum_n (\varepsilon_n(\vec{R}) - E) \varphi_n \psi_n + \sum_n \varphi_n \hat{T}_{\text{Kern}} \psi_n + \sum_n \sum_K \frac{m}{2M_K} \left[2(\hat{P}_K \varphi_n) \hat{P}_K + (\hat{P}_K^2 \varphi_n) \right] \psi_n. \end{aligned} \quad (5.34)$$

Skalare Multiplikation mit φ_j^* und das Skalarprodukt bezüglich \vec{r}

$$\int_{-\infty}^{\infty} \varphi_j^*(\vec{r}, \vec{R}) \varphi_n(\vec{r}, \vec{R}) d^{3N} r = \delta_{jn}$$

ergeben für alle j

$$\boxed{\left(\hat{T}_{\text{Kern}} + \varepsilon_j(\vec{R}) - E \right) \psi_j(\vec{R}) + \sum_n \hat{C}_{jn}(\vec{R}, \vec{P}) \psi_n(\vec{R}) = 0,} \quad (5.35)$$

wobei wir definieren

$$\begin{aligned} \hat{C}_{jn}(\vec{R}, \vec{P}) &:= \sum_K \frac{m}{M_K} \int_{-\infty}^{\infty} d^{3N} r \left(\varphi_j^*(\vec{r}, \vec{R}) \left(\hat{P}_K \varphi_n(\vec{r}, \vec{R}) \right) \hat{P}_K + \frac{1}{2} \varphi_j^*(\vec{r}, \vec{R}) \left(\hat{P}_K^2 \varphi_n(\vec{r}, \vec{R}) \right) \right) \\ &= \sum_K \frac{m}{M_K} \left(A_{jn}^{(K)}(\vec{R}) \hat{P}_K + B_{jn}^{(K)}(\vec{R}) \right). \end{aligned} \quad (5.36)$$

Dabei verwenden wir offensichtlich

¹Wir nutzen die Leibniz-Regel $(f \cdot g)'' = f'' \cdot g + 2f' \cdot g' + f \cdot g''$. Allgemein gilt $(fg)^m = \sum_{j=0}^m \binom{m}{j} f^{(j)} g^{(m-j)}$.

$$\begin{aligned}\vec{A}_{jn}^{(K)}(\vec{R}) &:= \int_{-\infty}^{\infty} dr^{3N} \varphi_j^*(\vec{r}, \vec{R}) \left(\widehat{P}_K \varphi_n(\vec{r}, \vec{R}) \right) \\ B_{jn}^{(K)}(\vec{R}) &:= \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} dr^{3N} \varphi_j^*(\vec{r}, \vec{R}) \left(\widehat{P}_K^2 \varphi_n(\vec{r}, \vec{R}) \right).\end{aligned}\tag{5.37}$$

- 2) Nun wollen wir nach $\kappa = \sqrt[4]{m/M}$ entwickeln, wobei M die Protonenmasse sei. Diesen Entwicklungsparameter verwenden wir, da wir aus den Überlegungen zu Kapitel 3 wissen, dass die Fluktuationen mit κ skalieren. Wir verwenden formal $M_K = \mathcal{O}(M)$. Der elektronische Grundzustand liegt bei $n = 0$ mit der Grundzustandsenergie $\varepsilon_0(\vec{R})$. Deren Minimum bezüglich \vec{R} definiert die Kristall- oder Molekülstruktur, die durch \vec{R}_0 gegeben ist. Wir schreiben $\vec{R} = \vec{R}_0 + \kappa \widehat{\rho}$, wobei $\widehat{\rho}$ die Größenordnung 1 hat, und für den kanonischen Impuls $\widehat{\Pi}_K$ zu $\widehat{\vec{p}}$

$$\widehat{\vec{p}} = \frac{\widehat{\Pi}_K}{\kappa},\tag{5.38}$$

so dass $[\rho_K^\alpha, \Pi_K^\beta] = i\hbar \delta_{\alpha\beta} \delta_{KK'}$ weiterhin gilt. Damit gilt für die kinetische Energie der Atomkerne

$$\widehat{T}_{\text{Kern}} = \sum_K \frac{m}{2M_K} \widehat{P}_K^2 = \frac{m}{2M} \sum_{\vec{K}} \frac{M}{M_K} \frac{1}{\kappa^2} \widehat{\Pi}_K^2 = \frac{\kappa^2}{2} \sum_{\vec{K}} \frac{M}{M_K} \widehat{\Pi}_K^2.\tag{5.39}$$

Da \vec{R}_0 die Gleichgewichtslage ist, beginnt die Entwicklung von $\varepsilon_0(\vec{R})$ quadratisch in $\widehat{\rho}$, was uns an den harmonischen Oszillator erinnert. Es ist

$$\varepsilon_0(\vec{R}) = \varepsilon_0(\vec{R}_0) + \frac{\kappa^2}{2} \sum_{K, K'} \sum_{\alpha, \beta} \phi_{\alpha\beta}(K, K') \rho_K^\alpha \rho_{K'}^\beta + \mathcal{O}(\kappa^3).\tag{5.40}$$

Die Matrix $\underline{\phi}$ ist die Hesse-Matrix, welche reell symmetrisch und positiv-(semi)definit ist. Das Wort *semi* kommt herein, da es sechs kollektive Auslenkungen gibt, für die sich $\varepsilon_0(\vec{R})$ nicht ändert. Globale Verschiebungen aller Atomkerne in die drei Raumrichtungen ändern auf Grund der Translationsinvarianz die elektronische Energie nicht. Für diese $\underline{\rho}$ hat $\underline{\phi}$ also die Eigenwerte 0. Für globale Rotationen gilt dasselbe.

Nun schätzen wir \widehat{C}_{jn} ab. Die Integrale $\vec{A}_{jn}^{(K)}$ und $B_{jn}^{(K)}$ sind proportional zu κ^0 ², daher ist der erste relevante Anteil zu $\widehat{C}_{jn} \propto \kappa^4/\kappa$. Er rührt von $\vec{A}_{jn}^{(K)}$ her und berücksichtigt $\widehat{P}_K \propto 1/\kappa$. Der zweite Anteil ist proportional zu κ^4 und rührt von $B_{jn}^{(K)}$ her. Folglich können Beiträge von \widehat{C}_{jn} in 5.35 bis in Ordnung κ^2 vernachlässigt werden. Bis zu dieser Ordnung wird die Gitterbewegung konsistent beschrieben durch

$$\frac{\kappa^2}{2} \left[\sum_{\vec{K}} \frac{M}{M_K} \widehat{\Pi}_K^2 + \sum_{K, K'} \sum_{\alpha, \beta} \phi_{\alpha\beta}(K, K') \rho_K^\alpha \rho_{K'}^\beta \right] \psi_0(\vec{R}) = \left(E - \varepsilon_0(\vec{R}_0) \right) \psi_0(\vec{R}).\tag{5.41}$$

²Dies sieht man am deutlichsten *ohne* die Reskalierung auf $\widehat{\rho}$ und $\widehat{\Pi}$.

In dieser so genannten *harmonischen Näherung* faktorisiert die Wellenfunktion des Gesamtsystems und beschreibt eine *adiabatische* Bewegung

$$\psi(\vec{r}, \vec{R}) = \psi_0(\vec{\rho}) \cdot \varphi_0(\vec{r}, \vec{R}_0) \quad (5.42)$$

mit $\vec{\hat{R}} = \vec{R}_0 + \kappa \vec{\hat{\rho}}$.

- 3) Die Nullpunktenergien der Phononen liefern $\hbar\omega := E - \epsilon_0(\vec{R}_0) \propto \kappa^2$. Identisch null sind die Beiträge $\psi_j(\vec{R})$ mit $j \neq 0$. Beachten Sie, dass wir also annehmen, dass das System elektronisch immer im Grundzustand ist.
- 4) Im Folgenden betrachten wir anharmonische Korrekturen. Wir gehen also über die harmonische Näherung hinaus, behalten aber die adiabatische Beschreibung (5.42) bei. Harmonische Näherung und adiabatische Näherung sind also zu trennen. Erstere beinhaltet letztere – aber nicht umgekehrt.

Bei Molekülen und Halbleitern gilt

$$\underbrace{\epsilon_j - \epsilon_0}_{\mathcal{O}(\kappa^0)} + \underbrace{\epsilon_0 - E}_{\mathcal{O}(\kappa^2)} = \epsilon_j - E = \mathcal{O}(\kappa^0) \quad \text{für } j \neq 0. \quad (5.43)$$

Dies gilt *nicht* für Metalle, da diese beliebig kleine Anregungsenergien besitzen und somit $\epsilon_j - E = \mathcal{O}(\kappa^2)$ möglich ist. Aus (5.43) folgt über Störungstheorie für (5.35) in den \hat{C} -Termen, dass

$$\psi_j \sim \hat{C}_{j0} \psi_0 = \mathcal{O}(\kappa^3). \quad (5.44)$$

Nichtadiabatische Korrekturen zur Wellenfunktion sind also proportional zu $\mathcal{O}(\kappa^3)$. Ihr Einfluss auf die Energie ist nach (5.35) $\propto \kappa^6$ wegen der Rückwirkung von ψ_j auf ψ_0 in zweiter Ordnung Störungstheorie. Folglich kann man in (5.35) ohne Mitnahme von $\psi_j(\vec{R})$ mit $j \neq 0$ über die harmonische Näherung hinausgehen, und zwar bis in Ordnung κ^5 , wenn man \hat{C}_{00} mit berücksichtigt. Das System aus Elektronen und Kernen bleibt *adiabatisch*. In *adiabatischer Näherung* haben wir somit

$$\left[\hat{T}_{\text{Kern}} + \epsilon_0(\vec{R}) - E + \hat{C}_{00}(\vec{R}, \vec{P}) \right] \psi_{\text{an harm}}(\vec{R}) = 0, \quad (5.45)$$

wobei wir $\epsilon_0(\vec{R})$ bis einschließlich κ^5 entwickeln.

- 5) Bei Metallen sind nicht-adiabatische Terme wichtig, was zur später zu besprechenden Elektron-Phonon-Wechselwirkung führt. Wegen des Faktors κ kann man jedoch auch in Metallen die Elektron-Phonon-Wechselwirkung in Störungstheorie behandeln, was Inhalt des so genannten *Migdaltheorems* von 1958 ist.

6 Phononen

6.1 Allgemeines

Zur Beschreibung von Phononen schreiben wir (5.41) als

$$\hat{H}_{\text{ph}}\psi_0(\vec{R}) = \left(E - \varepsilon_0(\vec{R})\right)\psi_0(\vec{R}) \quad (6.1)$$

mit dem Phononen-Hamiltonian

$$\hat{H}_{\text{ph}} = \frac{\kappa^2}{2} \left[\sum_K \frac{M}{M_K} \hat{\Pi}_K^2 + \sum_{KK'} \sum_{\alpha\beta} \phi_{\alpha\beta} \hat{\rho}_K^\alpha \hat{\rho}_{K'}^\beta \right]. \quad (6.2)$$

Dieser beschreibt gekoppelte harmonische Oszillatoren mit $\kappa^2\phi_{\alpha\beta}(K,K')$ als α -te Komponente der *Kraftkonstanten* (Federkonstanten), die der Kern K spürt, wenn sich Kern K' in β -Richtung verschiebt.

Leider ist nur für Ionenkristalle die Berechnung der $\phi_{\alpha\beta}$ noch relativ einfach. Für Ionenkristalle kann man das Problem mittels Ewaldsummation lösen.

Zur Diagonalisierung von \hat{H}_{ph} verwenden wir die gleichen Verfahren wie bei gekoppelten Pendeln, nur dass dies mehr Indizes benötigt.

Zunächst reskalieren wir $\hat{\Pi}_K^\alpha$ und $\hat{\rho}_K^\alpha$ durch

$$\begin{aligned} \hat{\Pi}'_K^\alpha &= \sqrt{\frac{M}{M_K}} \kappa \hat{\Pi}_K^\alpha \\ \hat{\rho}'_K^\alpha &= \sqrt{\frac{M_K}{M}} \frac{1}{\kappa} \hat{\rho}_K^\alpha. \end{aligned} \quad (6.3)$$

Damit bleiben die kanonischen Vertauscher erhalten und es gilt

$$\sum_K \kappa^2 \frac{M}{M_K} \hat{\Pi}_K^2 \rightarrow \sum_K \hat{\Pi}'_K{}^2, \quad (6.4)$$

und

$$\kappa^2 \sum_{K,K'} \sum_{\alpha\beta} \phi_{\alpha\beta}(K,K') \hat{\rho}_K^\alpha \hat{\rho}_{K'}^\beta \rightarrow \sum_{K,K'} \sum_{\alpha\beta} B_{K\alpha;K'\beta} \hat{\rho}'_K^\alpha \hat{\rho}'_{K'}^\beta = \underline{\rho}'^T \underline{B} \underline{\rho}' \quad (6.5)$$

mit

$$B_{K\alpha;K'\beta} = \frac{M}{\sqrt{M_K M_{K'}}} \kappa^4 \phi_{\alpha\beta}(K,K'). \quad (6.6)$$

Wir sehen \underline{B} als Matrix an mit Matrixelementen $B_{K\alpha;K'\beta}$. Diese wird durch ein reelles, orthogonales \underline{C} ¹ diagonalisiert

$$\underline{C}^\dagger \underline{B} \underline{C} = \underline{D} \quad \text{mit} \quad D_{K\alpha;K'\beta} = D_{K\alpha} \delta_{K\alpha,K'\beta}. \quad (6.7)$$

¹ \underline{C} kann auch komplex unitär gewählt werden, was aber nicht zwingend notwendig ist.

Daher definieren wir

$$\underline{\rho}'' = \underline{\underline{C}}^\dagger \underline{\rho}' \quad \text{und} \quad \underline{\Pi}'' = \underline{\underline{C}}^\dagger \underline{\Pi}'. \quad (6.8)$$

Die kanonischen Vertauschungsrelationen können leicht überprüft werden. Wir wollen zeigen, dass die Größen 6.8 immer noch der kanonischen Vertauschung genügen, d.h. dass gilt

$$\left[\underline{\rho}', \underline{\Pi}'^\dagger \right] = i\hbar \mathbb{1} = \left[\underline{\rho}'', \underline{\Pi}''^\dagger \right]. \quad (6.9)$$

Die dort auftauchende Vektorstruktur entspricht dem dyadischen Produkt $\underline{x} \circ \underline{y} = \underline{x} \underline{y}^\dagger = \underline{M}$ mit $M_{ij} = x_i \cdot y_j$. Das Skalarprodukt $\underline{x} \cdot \underline{y} = \underline{x}^\dagger \underline{y}$ entsteht gerade durch die andere Reihenfolge. Aus 6.8 folgt

$$\underline{\Pi}''^\dagger = \underline{\Pi}'^\dagger \underline{\underline{C}}. \quad (6.10)$$

Somit folgt für den Kommutator

$$\left[\underline{\rho}'', \underline{\Pi}''^\dagger \right] = \underline{\underline{C}}^\dagger \cdot \left[\underline{\rho}', \underline{\Pi}'^\dagger \right] \underline{\underline{C}} = \underline{\underline{C}}^\dagger i\hbar \mathbb{1} \underline{\underline{C}} = i\hbar \mathbb{1} \quad \text{q.e.d.} \quad (6.11)$$

Vereinfachend schreiben wir

$$\underline{\rho}'^\dagger \underline{\underline{B}} \underline{\rho}' = (\underline{\underline{C}} \underline{\rho}'')^\dagger \underline{\underline{B}} (\underline{\underline{C}} \underline{\rho}'') = \underline{\rho}''^T \underbrace{\underline{\underline{C}}^\dagger \underline{\underline{B}} \underline{\underline{C}}}_{\underline{\underline{D}}} \underline{\rho}'' \quad (6.12)$$

Fassen wir die Transformationen zusammen, erhalten wir den phononischen Hamiltonoperator

$$\hat{H}_{\text{ph}} = \frac{1}{2} \sum_{K,\alpha} \left\{ (\hat{\Pi}_K^{\alpha})^2 + D_K^\alpha (\hat{\rho}_K^{\alpha})^2 \right\}. \quad (6.13)$$

Dieser Hamiltonoperator

- beschreibt eine Summe von entkoppelten harmonischen Oszillatoren
- beschreibt Anregungen eines beliebigen Systems mit lokalisierten Kernen, wie Moleküle, amorphe oder kristalline Festkörper.
- hat die Eigenenergien $E = \hbar \sum_{K,\alpha} \sqrt{D_K^\alpha} (n_k^\alpha + \frac{1}{2})$. Diese quantisierten Anregungen heißen *Phononen*. Analog nennt man bei einem elektromagnetischen Feld die quantisierten Anregungen Photonen.

Die Diagonalisierung wird durch die *Kristallsymmetrie* entscheidend vereinfacht. Statt Matrizen der Größe $10^{23} \times 10^{23}$ müssen nur Matrizen der Größe $3r \times 3r$ diagonalisiert werden. Hier ist r die Zahl der Ionen in der Gitterzelle, also die Größe der Basis. Sei $K = (\vec{l}, \nu)$ im Kristall mit den Index $\nu = 1 \dots r$, der die Atome in der Elementarzelle adressiert und $\vec{l} \in \Gamma$ bezeichnet die Gitterzelle. Im Kristall hängen aufgrund der Translationssymmetrie die Kraftkonstanten nur von der relativen Lage der Ionen bzw. der Atome im Gitter ab. Sei \hat{B} ein Operator des Potentials. Dann bedeutet das

$$\hat{B}(\vec{l}, \nu, \alpha; \vec{l}', \nu', \beta) = B(\vec{l} + \vec{l}'', \nu, \alpha; \vec{l}' + \vec{l}'', \nu' \beta) \stackrel{\vec{l}' + \vec{l}'' = \vec{0}}{\hat{B}} \hat{B}(\vec{l} - \vec{l}', \nu, \alpha; \vec{0}, \nu' \beta) \quad (6.14)$$

oder formal

$$\left[\hat{B}, \hat{T}_{\vec{l}} \right] = 0. \quad (6.15)$$

Man kann also zur dynamischen Matrix und zu den Gitter-Translationsoperatoren gemeinsame Eigenzustände finden.

Sei $c = c(\vec{l}', \nu, \alpha)$ ein Eigenzustand zu \widehat{B} . Eine Gittertranslation wirkt auf ihn gemäß

$$\widehat{T}_{\vec{l}} \left(c(\vec{l}', \nu, \alpha) \right) = c(\vec{l}' - \vec{l}, \nu, \alpha). \quad (6.16)$$

Wir wählen nun unter allen möglichen $c(\vec{l}', \nu, \alpha)$ solche Eigenzustände, die auch Eigenzustände zum Translationsoperator $\widehat{T}_{\vec{l}}$ sind. Nach Abschnitt 5.3 besagt das Blochtheorem

$$\widehat{T}_{\vec{l}} \left(c_{\vec{k}}(\vec{l}', \nu, \alpha) \right) = c_{\vec{k}}(\vec{l}' - \vec{l}, \nu, \alpha) = e^{-i\vec{k} \cdot \vec{l}} c_{\vec{k}}(\vec{l}', \nu, \alpha), \quad (6.17)$$

wobei \vec{k} auf die erste Brillouinzone eingeschränkt werden muss, um die Eigenwerte nicht mehrfach zu zählen.

Durch (6.17) ist die \vec{l} -Abhängigkeit der $c_{\vec{k}}$ vollständig bekannt. Sei nämlich

$$\begin{aligned} e_{\vec{k}}(\nu, \alpha) &:= c_{\vec{k}}(\vec{0}, \nu, \alpha) \\ \Rightarrow c_{\vec{k}}(\vec{l}, \nu, \alpha) &= e^{i\vec{k} \cdot \vec{l}} c_{\vec{k}}(\vec{0}, \nu, \alpha) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{l}} e_{\vec{k}}(\nu, \alpha). \end{aligned} \quad (6.18)$$

Damit kann die Diagonalisierung der dynamischen Matrix B auf diejenige der $(3r \times 3r)$ -dimensionalen Matrix für deren Fouriertransformierte zurückgeführt werden.

Sei ω^2 ein Eigenwert von \widehat{B} , d.h. $\widehat{B}c_{\vec{k}}(\vec{l}, \nu, \alpha) = \omega^2 c_{\vec{k}}(\vec{l}, \nu, \alpha)$ und ausgeschrieben

$$\sum_{\vec{l}', \nu', \beta} \widehat{B}(\vec{l}, \nu, \alpha; \vec{l}', \nu', \beta) \underbrace{c_{\vec{k}}(\vec{l}', \nu', \beta)}_{e^{i\vec{k} \cdot \vec{l}'} e_{\vec{k}}(\nu', \beta)} = \omega^2(\vec{k}) \underbrace{c_{\vec{k}}(\vec{l}, \nu, \alpha)}_{e^{i\vec{k} \cdot \vec{l}} e_{\vec{k}}(\nu, \alpha)}. \quad (6.19)$$

Es folgt aus (6.17)

$$\underbrace{\sum_{\vec{l}', \nu', \beta} B(\vec{l} - \vec{l}', \nu, \alpha; \vec{0}, \nu', \beta) e^{i\vec{k} \cdot (\vec{l}' - \vec{l})} e_{\vec{k}}(\nu', \beta)}_{=: \sum_{\nu', \beta} D_{\vec{k}}(\nu, \alpha; \nu', \beta)} = \omega^2(\vec{k}) e_{\vec{k}}(\nu, \alpha) \quad (6.20)$$

und somit die *Diagonalisierung der fouriertransformierten dynamischen Matrix* $\underline{\underline{D}}_{\vec{k}}$ im $3r$ -Raum der ν, α .

$$D_{\vec{k}}(\nu, \alpha; \nu', \beta) = \sum_{\vec{l}'} B \left(-\vec{l}', \nu, \alpha; \vec{0}, \nu', \beta \right) e^{-i\vec{k} \cdot \vec{l}'} \quad (6.21)$$

Die dynamische Matrix besitzt die folgenden Eigenschaften:

- $\underline{\underline{B}}$ ist wie ϕ positiv-(semi)-definit, d.h., man erhält den Eigenwert 0 nur für $\vec{k} = \vec{0}$. Sonst sind die Eigenwerte stets größer als Null.
- $\underline{\underline{B}}$ ist reell symmetrisch, d.h.

$$B(\vec{l}, \nu, \alpha; \vec{l}', \nu', \beta) = B(\vec{l}', \nu', \beta; \vec{l}, \nu, \alpha), \quad (6.22)$$

woraus folgt

- $\underline{\underline{D}}_{\vec{k}}$ ist hermitesch, denn

$$\begin{aligned}
 D_{\vec{k}}^*(\nu, \alpha; \nu', \beta) &= \sum_{\vec{l}'} B(\vec{l}, \nu, \alpha; \vec{l}', \nu', \beta) e^{-i\vec{k}(\vec{l}' - \vec{l})} \\
 &\stackrel{(6.22)}{=} \sum_{\vec{l}'} B(\vec{l}', \nu', \beta; \vec{l}, \nu, \alpha) e^{-i\vec{k}(\vec{l}' - \vec{l})} \\
 &= \sum_{\vec{l}'} B(\vec{l}' - \vec{l}, \nu', \beta; \vec{0}, \nu, \alpha) e^{i\vec{k}(\vec{l}' - \vec{l})} \\
 &= D_{\vec{k}}(\nu', \beta; \nu, \alpha),
 \end{aligned} \tag{6.23}$$

wobei wir im letzten Schritt \vec{l}' so substituieren, dass $\vec{l}' - \vec{l}$ in $\vec{l} - \vec{l}'$ übergeht².

- Die $3r$ Eigenvektoren $e_{\vec{k}j}(\nu, \alpha)$ mit $j = 1 \dots 3r$ können orthonormiert gewählt werden

$$\sum_{\nu\alpha} e_{\vec{k}j}^*(\nu, \alpha) e_{\vec{k}j'}(\nu, \alpha) = \delta_{jj'}, \tag{6.24}$$

da sie Eigenvektoren zur selben hermiteschen Matrix $\underline{\underline{D}}_{\vec{k}}$ sind. Die Eigenfrequenzen $\omega_j(\vec{k})$ sind die nicht-negativen Wurzeln aus $\omega^2 \geq 0$, denn B ist positiv semidefinit.

- Zuletzt berechnen wir noch die Normalkoordinaten. Dazu bauen wir die Matrix $\underline{\underline{C}}$ aus den normierten Eigenvektoren $\underline{\underline{c}}$ auf. Sie bilden die Spalten von $\underline{\underline{C}}$. Es gilt

$$c_{\vec{k}j}(\vec{l}, \nu, \alpha) \propto e^{i\vec{k}\cdot\vec{l}} e_{\vec{k}j}(\nu, \alpha). \tag{6.25}$$

Dieser Ansatz kann jedoch für den unendlich ausgedehnten Kristall nicht normiert werden. Daher betrachten wir einen *endlichen*, periodischen Kristall mit N Atomen. Dann sind die Eigenzustände $c_{\vec{k}j}(\vec{l}, \nu, \alpha)$ normierbar

$$c_{\vec{k}j}(\vec{l}, \nu, \alpha) = \frac{1}{\sqrt{N}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{l}} e_{\vec{k}j}(\nu, \alpha) \tag{6.26}$$

mit \vec{k} aus der Brillouinzone.

Als Wiederholung berechnen wir die Orthonormalität

$$\begin{aligned}
 \sum_{\vec{l}, \nu, \alpha} c_{\vec{k}j}^*(\vec{l}, \nu, \alpha) c_{\vec{k}'j'}(\vec{l}, \nu, \alpha) &= \frac{1}{N} \sum_{\vec{l}\nu\alpha} e^{i(\vec{k}' - \vec{k})\cdot\vec{l}} e_{\vec{k}j}^*(\nu, \alpha) e_{\vec{k}'j'}(\nu, \alpha) \\
 &\stackrel{(6.24)}{=} \frac{1}{N} \sum_{\vec{l}} e^{i(\vec{k}' - \vec{k})\cdot\vec{l}} \delta_{jj'} = \delta_{\vec{k}\vec{k}'} \delta_{jj'}.
 \end{aligned} \tag{6.27}$$

Jetzt können wir die $c_{\vec{k}j}$ aus (6.26) als Spaltenvektoren der Matrix $\underline{\underline{C}}$ verwenden. Somit ist

$$C(\vec{l}, \nu, \alpha; \vec{k}, j) = \frac{1}{\sqrt{N}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{l}} e_{\vec{k}j}(\nu, \alpha). \tag{6.28}$$

Diese Matrix ist unitär und nicht reell orthogonal wie die Ursprüngliche, weil in den Eigenvektoren zu $\underline{\underline{B}}$ laufende Wellen enthalten sind. Trotzdem ist sie für unsere Zwecke voll geeignet.

² $\vec{l}' = 2\vec{l} - \vec{l}''$ mit Summation über \vec{l}'' .

Mit solch einem C folgt für die Terme unseres phononischen Hamiltonoperators (6.1)

$$\hat{\rho}'_{\vec{k}j} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{l}, \nu, \alpha} \sqrt{\frac{M_\nu}{M\kappa^2}} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{l}} e_{\vec{k}j}^*(\nu, \alpha) \hat{\rho}_{\vec{l}\nu}^\alpha. \quad (6.29a)$$

und

$$\Pi'_{\vec{k}j} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{l}\nu\alpha} \sqrt{\frac{M\kappa^2}{M_\nu}} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{l}} e_{\vec{k}j}^* \hat{\Pi}_{\vec{l}\nu}^\alpha \quad (6.29b)$$

und für den Kommutator gilt

$$\left[\hat{\rho}'_{\vec{k}j}, \hat{\Pi}'_{\vec{k}'j'} \right] = i\hbar \delta_{\vec{k}\vec{k}'} \delta_{jj'} \quad \text{mit } \vec{k} \in 1. \text{ BZ.} \quad (6.30)$$

Wir sehen also, dass $\hat{\rho}'_{\vec{k}j}$ nicht hermitesch ist. Daher sieht \hat{H}_{ph} etwas anders aus, als zu Beginn des Abschnittes, nämlich

$$\hat{H}_{\text{ph}} = \frac{1}{2} \sum_{\vec{k}j} \left(\hat{\Pi}_{\vec{k}j}^* \hat{\Pi}'_{\vec{k}j} + \omega_j^2(\vec{k}) \hat{\rho}'_{\vec{k}j} \hat{\rho}'_{\vec{k}j} \right). \quad (6.31)$$

$\hat{\rho}'^*$ und $\hat{\Pi}'^*$ kann man durch $\hat{\rho}'$ und $\hat{\Pi}'$ ausdrücken. Dazu brauchen wir noch eine kurze Zwischenbetrachtung. Aus der Definition von D _{\vec{k} folgt}

$$D_{\vec{k}}^*(\nu, \alpha; \nu', \beta) = D_{-\vec{k}}(\nu, \alpha; \nu', \beta). \quad (6.32)$$

Die Eigenwertgleichung (6.20) wird für $e_{-\vec{k}}(\nu, \alpha)$ komplex konjugiert

$$\sum_{\nu', \beta} D_{-\vec{k}}(\nu, \alpha; \nu', \beta) e_{-\vec{k}}^*(\nu', \beta) = \omega_j^2(-\vec{k}) e_{-\vec{k}}^*(\nu, \alpha). \quad (6.33)$$

Daraus folgt, dass der Eigenwert $\omega_j^2(-\vec{k})$ von D _{$-\vec{k}$ auch ein Eigenwert von D _{\vec{k} ist, d.h. es gilt}}

$$\omega_j(\vec{k}) = \omega_j(-\vec{k}). \quad (6.34)$$

Die Eigenvektoren $e_{-\vec{k}j}^*$ zu den Eigenwerten $\omega_j(-\vec{k})$ spannen denselben Eigenraum auf wie die $e_{\vec{k}j}$. Daher können wir

$$e_{-\vec{k}j}^* = e_{\vec{k}j} \quad (6.35)$$

wählen, woraus folgt, dass

$$\hat{\rho}'_{\vec{k}j}{}^* = \hat{\rho}'_{-\vec{k}j} \quad \text{und} \quad \hat{\Pi}'_{\vec{k}j}{}^* = \hat{\Pi}'_{-\vec{k}j}. \quad (6.36)$$

Dieses Ergebnis setzen wir in den Hamiltonoperator (6.31) ein, so dass der Rest wie in der Quantenmechanik gelöst werden kann. Wir erhalten für den Absteige- und den Aufsteigeoperator

$$\begin{aligned} b_{\vec{k}j} &= \sqrt{\frac{\omega_j(\vec{k})}{2\hbar}} \hat{\rho}'_{\vec{k}j} + \frac{i}{\sqrt{2\hbar\omega_j(\vec{k})}} \hat{\Pi}'_{\vec{k}j} \\ b_{\vec{k}j}^\dagger &= \sqrt{\frac{\omega_j(\vec{k})}{2\hbar}} \hat{\rho}'_{\vec{k}j}{}^* - \frac{i}{\sqrt{2\hbar\omega_j(\vec{k})}} \hat{\Pi}'_{\vec{k}j}{}^*. \end{aligned} \quad (6.37)$$

Für die Kommutatoren gilt wie üblich

$$\left[b_{\vec{k}j}, b_{\vec{k}'j'}^\dagger \right] = \delta_{\vec{k}\vec{k}'} \delta_{jj'} \quad \text{und} \quad \left[b_{\vec{k}j}, b_{\vec{k}'j'} \right] = 0 = \left[b_{\vec{k}j}^\dagger, b_{\vec{k}'j'}^\dagger \right]. \quad (6.38)$$

Somit können wir unseren Hamiltonoperator wieder in vertrauter Form als harmonischen Oszillator aufschreiben

$$\widehat{H}_{\text{ph}} = \sum_{\vec{k}j} \hbar \omega_j(\vec{k}) \left(b_{\vec{k}j}^\dagger b_{\vec{k}j} + \frac{1}{2} \right). \quad (6.39)$$

Der Grundzustand $|0\rangle$ von \widehat{H}_{ph} hat die Nullpunktsenergie

$$E_0 = \frac{1}{2} \sum_{\vec{k}j} \hbar \omega_j(\vec{k}) \quad (6.40)$$

und es gilt $b_{\vec{k}j} |0\rangle = 0 \quad \forall \vec{k} \in \text{BZ}, j \in \{1 \dots r\}$. Die Funktionen $\omega_j(\vec{k})$ heißen **Dispersionsrelationen** für die Phononenfrequenzen. Sie hängen ebenso wie die Matrixelemente von $\underline{D}_{\vec{k}}$ stetig von \vec{k} ab.

Drei Phononenzweige sind dabei besonders ausgezeichnet. Für sie gilt $\omega_j(\vec{k}) \rightarrow 0$ für $\vec{k} \rightarrow 0$. Wir wählen die Nummerierung so, dass diese drei ausgezeichneten Phononen mit $j \in \{1, 2, 3\}$ bezeichnet sind. Der Grund liegt darin, dass eine konstante Verschiebung des Kristalls ($\widetilde{\rho}_{l,\nu}^\beta = \rho^\beta$) keine Potentialänderung und somit keine Rückstellkräfte hervorruft. Eine konstante Translation in eine beliebige Raumrichtung verschiebt den Kristall als ganzes, ohne ihn zu verzerren, also ohne ihn anzuregen

$$\sum_{\vec{l}', \nu'} B(\vec{l}, \nu, \alpha; \vec{l}', \nu') \sqrt{\frac{M_{\nu'}}{M \kappa^2}} \rho^\beta = 0. \quad (6.41)$$

Damit wird die Eigenwertgleichung (6.20) durch

$$e_{\vec{0}j} = \sqrt{\frac{M_\nu}{M}} s_j(\alpha) \quad (6.42)$$

mit $\omega_j(0) = 0$ gelöst. Es gibt drei linear unabhängige $s_j(\alpha)$. Eine Entwicklung von $\omega_j(\vec{k})$ nach \vec{k} für diese drei Phononenzweige liefert

$$\omega_j^2(\vec{k}) = \sum_{\alpha, \beta} c_{\alpha\beta}^{(j)} k_\alpha k_\beta + \mathcal{O}(k^4). \quad (6.43)$$

Wegen der Inversionssymmetrie $\omega_j(\vec{k}) = \omega_j(-\vec{k})$ treten keine ungeraden Potenzen von \vec{k} auf. Die Konstanten $c_{\alpha\beta}^{(j)}$ hängen von der Richtung von \vec{k} ab. Sie hängen mit den elastischen Konstanten des Kristalls zusammen, siehe Ashcroft Mermin, Kapitel 22.

Wir betrachten diese Anregungen im Folgenden allgemein und ohne konkrete Rechnung. Im hydrodynamischen Limes $\vec{k} \rightarrow 0$ kann ein Kristall als elastisches Kontinuum behandelt werden siehe Elastizitätstheorie, Landau-Lifschitz, Bd. 7. Die Phononenzweige $\omega_j(\vec{k}) \rightarrow 0$ für $\vec{k} \rightarrow 0$ heißen daher auch **akustische Phononen**, weil sie die quantisierten Schallwellen darstellen. Bei orthogonaler Kristallsymmetrie gilt

$$\begin{aligned} e_{\vec{k},1} & \parallel \vec{k} && \text{longitudinale Phononen} \\ e_{\vec{k},2}, e_{\vec{k},3} & \perp \vec{k} && \text{transversale Phononen.} \end{aligned} \quad (6.44)$$

Bei r Atomen pro Elementarzelle gibt es neben den drei akustischen Zweigen $3r - 3$ **optische** Zweige ($\omega_j(\vec{k}) \rightarrow \omega_j(0) > 0$ für $\vec{k} \rightarrow \vec{0}$). Sie koppeln in Ionenkristallen besonders stark an Licht.

Ein einfaches Beispiel für diese allgemeinen Eigenschaften ist die lineare Kette, wie sie in Übungsaufgaben behandelt wird. Tatsächliche Phononenspektren sind komplizierter. In einfachen kubischen Kristallen gibt es entlang der ersten Brillouinzone mit hoher Symmetrien Entartungen der transversalen Moden.

Wir unterteilen die Zweige in vier Klassen:

- longitudinal akustisch (LA),
- longitudinal optisch (LO),
- transversal akustisch (TA)
- und transversal optisch (TO).

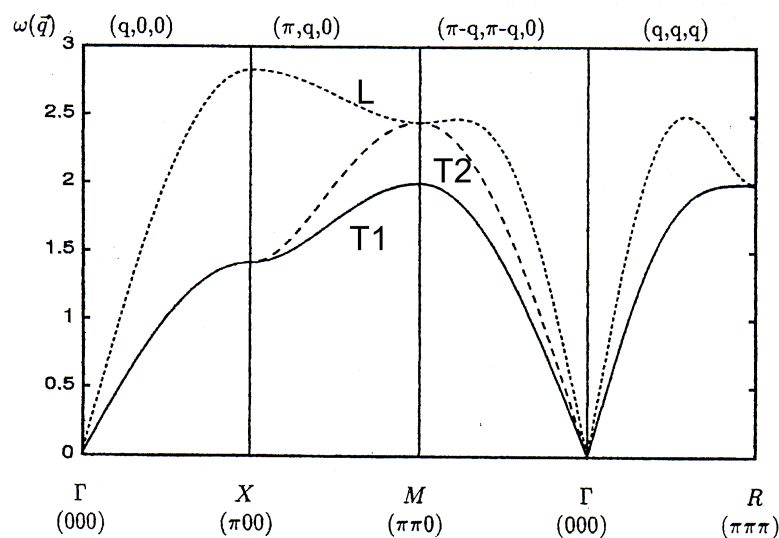


Abbildung 6.1: Phononendispersion für ein einatomiges sc-Gitter mit Nächster- und Übernächster-Nachbar-Wechselwirkung Bild entlang ausgewählter Richtungen in der 1. BZ. Bild wurde G. Czycholl, Theoretische Festkörperphysik entnommen.

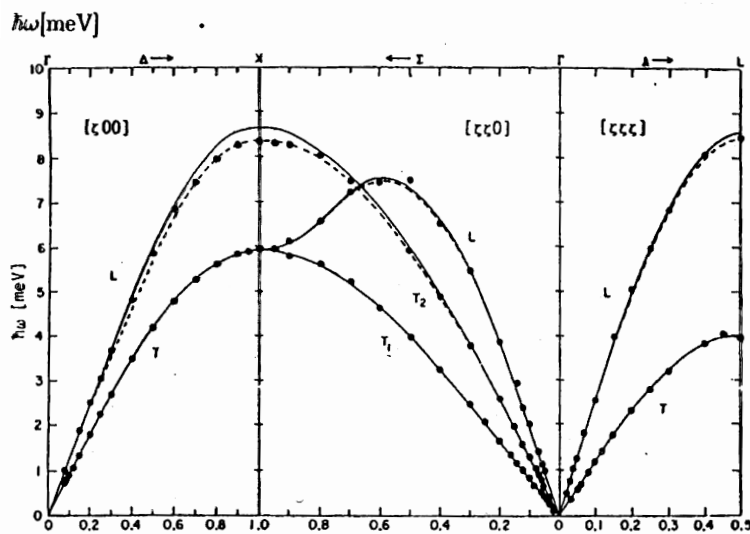


Abbildung 6.2: Gemessene und gerechnete Phononen-Dispersionsrelation für Argon. Bild wurde G. Czycholl, Theoretische Festkörperphysik entnommen.

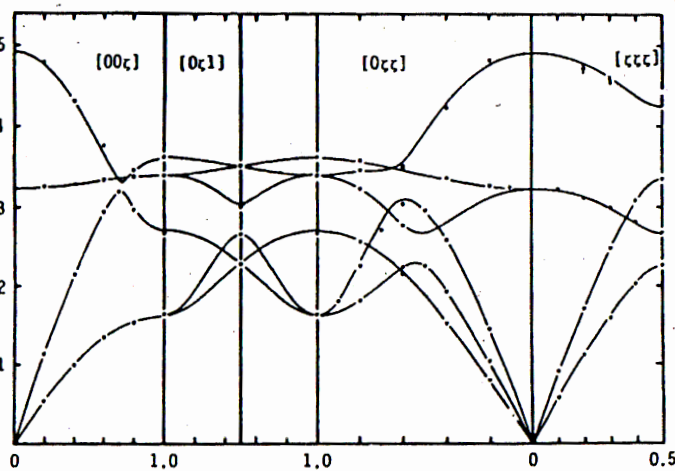


Abbildung 6.3: Gemessene und gerechnete Phononen-Dispersionsrelation für NaCl (fcc-Gitter mit einatomiger Basis). Bild wurde G. Czycholl, Theoretische Festkörperphysik entnommen.

6.2 Thermodynamik der Phononen

Die Phononen haben als Bosonen die Besetzungszahl

$$\langle \hat{n}_{\vec{k}j} \rangle = \langle b_{\vec{k}j}^\dagger b_{\vec{k}j} \rangle_{\hat{H}_{\text{ph}}} = \frac{1}{e^{\beta \hbar \omega_j(\vec{k})} - 1} \quad (6.45)$$

und die innere Energie

$$U = E = \langle \hat{H}_{\text{ph}} \rangle_{\hat{H}_{\text{ph}}} - E_0 = \sum_{\vec{k}j} \hbar \omega_j(\vec{k}) \langle \hat{n}_{\vec{k}j} \rangle \quad (6.46)$$

Die spezifische Wärme erhält man bekanntlich als partielle Ableitung der inneren Energie nach der Temperatur

$$\frac{C_V}{V} = \frac{1}{V} \frac{\partial U}{\partial T} \stackrel{\Sigma \rightarrow f}{=} \frac{1}{(2\pi)^3} \int_{\text{BZ}} d^3k \frac{\partial}{\partial T} \sum_j \frac{\hbar \omega_j(\vec{k})}{e^{\beta \hbar \omega_j(\vec{k})} - 1}, \quad (6.47)$$

wobei im letzten Schritt die Summe in ein Integral (Kontinuumslimites) überführt worden ist.

- Im Grenzfall sehr hoher Temperaturen, also $\beta \hbar \omega_j(\vec{k}) \ll 1$, können wir den Integranden entwickeln und bekommen

$$(e^x - 1)^{-1} = \frac{1}{x} \left(1 - \frac{x}{2} + \dots \right), \quad (6.48)$$

womit wir das Integral ausführen können und erhalten für die spezifische Wärme der Phononen

$$\frac{C_V}{V} = \frac{3rN}{V} k_B + \mathcal{O}\left(\frac{1}{T^2}\right) \quad (6.49)$$

das Gesetz von Dulong-Petit. Die $\mathcal{O}(1/T^2)$ -Korrektur enthält auch noch anharmonische Korrekturen.

- Im Grenzfall tiefer Temperaturen bekommen wir

- den Beitrag optischer Phononen, wenn der Integrand immer klein ist, d.h. $\omega = \omega_E = \text{const}$,

$$\frac{C_V^{\text{opt}}}{V} = (3r - 3) \frac{N}{V} k_B \left(\frac{\hbar \omega_E}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{-\frac{\hbar \omega_E}{k_B T}}}{\left(e^{\frac{\hbar \omega_E}{k_B T}} - 1 \right)^2} \quad (6.50)$$

Eine endliche Anregungsenergie, auch Energielücke genannt, im Spektrum führt zu einem exponentiell kleinen Beitrag in der spezifischen Wärme.

- den Beitrag akustischer Phononen, bei denen der Hauptbeitrag von $\vec{k} \rightarrow 0$ herrührt

$$\omega_j(\vec{k}) = c_S \left(\frac{\vec{k}}{|\vec{k}|} \right) \cdot |\vec{k}|, \quad (6.51)$$

wobei c_S eine richtungsabhängige Schallgeschwindigkeit ist. Nutzen wir $d^3k = k^2 dk d\Omega$ aus und substituieren $x = \beta \hbar c_S \cdot |\vec{k}|$, können wir die Integration durchführen

$$\frac{C_V}{V} = \frac{\partial}{\partial T} \frac{1}{\hbar^3 (4\pi)^4} \beta^{-4} \sum_j \underbrace{\int d\Omega \frac{1}{c_s^3(\vec{k}/|\vec{k}|)}}_{=: 3 \cdot 4\pi \frac{1}{c_s^3}} \underbrace{\int_0^\infty \frac{x^3 dx}{e^x - 1}}_{\pi^4/15} \quad (6.52)$$

$$\propto T^3.$$

Dabei haben wir die Obergrenze für x nach ∞ gelegt, was für $T \rightarrow \infty$ die richtige Asymptotik erfasst. Das resultierende T^3 -Gesetz gilt immer für akustische Phononen in drei Dimensionen. In d Dimensionen berechnet man analog $C_V/V \propto T^{d/b}$, wenn $\omega_\alpha \propto |k|^b$ gilt.

- Von der gerade angeführten Asymptotik ist das Debyemodell zu unterscheiden, das noch stärker vereinfacht.

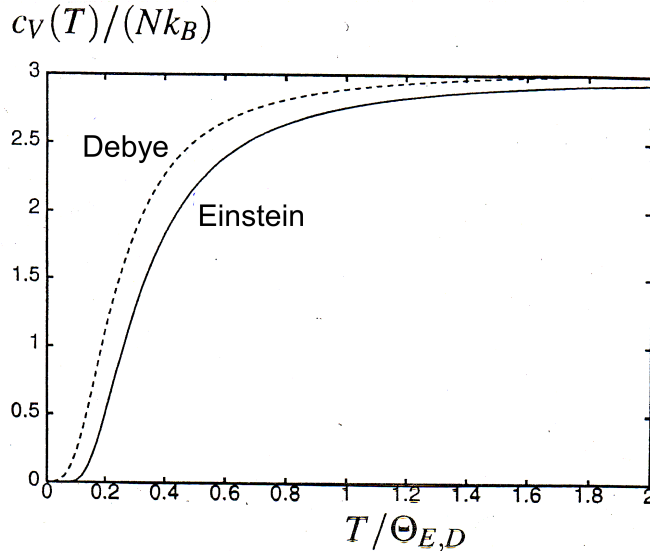


Abbildung 6.4: Temperaturabhängigkeit des Gitteranteils der Spezifischen Wärme im Debye-Modell (gestrichelte Kurve) und im Einstein-Modell (durchgezogene Kurve). Bild wurde G. Czocholl, Theoretische Festkörperphysik entnommen.

Es nimmt an

$$\omega = c|\vec{k}| \quad \text{für} \quad |\vec{k}| \leq k_{\text{Debye}} = k_D. \quad (6.53)$$

In einer Kugel $\frac{4\pi}{3}k_D^3 = \frac{(2\pi)^3 N}{V}$ mit Radius k_D erhalten wir die Besetzungsdichte n

$$\frac{N}{V} = n = \frac{k_D^3}{6\pi^2}. \quad (6.54)$$

Häufig wird $\hbar\omega_D = \hbar ck_D$ definiert und $k_B\Theta_D = \hbar\omega_D$. Damit gilt für die spezifische Wärme

$$\left. \frac{C_V}{V} \right|_{\text{Debye}} = 9nk_B \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx. \quad (6.55)$$

6.3 Zustandsdichten der Phononen

Die folgende Betrachtung gilt allgemein für dispersionsabhängige Größen. Wir betrachten den thermodynamischen Übergang

$$\frac{1}{V} \sum_{\vec{k}, j} F(\omega_j(\vec{k})) \rightarrow \sum_j \frac{1}{(2\pi)^3} \int_{\text{BZ}} dk^3 F(\omega_j(\vec{k})) =: \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \rho(\omega) F(\omega), \quad (6.56)$$

dabei definieren wir die *spektrale Dichte* oder Zustandsdichte durch

$$\rho(\omega) := \frac{1}{V} \sum_{\vec{k}\alpha} \delta(\omega - \omega_j(\vec{k})) \quad \rightarrow \quad \sum_j \frac{1}{(2\pi)^3} \int_{\text{BZ}} d^3k \delta(\omega - \omega_j(\vec{k})). \quad (6.57)$$

Wir führen eine Koordinatentransformation auf krummlinige Koordinaten durch, siehe Abbildung 6.5

$$\begin{aligned} dk^3 &\rightarrow dS dk_{\perp} \\ d\omega_j(\vec{k}) &= |\vec{\nabla}_{\vec{k}} \omega_j(\vec{k})| dk_{\perp}, \end{aligned} \quad (6.58)$$

wobei dS ein infinitesimales Flächenelement ist. Damit berechnen wir das Integral

$$\begin{aligned} \rho(\omega) &= \sum_j \int_{\text{BZ}} dS dk_{\perp} \frac{1}{(2\pi)^3} \delta(\omega - \omega_j(\vec{k})) \\ &= \sum_j \int_{\text{BZ}} dS \frac{d\omega_j(\vec{k})}{|\vec{\nabla}_{\vec{k}} \omega_j(\vec{k})|} \frac{1}{(2\pi)^3} \delta(\omega - \omega_j(\vec{k})) \\ &= \sum_j \int_{S \text{ mit } \omega_j(\vec{k})=\omega} dS \frac{1}{(2\pi)^3} \frac{1}{|\vec{\nabla}_{\vec{k}} \omega_j(\vec{k})|}. \end{aligned} \quad (6.59)$$

Es bleibt ein zweidimensionales Integral über Flächen S mit konstanten Frequenzen auszuführen, für die gilt $\omega = \omega_j(\vec{k})$.

Beispiele zur spektralen Dichte sind

- $\omega_j(\vec{k}) = \omega_E$ (Einstein für optische Phononen) $\Rightarrow \rho(\omega) = \frac{(3r-3)N}{V} \delta(\omega - \omega_E)$
- $\omega_j(\vec{k}) = c|\vec{k}|$ mit $|\vec{k}| \leq k_D$ (Debyemodell) $\Rightarrow \rho(\omega) = \frac{3}{2\pi^2 c^3} \omega^2 \theta(\omega_D - \omega)$ Dies gilt für drei Dimensionen. Allgemein gilt $\rho(\omega) \propto \omega^{d-1}$.
- Wegen der Periodizität $\omega_j(\vec{k}) = \omega_j(\vec{k} + \vec{g})$ mit $\vec{g} \in \Gamma^*$ muss es Punkte geben, an denen $\vec{\nabla} \omega_j(\vec{k}) = 0$ ist. Diese Punkte bedingen sogenannte **van Hove Singularitäten** (1953). Als Beispiel betrachten wir die lineare Kette mit Nächster-Nachbar-Wechselwirkung. Es gilt

$$\omega(k) = \omega_0 |\sin(ka/2)|. \quad (6.60)$$

Damit erhalten wir

$$\begin{aligned} \rho(\omega) &= \frac{2}{2\pi} \frac{1}{\omega'(k)} \Big|_{\omega(k)=\omega} \\ &= \frac{1}{\pi\omega} \frac{1}{|\cos(ka/2)|} \\ &= \frac{2}{a} \frac{1}{\sqrt{\omega_0^2 - \omega^2}}. \end{aligned} \quad (6.61)$$

Die Nullstellen der Wurzel im Nenner der spektralen Dichte bedingen die van Hove Singularitäten, die in einer Dimension $1/\sqrt{\Delta\omega}$ -Divergenzen sind.

Im Allgemeinen gilt in d Dimensionen $\rho(\omega) \propto |\omega - \omega_0|^{\frac{d}{2}-1}$. Der Exponent 0 in zwei Dimensionen steht dabei für einen endlichen Sprung $\Delta\rho$ oder eine logarithmische Singularität.

Nun betrachten wir dreidimensionale Beispiele von van Hove Singularitäten. Wir entwickeln um einen stationären Punkt bei \vec{k}_0 nach Taylor

$$\omega(\vec{k}) = \omega(\vec{k}_0) + \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta} (\vec{k} - \vec{k}_0)_{\alpha} \gamma_{\alpha\beta} (\vec{k} - \vec{k}_0)_{\beta} + \mathcal{O}((\Delta\vec{k})^3), \quad (6.62)$$

mit $\Delta\vec{k} = \vec{k} - \vec{k}_0$. Nach einer Hauptachsentransformation der quadratischen Form $\underline{\gamma}$ haben wir entlang der Hauptachse die Eigenwerte γ_1, γ_2 und γ_3 . Nun sind zwei Fälle zu betrachten.

- **1. Fall:** Seien alle $\gamma_i > 0$ oder alle $\gamma_i < 0$ entsprechend einem Maximum oder Minimum. Wir betrachten hier ein Minimum; der Fall des Maximums läuft vollkommen analog mit umgekehrten Vorzeichen für $\Delta\omega = \omega - \omega_0$. Setze $(\vec{\kappa})_i = \sqrt{|\gamma_i|}(\vec{k} - \vec{k}_0)_i$ für $i = x, y, z$. Somit folgt

$$\Delta\omega = \frac{1}{2}\kappa^2 \quad (6.63)$$

Im nächsten Schritt führen wir die Transformation von \vec{k} auf $\vec{\kappa}$ in (6.57) durch und gehen im Raum der $\vec{\kappa}$ auf die Darstellung (6.59)

$$\rho(\omega) = \frac{1}{(2\pi)^3} \frac{1}{\sqrt{|\gamma_1\gamma_2\gamma_3|}} \int \frac{dS_\kappa}{|\vec{\nabla}_{\vec{\kappa}}\omega_j(\vec{\kappa})|}, \quad (6.64)$$

wobei $dS_\kappa = \kappa^2 d\Omega_\kappa$ und $\vec{\nabla}_{\vec{\kappa}}\omega_j(\vec{\kappa}) = \vec{\kappa}$ sind, d.h. wir integrieren über Kugeln als Flächen konstanter Energie. Damit erhalten wir für die spektrale Dichte

$$\rho(\omega) = \frac{1}{2\pi^2} \frac{1}{\sqrt{|\gamma_1\gamma_2\gamma_3|}} \kappa = \frac{1}{\pi^2} \frac{1}{\sqrt{2|\gamma_1\gamma_2\gamma_3|}} \sqrt{|\omega - \omega_0|}, \quad (6.65)$$

welche eine wurzelartige Singularität aufweist. Diese gilt aber nur in der Umgebung der Extremalenergie. Beachte, dass selbstverständlich lokale Extrema solche Singularitäten induzieren.

- **2. Fall:** Es liegt ein Sattelpunkt vor, bei dem das Vorzeichen eines γ_i anders ist als das der anderen beiden. Konkret nehmen wir $\gamma_1 > 0, \gamma_2 > 0$ und $\gamma_3 < 0$. Der Fall $\gamma_1 < 0, \gamma_2 < 0$ und $\gamma_3 > 0$ läuft analog mit anderem Vorzeichen für $\Delta\omega_0$. Die Reihenfolge der γ_i kann ohne Beschränkung der Allgemeinheit so gewählt sein, dass γ_3 das abweichende Vorzeichen besitzt. Es sei $\Delta\omega = \omega - \omega_0 = \frac{1}{2}(\kappa_\perp^2 - \kappa_z^2)$, wobei wir die zwei Vorzeichen von $\Delta\omega$ unterscheiden. Zunächst führen wir Zylinderkoordinaten $\kappa_\perp, \kappa_z, \varphi$ ein

$$\begin{aligned} \vec{\nabla}_{\vec{\kappa}}\Delta\omega &= \kappa_\perp \vec{e}_\perp + \kappa_z \vec{e}_z \\ |\vec{\nabla}_{\vec{\kappa}}\omega| &= \kappa = \sqrt{\kappa_\perp^2 + \kappa_z^2} \quad \text{und} \quad dS = 2\pi\kappa_\perp \cdot \sqrt{d\kappa_\perp^2 + d\kappa_z^2}, \end{aligned} \quad (6.66)$$

wobei letzterer Ausdruck aus dem Satz von Pythagoras folgt, siehe Abbildung 6.6. Die Wurzel erfasst die schräge Bogenlänge, die um die z-Achse im Abstand κ_\perp rotiert wird und so das Flächenelement dS ergibt.

- $\Delta\omega < 0$ bzw. $\omega < \omega_0$: Wir betrachten ein zweischaliges Hyperboloid, siehe Abbildung 6.6. Nach Pythagoras gilt

$$dS = 2\pi\kappa_\perp d\kappa_\perp \sqrt{1 + \left(\frac{d\kappa_z}{d\kappa_\perp}\right)^2} \quad (6.67)$$

Die Spektraldichte ist dann

$$\rho(\omega) = \frac{1}{(2\pi)^3} \frac{2}{\sqrt{|\gamma_1\gamma_2\gamma_3|}} \int_{\kappa_\perp=0}^{\kappa_\perp=\kappa_c} \frac{dS}{\sqrt{2}\sqrt{\kappa_\perp^2 - \Delta\omega}}, \quad (6.68)$$

wobei der Faktor 2 im Zähler von den zwei Schalen herrührt. Da das Hyperboloid nicht beschränkt ist, müssen wir auch einen maximalen Cutoff κ_c einführen, bis zu dem die verwendete Taylorentwicklung sinnvoll ist. Weiterhin haben wir ausgenutzt, dass gilt

$$\sqrt{\kappa_\perp^2 + \kappa_z^2} = \sqrt{2}\sqrt{\kappa_\perp^2 - \Delta\omega} \quad (6.69)$$

für den Gradientenbeitrag und

$$\begin{aligned} \kappa_z^2 = \kappa_\perp^2 - 2\Delta\omega \quad \Rightarrow \quad \kappa_z = \sqrt{\kappa_\perp^2 - 2\Delta\omega} \quad \text{und} \quad \frac{d\kappa_z}{d\kappa_\perp} &= \frac{\kappa_\perp}{\sqrt{\kappa_\perp^2 - 2\Delta\omega}} \\ \Rightarrow \quad 1 + \left(\frac{d\kappa_z}{d\kappa_\perp}\right)^2 &= 1 + \frac{\kappa_\perp^2}{\kappa_\perp^2 - 2\Delta\omega} = 2\frac{\kappa_\perp^2 - \Delta\omega}{\kappa_\perp^2 - 2\Delta\omega}. \end{aligned} \quad (6.70)$$

Also erhalten wir schließlich

$$\rho(\omega) = \frac{1}{(2\pi)^3} \frac{4\pi}{\sqrt{|\gamma_1\gamma_2\gamma_3|}} \int_0^{\kappa_c} \frac{\kappa_\perp d\kappa_\perp}{\sqrt{\kappa_\perp^2 - 2\Delta\omega}} = \frac{1}{2\pi^2 \sqrt{|\gamma_1\gamma_2\gamma_3|}} \left(\sqrt{\kappa_c^2 - 2\Delta\omega} - \sqrt{-2\Delta\omega} \right). \quad (6.71)$$

Diese Spektraldichte enthält also eine Wurzelsingularität. Beachten Sie, dass $\sqrt{\kappa_c^2 - 2\Delta\omega}$ nicht singulär für $\Delta\omega \rightarrow 0$ ist.

- $\Delta\omega > 0$. Wir betrachten also ein einschaliges Hyperboloid, siehe Abbildung 6.6 Hier folgt

$$\rho(\omega) = \frac{1}{(2\pi)^3} \frac{4\pi}{\sqrt{|\gamma_1\gamma_2\gamma_3|}} \int_{\sqrt{2\Delta\omega}}^{\kappa_c} \frac{\kappa_\perp d\kappa_\perp}{\sqrt{\kappa_\perp^2 - 2\Delta\omega}} = \frac{1}{2\pi^2 \sqrt{|\gamma_1\gamma_2\gamma_3|}} \left(\sqrt{\kappa_c^2 - 2\Delta\omega} - 0 \right), \quad (6.72)$$

wobei der Faktor 2 der Fläche für $\kappa_z > 0$ und $\kappa_z < 0$ zuzuschreiben ist und $\sqrt{2\Delta\omega}$ der Mindestwert für κ_\perp ist. Für diesen Fall besitzt die spektrale Dichte also keine Singularität.

Die obigen Ergebnisse sind sehr schön in Abbildung 6.7 für $d = 3$ illustriert. Dabei wurde

$$\omega(\vec{k}) \propto \sum_{i=1}^d \cos(k_i a) \quad (6.73)$$

als besonders einfache Dispersion verwendet. Man erkennt auch deutlich die Dimensionsabhängigkeit der Zustandsdichte. Für die Zustandsdichte (6.73) ergibt sich im formalen Grenzfall $d \rightarrow \infty$ eine Gaußverteilung, die keinerlei van Hove Singularitäten mehr aufweist.

Für Phononen sind realistische Zustandsdichten in den Abbildungen 6.8, 6.9 und 6.10 gezeigt. Sie resultieren aus der Dispersion, die in den Abbildungen 6.1, 6.2 und 6.3 gezeigt sind. Beachten Sie das asymptotische Verhalten $\rho(\omega) \propto \omega^2$ für kleine Frequenzen.

6.4 Phononenspektroskopie und $S(\vec{q}, \omega)$

Wir wollen in diesem Abschnitt die inelastische Neutronenstreuung an den Kernen eines einfachen Kristallgitters untersuchen. Die relevante Längenskala ist hier 10^{-10} m, was einer Energie von etwa 0,082 eV bzw. einer Temperatur von 950 K entspricht. Wir benötigen also thermische Neutronen. Das Streupotential ist kurzreichweitig, da es auf lokaler Wechselwirkung (keine Coulombwechselwirkung) beruht. In Bornscher Näherung können wir also $V(\vec{r}) = \sum_{\vec{l}} a_{\vec{l}} \delta(\vec{r} - \vec{R}_{\vec{l}})$ verwenden, wobei $a_{\vec{l}}$ das Streupotential verschiedener Isotope beschreibt. Enthält die Substanz nur ein Isotop, ist $a_{\vec{l}}$ konstant.

Möchte man die Zahl derjenigen Neutronen bestimmen, die mit einer bestimmten Energie unter einem bestimmten Winkel auf den Detektor auftreffen, so betrachtet man den *doppelt differentiellen Wirkungsquerschnitt*

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} = \lim_{\Delta\Omega \rightarrow 0} \lim_{\Delta\omega \rightarrow 0} \frac{\# \text{ gestreute Teilchen in } \hbar[\omega, \omega + \Delta\omega], [\Omega, \Omega + \Delta\Omega]}{\Delta\Omega \Delta\omega \cdot \# \text{ einfallende Teilchen pro Zeit und Fläche}}. \quad (6.74)$$

Die Zahl der einfallenden Teilchen erhält man aus

$$N_a = \frac{\# \text{ einfallende Teilchen}}{\text{Fläche} \cdot \text{Zeit}} = J = \underbrace{\frac{\hbar k}{M}}_{V_N} \cdot n_N \quad (6.75)$$

mit dem Teilchenstrom J . M bezeichnet hierbei die Masse des Neutrons und n_N die Teilchendichte pro Volumen.

Der Zustand eines Neutrons $|\vec{k}\rangle$ geht beim Streuvorgang über in $|\vec{k} + \vec{q}\rangle = |\vec{k}'\rangle$. Die aufgenommene Energie des Neutrons ergibt sich hierbei zu

$$\hbar\omega = \frac{(\hbar\vec{k}')^2}{2M} - \frac{(\hbar\vec{k})^2}{2M}. \quad (6.76)$$

Beim Übergang des Neutrons von Zustand $|\vec{k}\rangle$ zum Zustand $|\vec{k} + \vec{q}\rangle$ geht das Gitter, beschrieben durch die initialen *Phononenbesetzungszahlen* $|\dots n_i \dots\rangle$ und der Besetzungswahrscheinlichkeit

$$P_{\{n_i\}} = \frac{e^{-\beta E_i}}{\sum_i e^{-\beta E_i}},$$

in den finalen Zustand $|\dots n_f \dots\rangle$ über.

Sei nun $W(\vec{k}, i \rightarrow \vec{k}', f)$ die Wahrscheinlichkeit für einen Übergang des Neutrons von $|\vec{k}\rangle$ zu $|\vec{k} + \vec{q}\rangle$ unter der Voraussetzung, dass das Gitter gleichzeitig vom Zustand i in den Zustand f übergeht. Mit dieser Wahrscheinlichkeit ergibt sich die Zahl der gestreute Teilchen in $\hbar[\omega, \omega + \Delta\omega], [\Omega, \Omega + \Delta\Omega]$ zu

$$N_S(\Omega, \omega) = \sum_{\{n_i, n_f\}} P_{\{n_i\}} \cdot W(\vec{k}, i \rightarrow \vec{k}', f) (V n_N) \frac{V}{(2\pi)^3} dk'^3 \quad (6.77)$$

wobei $V n_N$ die Anzahl der Neutronen mit Wellenvektor \vec{k} in der Probe bezeichnet, die potentiell gestreut werden können. $\frac{V}{(2\pi)^3}$ gibt hierbei die Anzahl der Neutronenendzustände an.

Weiterhin verwenden wir, dass $d^3k' = k'^2 dk' d\Omega$ und dass aus

$$\hbar\omega = \frac{(\hbar\vec{k}')^2}{2M} - \frac{(\hbar\vec{k})^2}{2M} \Rightarrow \hbar k' dk' = M d\omega \quad (6.78)$$

folgt, so dass

$$d^3k' = k' d\Omega \cdot k' dk' = k' d\Omega \frac{M}{\hbar} d\omega \quad (6.79)$$

gilt und erhalten damit für den Wirkungsquerschnitt

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} = \left(\frac{M}{2\pi\hbar}\right)^2 \frac{V^2}{2\pi} \frac{k'}{k} \sum_{\{n_i, n_f\}} P_{\{n_i\}} W(\vec{k}, i \rightarrow \vec{k}', f). \quad (6.80)$$

Zur Berechnung von $W(\vec{k}, i \rightarrow \vec{k}', f)$ verwenden wir Fermis Goldene Regel und erhalten

$$W(\vec{k}, i \rightarrow \vec{k}', f) = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle \vec{k}' f | V | \vec{k} i \rangle \right|^2 \delta(\hbar\omega + (E_f - E_i)) \quad (6.81)$$

mit dem Matrixelement

$$\langle \vec{k}' | V | \vec{k} \rangle = \frac{1}{V} \int_V d\vec{r} V(\vec{r}) e^{-i\vec{q}\vec{r}} \quad \text{mit } \vec{q} = \vec{k}' - \vec{k} \quad (6.82a)$$

$$= \frac{1}{V} \sum_{\vec{l}} a_{\vec{l}} e^{-i\vec{q}\vec{R}_{\vec{l}}} \quad (6.82b)$$

wobei $V(\vec{r}) = \sum_{\vec{l}} a_{\vec{l}} \delta(\vec{r} - \vec{R}_{\vec{l}})$ ausgenutzt wurde.

Man beachte, dass der Ausdruck 6.82b noch ein Operator in den atomaren Auslenkungen ist. Hierüber geht die Phonodynamik in den Wirkungsquerschnitt ein.

Eingesetzt ergibt sich der doppelt differentielle Wirkungsquerschnitt also zu

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} = \left(\frac{M}{\hbar}\right)^2 \frac{k'}{k} \frac{1}{\hbar^2} \sum_{\{n_i\}} P_{\{n_i\}} \sum_{\{n_f\}} \left| \langle n_f | \sum_{\vec{l}} a_{\vec{l}} e^{-i\vec{q}\vec{R}_{\vec{l}}} | n_i \rangle \right|^2 \delta\left(\omega + \frac{1}{\hbar}(E_f - E_i)\right). \quad (6.83)$$

Diesen Ausdruck wollen wir nun auf eine Korrelationsfunktion zurückführen. Dazu benutzen wir die Fourierdarstellung der δ -Funktion

$$\delta(x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-ixt} dt$$

und $\hat{\vec{R}}_{\vec{l}} = \vec{l} + \hat{\vec{\rho}}_{\vec{l}}$ und erinnern uns an $\hat{\vec{\rho}} \propto \kappa = \sqrt[4]{m/M}$ und

$$\sum_{\{n_i\}} P_{\{n_i\}} \hat{O}_{\{n_i\}} = \frac{\text{Sp}\left(e^{-\beta\hat{\mathcal{H}}_{\text{ph}}} \hat{O}\right)}{\text{Sp}\left(e^{-\beta\hat{\mathcal{H}}_{\text{ph}}}\right)} = \langle \hat{O} \rangle_{\hat{\mathcal{H}}_{\text{ph}}}.$$

Wir verwenden den Operator im Heisenbergbild

$$\hat{\vec{R}}_{\vec{l}}(t) = e^{\frac{i}{\hbar}t\hat{\mathcal{H}}_{\text{ph}}} \vec{R}_{\vec{l}} e^{-\frac{i}{\hbar}t\hat{\mathcal{H}}_{\text{ph}}} = \vec{l} + \hat{\vec{\rho}}_{\vec{l}}(t),$$

da er erlaubt

$$\langle n_i | e^{iE_i t/\hbar} e^{i\vec{q}\hat{R}_i} e^{-iE_f t/\hbar} | n_f \rangle = \langle n_i | e^{i\vec{q}\hat{R}_i(t)} | n_f \rangle$$

durch die rechte Seite kompakt auszudrücken. Damit erhalten wir

$$\sum_{\{n_f\}} \langle n_i | e^{i\vec{q}\hat{R}(t)} | n_f \rangle \langle n_f | e^{-i\vec{q}\hat{R}(0)} | n_i \rangle = \langle n_i | e^{i\vec{q}\hat{R}(t)} e^{-i\vec{q}\hat{R}(0)} | n_i \rangle$$

und so die folgende Darstellung des differentiellen Wirkungsquerschnitts

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} = \left(\frac{M}{h}\right)^2 \frac{1}{\hbar^2} \frac{k'}{k} \sum_{\vec{l}, \vec{l}'} a_{\vec{l}} a_{\vec{l}'} e^{i\vec{q}(\vec{l}-\vec{l}')} \int_{-\infty}^{\infty} \left\langle e^{i\vec{q}\hat{\rho}_{\vec{l}}(t)} e^{-i\vec{q}\hat{\rho}_{\vec{l}'}(0)} \right\rangle e^{-i\omega t} dt = \sum_{\vec{l}, \vec{l}'} a_{\vec{l}} a_{\vec{l}'} f(\vec{l}, \vec{l}'). \quad (6.84)$$

Diese Darstellung enthält bereits den thermischen Erwartungswert bezüglich \hat{H}_{ph} . Um über die Isotope summieren zu können, machen wir zwei Annahmen. Die erste ist, dass das Gesamtsystem selbstmitteilend ist. Damit ist gemeint, dass verschiedene Teile des Systems sich wie verschiedene Konfigurationen (Verteilungen) der Isotope verhalten. Dann kann die Streuung am Gesamtsystem durch die Streuung am Konfigurationsmittel beschrieben werden. Die zweite vereinfachende Annahme ist die, dass die Isotopverteilung an einem Gitterplatz völlig unabhängig von der auf dem anderen Platz ist. Dies führt dazu, dass wir den Erwartungswert $\overline{a_{\vec{l}} a_{\vec{l}'}}$ zerlegen können in

$$\overline{a_{\vec{l}} a_{\vec{l}'}} = \overline{a_{\vec{l}}} \overline{a_{\vec{l}'}} (1 - \delta_{\vec{l}, \vec{l}'}) + \overline{a_{\vec{l}}^2} \delta_{\vec{l}, \vec{l}'} = \overline{a^2} + \underbrace{(\overline{a^2} - \overline{a}^2)}_{=: \Delta a^2} \delta_{\vec{l}, \vec{l}'}. \quad (6.85)$$

Für das Konfigurationsmittel verwenden wir die Überstriche, um den Unterschied zu thermischen Erwartungswerten herauszustreichen. Es ergibt sich

$$\overline{\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega}} = \overline{a^2} \sum_{\vec{l}, \vec{l}'} f(\vec{l}, \vec{l}') + \Delta a^2 \sum_{\vec{l}} f(\vec{l}, \vec{l}) = \frac{d^2\sigma_{\text{kohärent}}}{d\Omega d\omega} + \frac{d^2\sigma_{\text{inkohärent}}}{d\Omega d\omega}. \quad (6.85)$$

Der kohärente Anteil der Streuung enthält die Interferenz der Streuwellen von allen verschiedenen Kernen. Im inkohärenten Anteil tritt keine Interferenz der Streuung an verschiedenen Kernen auf. Hier werden lediglich die Streuquerschnitte aller Einzelkerne summiert.

Die weitere Umformung nutzt folgende aus der Übung bekannte Sätze aus.

- 1) \hat{A} , \hat{B} seien Operatoren mit dem Kommutator $\hat{C} := [\hat{A}, \hat{B}]_-$. Falls $[\hat{C}, \hat{A}]_- = [\hat{C}, \hat{B}]_- = 0$, dann gilt streng

$$\boxed{e^{\hat{A}} e^{\hat{B}} = e^{\hat{A}+\hat{B}} e^{\frac{1}{2}\hat{C}} = e^{\hat{A}+\hat{B}+\frac{1}{2}\hat{C}}.} \quad (6.86)$$

Weil in (6.84) $\hat{A} = i\vec{q}\hat{\rho}_{\vec{l}}(t)$ und $\hat{B} = -i\vec{q}\hat{\rho}_{\vec{l}'}(0)$ gilt, ist der Operator \hat{C} einfach eine komplexe Zahl. Man beachte nämlich, dass $\hat{\rho}(t)$ und $\hat{\rho}(0)$ Linearkombinationen bosonischer Erzeuger und Vernichter sind. Somit erhalten wir

$$S_{\vec{l}, \vec{\nu}}(\vec{q}, t) := \left\langle e^{i\vec{q}\hat{\rho}_{\vec{l}}(t)} e^{-i\vec{q}\hat{\rho}_{\vec{l}}(0)} \right\rangle = \left\langle e^{i\vec{q}(\hat{\rho}_{\vec{l}}(t) - \hat{\rho}_{\vec{l}}(0)) + \frac{1}{2}[\hat{A}, \hat{B}]_-} \right\rangle$$

In diesem Exponenten kommen die Phononen-Erzeuger und -Vernichter linear vor. Zur weiteren Umformung benutzen wir

2) Sei $\hat{L} = x\hat{b} + y\hat{b}^\dagger$ und $\mathcal{H} = \epsilon\hat{b}^\dagger\hat{b}$ der Hamiltonoperator. Dann gilt für den Erwartungswert

$$\boxed{\left\langle e^{\hat{L}} \right\rangle_{\mathcal{H}} = e^{\left\langle \frac{1}{2}\hat{L}^2 \right\rangle_{\mathcal{H}}} .} \quad (6.87)$$

Die Aussage verallgemeinert sich direkt auf Summen vieler Bosonen bei allgemeinem bilinearen Hamiltonoperator. Wir setzen $\hat{L} = \hat{A} + \hat{B}$ und finden

$$\hat{L}^2 + \hat{C} = \hat{A}^2 + \hat{A}\hat{B} + \hat{B}\hat{A} + \hat{B}^2 + [\hat{A}, \hat{B}] = \hat{A}^2 + 2\hat{A}\hat{B} + \hat{B}^2$$

Damit ergibt sich

$$S_{\vec{l}, \vec{\nu}}(\vec{q}, t) = \exp \left\{ -\frac{1}{2} \left\langle \left(\hat{q}\hat{\rho}_{\vec{l}}(t) \right)^2 + \left(\hat{q}\hat{\rho}_{\vec{l}}(0) \right)^2 \right\rangle + \left\langle \left(\hat{q}\hat{\rho}_{\vec{l}}(t) \right) \left(\hat{q}\hat{\rho}_{\vec{l}}(0) \right) \right\rangle \right\} .$$

Im ersten Term kann die Zeitabhängigkeit entfallen wegen der Homogenität der Zeit, d.h. der Translationsinvarianz in der Zeit.

Wir definieren den Exponenten $2W(\vec{q})$ des **Debye-Waller-Faktors** $e^{-2W(\vec{q})}$ durch

$$2W(\vec{q}) = \left\langle \left(\hat{q}\hat{\rho}_{\vec{l}} \right)^2 \right\rangle \quad (6.88)$$

und die **Paar-Korrelationsfunktion** P durch

$$P_{\vec{l}, \vec{\nu}}(\vec{q}, t) = \left\langle \left(\hat{q}\hat{\rho}_{\vec{l}}(t) \right) \left(\hat{q}\hat{\rho}_{\vec{l}}(0) \right) \right\rangle, \quad (6.89)$$

so dass

$$S_{\vec{l}, \vec{\nu}}(\vec{q}, t) = \exp(-2W(\vec{q})) \exp\left(P_{\vec{l}, \vec{\nu}}(\vec{q}, t)\right) \quad (6.90)$$

folgt. Man beachte, dass die Paar-Korrelationsfunktion auch die Information über den Exponenten des Debye-Waller-Faktors enthält, da $P_{\vec{l}, \vec{\nu}}(\vec{q}, 0) = W(\vec{q})$ gilt.

Die Intensität der Streuung wird durch $W(\vec{q})$ beschrieben. Um zu sehen, dass die Intensität mit zunehmender Temperatur abfällt, muss $W(\vec{q})$ berechnet werden. Betrachten wir dazu die Auslenkung

$$\hat{\rho}_{\vec{l}} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sqrt{\frac{\hbar}{2M}} \sum_{\vec{k}, j} \frac{1}{\sqrt{\omega_j(\vec{k})}} \left(b_{\vec{k}, j} + b_{-\vec{k}, j}^\dagger \right) \vec{e}_j(\vec{k}) e^{i\vec{k}\vec{l}}, \quad (6.91)$$

womit sich die Korrelationsfunktion zu

$$\begin{aligned}
P_{\vec{l},\vec{l}'}(\vec{q}, t) &= \frac{\hbar}{2MN} \sum_{\vec{k},j;\vec{k}',j'} \frac{1}{\sqrt{\omega_j(\vec{k})\omega_j(\vec{k}')}} (\vec{q} \cdot \vec{e}_j(\vec{k})) (\vec{q} \cdot \vec{e}_{j'}(\vec{k}')) e^{i\vec{k}\vec{l}+i\vec{k}'\vec{l}'} \langle (b_{\vec{k},j} + b_{-\vec{k},j}^\dagger)(t) (b_{\vec{k}',j'} + b_{-\vec{k}',j'}^\dagger) \rangle \\
& \hspace{15em} (6.92)
\end{aligned}$$

ergibt. Man beachte, dass $b(t) = e^{-i\omega t} b$ und $b^\dagger(t) = e^{i\omega t} b^\dagger$ gilt. Wegen der Diagonalität des Hamiltonoperators gibt es im Erwartungswert der obigen Formel nur Beiträge für $-\vec{k} = \vec{k}'$ und $j = j'$. Damit ergibt sich

$$\langle (b_{\vec{k},j} + b_{-\vec{k},j}^\dagger)(t) (b_{\vec{k}',j'} + b_{-\vec{k}',j'}^\dagger) \rangle = \left\{ e^{-i\omega_j(\vec{k})t} \underbrace{[1 + n_B(\omega_j(\vec{k}))]}_{\text{aus } \langle bb^\dagger \rangle} + e^{i\omega_j(\vec{k})t} \underbrace{n_B(\omega_j(\vec{k}))}_{\text{aus } \langle b^\dagger b \rangle} \right\} \delta_{\vec{k},-\vec{k}'}$$

mit

$$n_B(\omega) = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1}. \quad (6.93)$$

Daraus erhalten wir unter Beachtung von $\vec{e}_j(\vec{k}) = \vec{e}_j^*(-\vec{k})$

$$P_{\vec{l},\vec{l}'}(\vec{q}, t) = \frac{\hbar}{2MN} \sum_{\vec{k} \in \text{1.BZ},j} e^{i\vec{k}(\vec{l}-\vec{l}')} \left[\frac{|\vec{q} \cdot \vec{e}_j(\vec{k})|^2}{\omega_j(\vec{k})} \left(e^{-i\omega_j(\vec{k})t} (1 + n_B(\omega_j(\vec{k}))) + e^{i\omega_j(\vec{k})t} n_B(\omega_j(\vec{k})) \right) \right]. \quad (6.94)$$

Man beachte, dass $P_{\vec{l},\vec{l}'}$ fast eine Fouriertransformierte des Terms in den eckigen Klammern darstellt. Es gilt nur „fast“, da nur über die Brillouinzone summiert wird.

Nun berechnen wir den Exponenten des Debye-Waller Faktors³, der sich aus $P_{\vec{l},\vec{l}'}(\vec{q}, t = 0)$ zu

$$2W(\vec{q}) = \frac{\hbar}{2MN} \sum_{\vec{k},j} \frac{|\vec{q} \cdot \vec{e}_j(\vec{k})|^2}{\omega_j(\vec{k})} (1 + 2n_B(\omega_j(\vec{k}))) = \frac{\hbar}{2MN} \sum_{\vec{k},j} \frac{|\vec{q} \cdot \vec{e}_j(\vec{k})|^2}{\omega_j(\vec{k})} \coth\left(\frac{\beta\hbar\omega_j}{2}\right) \quad (6.95)$$

ergibt. Um einen Eindruck vom Effekt des Debye-Waller Faktors zu bekommen, diskutieren wir ihn nun in einfach kubischer Symmetrie, so dass \vec{q} , $q\vec{e}_x$, $q\vec{e}_y$ und $q\vec{e}_z$ dasselbe W haben, so dass gilt

$$2W(\vec{q}) = \frac{2}{3} (W(q\vec{e}_x) + W(q\vec{e}_y) + W(q\vec{e}_z)).$$

³Man benötigt folgende Zwischenrechnung: $1 + \frac{2}{e^x - 1} = \frac{e^x - 1 + 2}{e^x - 1} = \frac{e^{x/2} + e^{-x/2}}{e^{x/2} - e^{-x/2}} = \coth\left(\frac{x}{2}\right)$

Also kann man $(\vec{q} \cdot \vec{e})^2$ durch $q^2/3$ ersetzen. Daraus folgt, dass $W(\vec{q}) \propto q^2$ gilt und man kann $W(\vec{q})$ als

$$2W(\vec{q}) = \frac{\hbar q^2}{6M} \int_0^\infty d\omega \rho(\omega) \frac{1}{\omega} \coth\left(\frac{\beta \hbar \omega}{2}\right) \quad (6.96)$$

schreiben. Darin enthält die Zustandsdichte ρ die Summe über die verschiedenen Moden j . Der Faktor 6 im Nenner ergibt sich aus $6 = 2d$, wobei d die Dimension des Systems bezeichnet. Nun kann man Aussagen über den Debye-Waller Faktor für verschiedene Dimensionen d treffen, wenn man sich an $\rho \propto \omega^{d-1}$ erinnert. So gilt in einer Dimension

$$e^{-2W(\vec{q})} = 0$$

für alle Temperaturen einschließlich $T = 0$, da W als Integral über $1/\omega$ divergiert. In zwei Dimensionen gilt

$$e^{-2W(\vec{q})} = \begin{cases} > 0 & \text{für } T = 0 \\ = 0 & \text{für } T > 0 \end{cases},$$

da $\coth x \propto 1/x$ für kleine x gilt. Bei $T = 0$ ist der Cotangens hyperbolicus strikt 1, so dass die Integration (6.96) wegen $\rho(\omega) \propto \omega$ konvergiert. Für $T > 0$ entsteht aber wieder ein $1/\omega$ -Pol, der das Integral divergieren lässt. In drei Dimensionen gilt für alle Temperaturen

$$e^{-2W(\vec{q})} > 0,$$

da $\rho(\omega) \propto \omega^2$ die Divergenzen im Integranden kompensiert. Allgemein gibt $e^{-2W(\vec{q})}$ an, wie stark die Fluktuationen die Streuung vermindern. Beachte, dass steigende Temperaturen $W(\vec{q})$ ebenfalls steigen lässt. Plausiblerweise vermindert also ein Anwachsen thermischer Fluktuationen den Debye-Waller Faktor $e^{-2W(\vec{q})}$ und damit die Streuintensität.

Als nächstes diskutieren wir den Faktor $e^{P_{\vec{l}, \vec{l}'}(\vec{q}, t)}$. Wir erinnern uns, dass $\rho \propto \kappa$ war und somit $P \propto \kappa^2 = \sqrt{m/M}$ gilt. Also kann der Faktor als klein angesehen werden. Wir entwickeln daher für kleine P und erhalten so

$$e^{P_{\vec{l}, \vec{l}'}(\vec{q}, t)} \approx 1 + P_{\vec{l}, \vec{l}'}(\vec{q}, t) + \frac{1}{2} P_{\vec{l}, \vec{l}'}^2(\vec{q}, t) + \mathcal{O}(P^3).$$

Speziell für $t \rightarrow \infty$ ist das wohl begründet, da die Korrelation zwischen $\rho(0)$ und $\rho(t)$ zerfällt und somit $\lim_{t \rightarrow \infty} P(t) = 0$ gilt. Wir werden uns letztlich für die Fouriertransformierte im Frequenzraum interessieren. Die korrekte Beschreibung des Verhaltens für $t \rightarrow \infty$ bedeutet, dass die schmalen Strukturen, die wesentliche Änderungen auf kleinen Frequenzintervallen umfassen, erfasst werden. Im Frequenzraum langsamer veränderliche Strukturen werden nicht erfasst. Tatsächlich ist man aber gerade an scharfen Peaks interessiert, die zu schmalen Strukturen gehören.

Wir diskutieren nun die einzelnen Ordnungen.

- **0. Ordnung:** Aus der 1 folgt nach

$$\frac{d^2\sigma_{\text{koh}}}{d\omega d\Omega} \propto \bar{a}^2 e^{-2W(\vec{q})} \sum_{\vec{l}, \vec{l}'} e^{i\vec{q}(\vec{l}-\vec{l}')} \tilde{f}(\vec{l}, \vec{l}') = N\bar{a}^2 e^{-2W(\vec{q})} \sum_{\vec{l} \in \Gamma} e^{i\vec{q} \cdot \vec{l}} \tilde{f}(\vec{l}, 0) \propto N\bar{a}^2 e^{-2W(\vec{q})} \delta(\omega) \Delta(\vec{q}),$$

wobei $\tilde{f}(\vec{l}, 0) = \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i\omega t} = 2\pi\delta(\omega)$ ist. Die *Laue-Funktion* $\Delta(\vec{q})$ ist definiert durch

$$\Delta(\vec{q}) := \sum_{\vec{l} \in \Gamma} e^{i\vec{q} \cdot \vec{l}} = V_e^* \sum_{\vec{g} \in \Gamma^*} \delta(\vec{q} - \vec{g}). \quad (6.97)$$

Sie ist gegeben durch die Summe von δ -Funktionen, die an den reziproken Gittervektoren Γ^* positioniert sind. Man spricht auch von einem „Kamm von δ -Funktionen“. Der Vorfaktor ist das Volumen der reziproken Elementarzelle, d.h. der Brillouinzone.

Wir erinnern uns, dass bei der elastischen Streuung genau die Funktion $\sum_{\vec{l} \in \Gamma} e^{i\vec{q} \cdot \vec{l}}$ auftauchte. Aus ihr folgte die *Braggbedingung* (siehe Abschnitt 5.1 auf Seite 41). Wir sehen hier, dass in der ausführlichen Rechnung die Braggbedingung in führender Ordnung wieder erscheint. Allerdings haben wir nun gelernt, dass es eine Reduktion um $e^{-2W(\vec{q})}$ gibt. Die Intensität der Streuung ist auf Grund der Fluktuationen vermindert.

Der inkohärente Beitrag der Streuung hat keine q -Abhängigkeit, da er völlig lokal ist. Er ist konstant als Funktion von \vec{q} .

- **1. Ordnung:** In linearer Ordnung in P erhalten wir Beiträge von einzelnen Phononen durch die Fouriertransformation von P . Es gilt nämlich

$$\frac{d^2\sigma_{\text{koh}}}{d\omega d\Omega} \propto N\bar{a}^2 e^{-2W(\vec{q})} \sum_{\vec{k}, j} \Delta(\vec{q} + \vec{k}) \frac{|\vec{q} \cdot \vec{e}_j(\vec{k})|^2}{\omega_j(\vec{k})} \left\{ \underbrace{n_B(\omega_j)\delta(\omega - \omega_j)}_{\text{Absorption von Phononen}} + \underbrace{(1 + n_B(\omega_j))\delta(\omega + \omega_j)}_{\text{Emission von Phononen}} \right\}$$

Hierzu schließen wir folgende Bemerkungen an.

- 1) Die „1“ in $(1+n_B)$ steht für *spontane* Emission; der Faktor „ n_B “ für die *stimulierte* Emission von Phononen.
- 2) Schränkt man sich mit \vec{q} auf Werte in der ersten Brillouinzone ein, so gilt $\Delta(\vec{q} + \vec{k}) \propto \delta(\vec{q} + \vec{k})$. Deswegen kann man experimentell Phononendispersionen messen.
- 3) Beachte

$$\vec{q} = \vec{k}' - \vec{k} \quad \hbar\omega = \frac{(\hbar k')^2}{2m} - \frac{(\hbar k)^2}{2m}. \quad (6.98)$$

Dies setzt voraus, dass solche Vorgänge bei Experimenten besonders gut funktionieren, wenn Impuls und Energie in der passenden Größenordnungen liegen: $\hbar\Omega \approx 10 - 100 \text{ meV}$ und $\lambda = 0,1 \text{ nm}$. Dies macht thermische Neutronen zum idealen Werkzeug für sie Experimente, da diese beide Bedingungen erfüllen, wohingegen z.B. Röntgenstrahlung nur die richtige Wellenlänge, aber zu hohe Energie, und sichtbares Licht zwar die richtige Energie, aber eine zu große Wellenlänge, besitzt.

Zum Schluss werfen wir noch einen Blick auf die inkohärente Streuung. Da hier ohne Phasenfaktor ebener Wellen über die Orte summiert wird, ergibt sich

$$\begin{aligned} \frac{d^2\sigma}{d\omega d\Omega} &\propto N\overline{\Delta a^2} e^{-2W(\vec{q})} \sum_{\vec{k},j} \frac{|\vec{q} \cdot \vec{e}_j(\vec{k})|^2}{\omega_j(\vec{k})} \left\{ n_B(\omega_j(\vec{k}))\delta(\omega - \omega_j(\vec{k})) + (1 + n_B(\omega_j(\vec{k})))\delta(\omega + \omega_j(\vec{k})) \right\} \\ &= N\overline{\Delta a^2} e^{-2W(\vec{q})} \sum_{\vec{k},j} \frac{|\vec{q} \cdot \vec{e}_j(\vec{k})|^2}{\omega (e^{\beta\omega} - 1)} \left(\delta(\omega - \omega_j(\vec{k})) + \delta(\omega + \omega_j(\vec{k})) \right), \end{aligned} \quad (6.99)$$

wobei wir im letzten Schritt

$$1 + n_B(-\omega) = 1 + \frac{1}{e^{-\beta\omega} - 1} = \frac{e^{-\beta\omega}}{e^{-\beta\omega} - 1} = \frac{1}{1 - e^{\beta\omega}} = -n_B(\omega)$$

verwenden sowie

$$\frac{1}{\omega_0} n_B(\omega_0)\delta(\omega - \omega_0) = \frac{1}{\omega} n_B(\omega)\delta(\omega - \omega_0)$$

und

$$\frac{1}{\omega_0} (1 + n_B(\omega_0))\delta(\omega + \omega_0) = -\frac{1}{\omega} (1 + n_B(-\omega))\delta(\omega + \omega_0) = \frac{1}{\omega} n_B(\omega)\delta(\omega + \omega_0)$$

benutzt haben. Für kubische Kristalle kann die k -Summe in (6.99) auf die Zustandsdichte zurückgeführt werden, so dass sich

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} \propto N\overline{\Delta a^2} e^{-2W(\vec{q})} \frac{q^2}{3} \frac{n_B(\omega)}{\omega} (\rho(\omega) + \rho(-\omega)) \quad (6.100)$$

ergibt. Dies bedeutet, dass man unter diesen Bedingungen die Zustandsdichte ρ direkt messen kann.

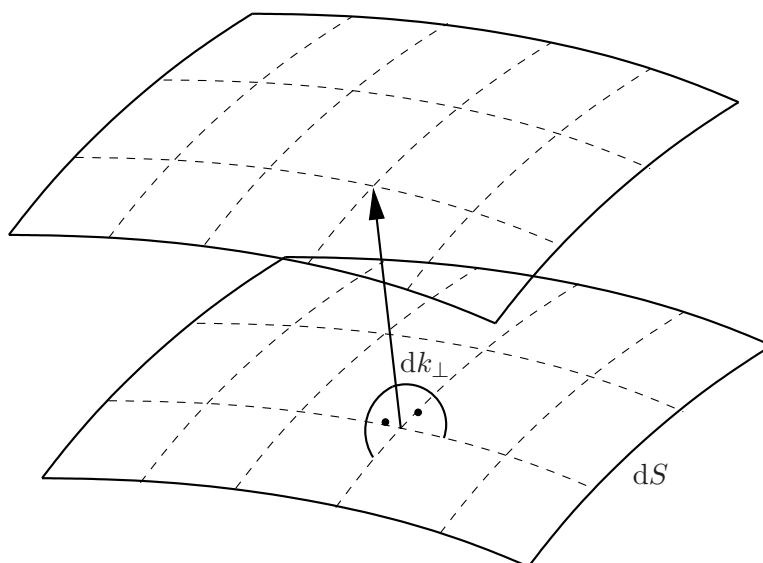


Abbildung 6.5: krummlinige Koordinaten

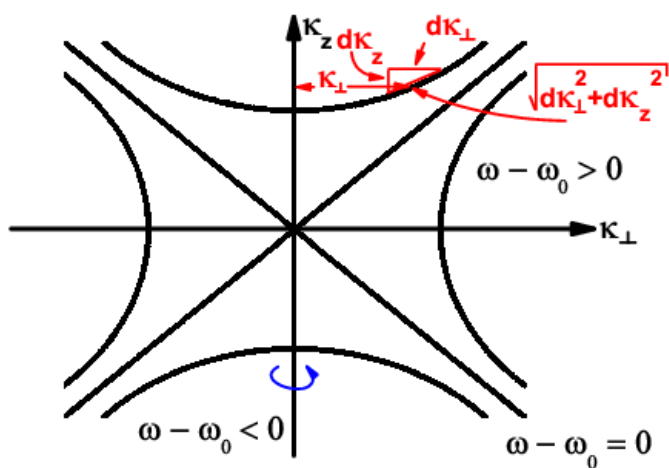


Abbildung 6.6: Es gibt bei den van Hove Singularitäten zwei Fälle zu unterscheiden, wenn ein Sattelpunkt vorliegt, bei dem das Vorzeichen eines γ_i anders ist als das der anderen beiden. Diese sind schematisch skizziert. Für $\omega - \omega_0 > 0$ liegt ein einschaliges Hyperboloid vor, für $\omega - \omega_0 < 0$ ein zweischaliges.

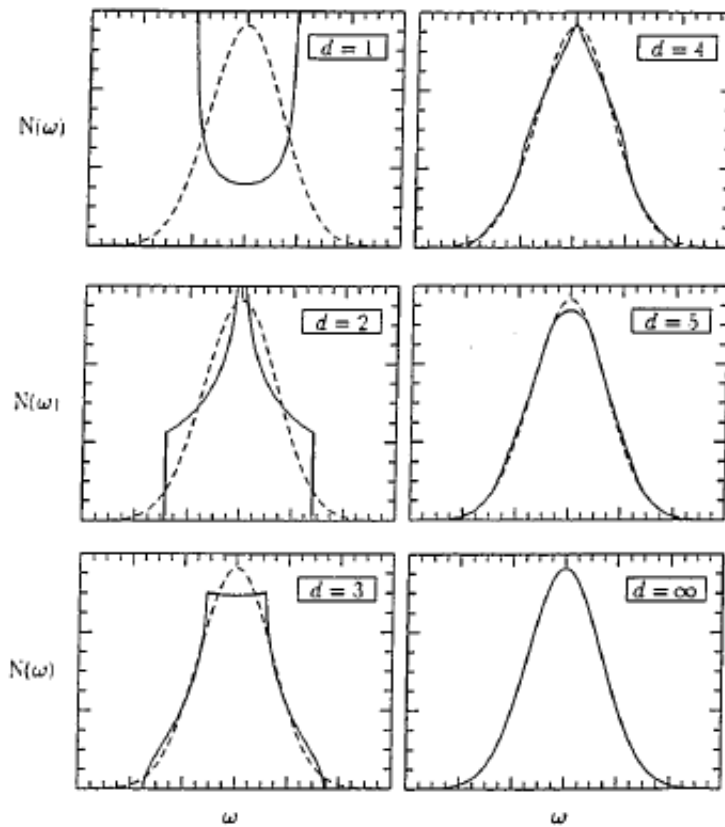


Abbildung 6.7: Dargestellt sind die Zustandsdichten eines tight-binding Elektrons mit Nächst-Nachbar-Hüpfen auf einem hyperkubischen Gitter in verschiedenen Dimensionen.

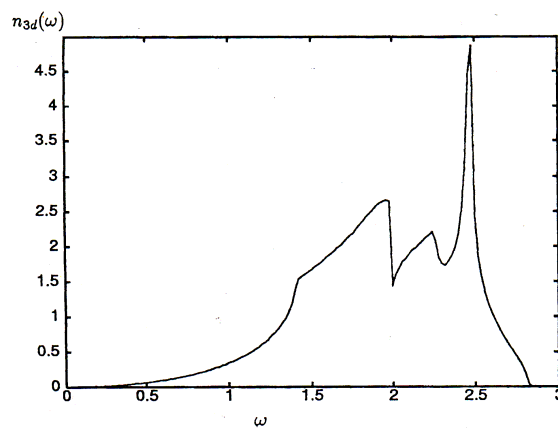


Abbildung 6.8: Phononenzustandsdichte für das dreidimensionale sc-System mit Nächster- und Übernächster-Nachbar-Kopplung. Die zugehörigen Dispersionen sind in Abb. 6.1 gezeigt. Bild wurde G. Czycholl, Theoretische Festkörperphysik entnommen.

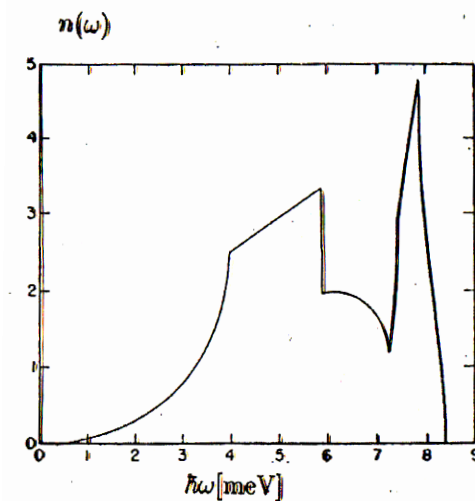


Abbildung 6.9: Gerechnete Phononen-Dispersionsrelation für Argon. Bild wurde G. Czycholl, Theoretische Festkörperphysik entnommen.

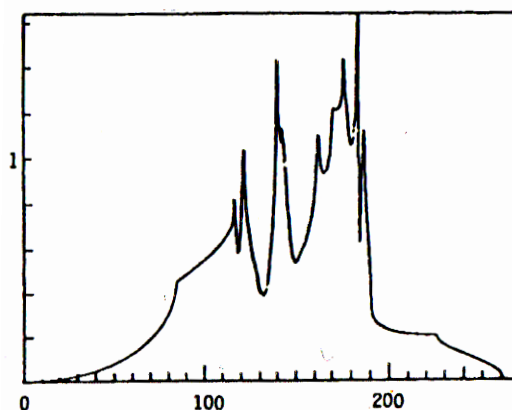


Abbildung 6.10: Gerechnete Phononen-Zustandsdichte für NaCl (fcc-Gitter mit einatomiger Basis). Bild wurde G. Czycholl, Theoretische Festkörperphysik entnommen.

7 Elektronen in Festkörpern

7.1 Rekapitulation aus der Thermodynamik und Statistik

Zu Beginn dieses Kapitels stellen wir kurz die Ergebnisse für das freie Fermigas zusammen. Dieses ist bestimmt durch einen Hamiltonoperator der Form

$$H = \sum_{\vec{k}, \sigma} \varepsilon_{\vec{k}} f_{\vec{k}, \sigma}^\dagger f_{\vec{k}, \sigma} \quad (7.1)$$

worin $\sigma \in \{\uparrow, \downarrow\}$ und $\varepsilon_{\vec{k}} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ lauten. Der Einfachheit halber werden wir im folgenden Verlauf Einheiten verwenden, in denen $\hbar = 1$ ist. Wichtig ist noch die Zustandsdichte

$$\rho(\omega) = \frac{1}{V} \sum_{\vec{k}} \delta(\omega - \varepsilon_{\vec{k}}) \quad (7.2)$$

und speziell die Zustandsdichte an der Fermikante $\omega = \varepsilon_F$, d.h. $\rho(\varepsilon_F)$. Man beachte die Abhängigkeit $\rho(\varepsilon_F) \propto m^{d/2}$ der Zustandsdichte ρ von der Dimension d .

Die Sommerfeldentwicklung der Fermiverteilungsfunktion

$$n_F(\omega) = \frac{1}{1 + e^{\frac{\omega - \mu}{k_B T}}} = \Theta(\varepsilon_F - \omega) - \delta'(\omega - \varepsilon_F) (k_B T)^2 \frac{\pi^2}{6} + \mathcal{O}(T^4) \quad (7.3)$$

wenden wir auf

$$\frac{N}{V} = \int_{-\infty}^{\infty} \rho(\omega) n_F(\omega) d\omega = \text{const.}$$

an, woraus sich

$$0 = \underbrace{(\mu - \varepsilon_F)}_{\delta\mu} \rho(\varepsilon_F) + (k_B T)^2 \frac{\pi^2}{6} \rho'(\varepsilon_F) + \mathcal{O}(T^4) ,$$

ergibt. Analog erhalten wir

$$\frac{E}{V} = \int_{-\infty}^{\infty} \omega \rho(\omega) n_F(\omega) d\omega = \frac{E_0}{V} + (\mu - \varepsilon_F) \varepsilon_F \rho(\varepsilon_F) + (k_B T)^2 \frac{\pi^2}{6} (\omega \rho(\omega))' \Big|_{\omega=\varepsilon_F} + \mathcal{O}(T^4)$$

woraus sich

$$\boxed{\frac{\Delta E}{V} = (k_B T)^2 \frac{\pi^2}{6} \rho(\varepsilon_F)} \quad (7.4)$$

und schließlich

$$\frac{C_V}{V} = \frac{1}{V} \frac{\partial E}{\partial T} = k_B^2 T \frac{\pi^2}{3} \rho(\varepsilon_F) = \gamma T \quad (7.5)$$

ergibt. Wichtig ist an dieser Stelle, dass γ *massenabhängig* ist und einen großen Wert für große Massen besitzt.

Betrachten wir als erstes die Pauli-Suszeptibilität

$$\chi = \frac{1}{V} \left. \frac{\partial M}{\partial B} \right|_{h=0} \quad (7.6)$$

mit der Magnetisierung M und dem Magnetfeld B . Ohne Wechselwirkung verschiebt B lediglich das chemische Potential

$$\hat{H}_B = -B\hat{M} = -m_B B \hat{N}_\uparrow + m_B B \hat{N}_\downarrow$$

mit

$$m_B = \frac{g}{2} \mu_B$$

und dem gyromagnetischem Moment $g \approx 2$. Es gilt

$$\hat{N}_\uparrow = \int_{-\infty}^{\infty} \rho(\omega) n_F(\omega - m_B B) d\omega ,$$

was zu einer Verschiebung der Stufenfunktion $\Theta(\varepsilon_F - \omega)$, also zu

$$\Delta \hat{N}_\uparrow = \rho(\varepsilon_F) m_B B + \mathcal{O}(T^2, B^2)$$

führt. Analog erhalten wir

$$\Delta \hat{N}_\downarrow = -\rho(\varepsilon_F) m_B B + \mathcal{O}(T^2, B^2) ,$$

woraus die mittlere Magnetisierung

$$M = \langle \hat{M} \rangle = 2m_B^2 \rho(\varepsilon_F) B + \mathcal{O}(T^2, B^2) \quad (7.7)$$

und schließlich die Suszeptibilität

$$\boxed{\chi = 2m_B^2 \rho(\varepsilon_F)} \quad (7.8)$$

folgt. Dieses Ergebnis ist richtig bis auf Terme, die proportional zu $(k_B T / \varepsilon_F)^2$ sind, welche alle klein sind, da $\varepsilon_F / k_B \approx 1000 - 10\,000$ K gilt. Wir können hieraus den Schluss ziehen, dass für die weiteren Betrachtungen nur Zustände an der Fermikante relevant sind.

7.2 Elektronische Bänder

Wir wollen nun die Energiebänder von Elektronen im Festkörper berechnen. Was auf den ersten Blick nach einem unlösbaren Vielteilchenproblem aussieht, vereinfacht sich durch die Gitterperiodizität und dem damit verbundenen Blochtheorem, siehe Abschnitt 5.3. Nach dem Blochtheorem kennen wir den Ansatz für Einteilchenwellenfunktionen in periodischen Potentialen. Diese sind

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{k}\vec{r}} u_{\vec{k}}(\vec{r}),$$

wobei $u_{\vec{k}}(\vec{r})$ gitterperiodisch ist. Jedoch liegt $u_{\vec{k}}(\vec{r})$ nicht *eindeutig* fest. Es gibt verschiedene Bänder, d.h. verschiedene Klassen von $u_{\vec{k}}(\vec{r})$ mit zusätzlicher Quantenzahl. Dieses sehr weite Forschungsfeld wollen wir, typisch für die Theorie, in zwei gegensätzlichen Grenzfällen studieren, nämlich

- 1) fast freie Elektronen und
- 2) stark gebundene Elektronen.

7.2.1 Grenzfall fast freier Elektronen

Wir starten in zweiter Quantisierung (ohne Spin) mit den Hamiltonoperatoren

$$\hat{H}_{\text{kin}} = \sum_{\vec{k}} \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m} f_{\vec{k}}^\dagger f_{\vec{k}} \quad (7.9)$$

und

$$\hat{H}_{\text{pot}} = \int d^3r u(\vec{r}) \hat{\psi}^\dagger(r) \hat{\psi}(r) \quad (7.10)$$

mit gitterperiodischem Potential $u(\vec{r}) = \sum_{\vec{g} \in \Gamma^*} u_{\vec{g}} e^{i\vec{g}\vec{r}}$

$$\begin{aligned} \hat{H}_{\text{pot}} &= \sum_{\vec{k}, \vec{q}} \sum_{\vec{g} \in \Gamma^*} u_{\vec{g}} \int \frac{d^3r}{V} \underbrace{e^{i\vec{g}\vec{r}} e^{-i\vec{q}\vec{r}} e^{i\vec{k}\vec{r}}}_{\delta(\vec{g} + \vec{k} - \vec{q})} f_{\vec{q}}^\dagger f_{\vec{k}} \\ &= \sum_{\vec{k}} \sum_{\vec{g} \in \Gamma^*} u_{\vec{g}} f_{\vec{k} + \vec{g}}^\dagger f_{\vec{k}}. \end{aligned} \quad (7.11)$$

Wir sehen, dass \hat{H}_{pot} die Fermionen bei \vec{k} mit jenen bei $\vec{k} + \vec{g}$ koppelt. Sei u nun beliebig klein, aber endlich, so gilt, dass die Energieeigenwerte durch $\frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m}$ gegeben sind. Jedoch taucht diese Energie nicht nur bei \vec{k} auf, sondern auch bei $\vec{k} + \vec{g}$, $\vec{g} \in \Gamma^*$. Dies ist in Abbildung 7.1 dargestellt.

Nun wollen wir noch etwas quantitativer werden und die führende Ordnung Störungstheorie betrachten. In \vec{k} diagonal ist das Element $u_0 f_{\vec{k}}^\dagger f_{\vec{k}}$. Es beschreibt das mittlere externe Potential und kann bei

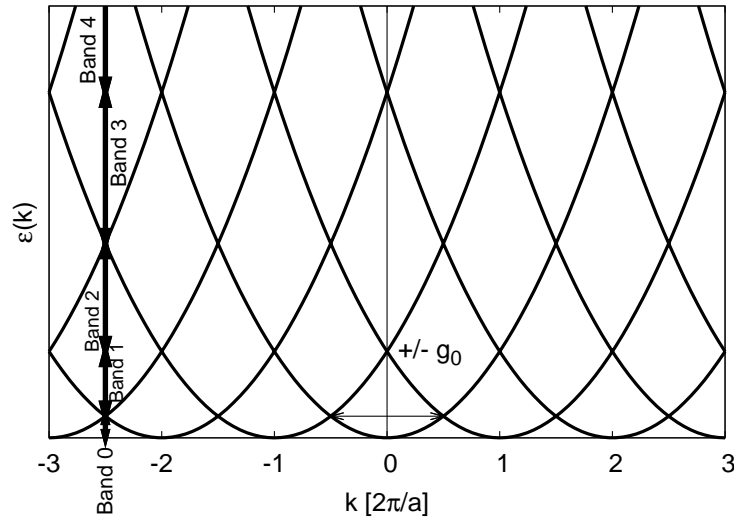


Abbildung 7.1: Darstellung der Elektronenbänder fast freier Elektronen. An den Schnittpunkten liegt Entartung vor, weshalb dort gewöhnliche Störungstheorie versagt. Die senkrechten Pfeile zeigen die jeweilige Größe der Bänder an. Der waagerechte Pfeil gibt die Größe g_0 an und zeigt, welche Moden durch \hat{H}_{pot} gekoppelt werden.

geeigneter Wahl des Energienullpunktes auf 0 gesetzt werden. Wir können also $u_0 = 0$ erreichen. Dann ist im Allgemeinen die Störungstheorie zweiter Ordnung relevant, welche die Form

$$\varepsilon_{\vec{k}} = \varepsilon_{\vec{k}}^0 - \sum_{\vec{g} \in \Gamma^* \setminus \{0\}} \frac{|u_{\vec{g}}|^2}{\underbrace{\varepsilon_{\vec{k}+\vec{g}}^0 - \varepsilon_{\vec{k}}^0}_{\Delta\varepsilon_{\vec{k}}}} \quad (7.12)$$

hat. Diese Entwicklung funktioniert gut für $|\Delta\varepsilon_{\vec{k}}| \gg |u_{\vec{g}}|$. Jedoch bricht sie zwangsläufig zusammen, wo Entartung vorliegt, also wenn $\varepsilon_{\vec{k}+\vec{g}}^0 = \varepsilon_{\vec{k}}^0$ gilt. Dies sind die Schnittpunkte der Parabeln in Abbildung 7.1. Nehmen wir der Einfachheit halber an, dass nur zwei Werte $\varepsilon_{\vec{k}+\vec{g}}^0$ und $\varepsilon_{\vec{k}}^0$ relevant sind in der Nähe eines Schnittpunktes. Dann betrachten wir für $\vec{k} \approx \vec{k}_0$ den Hamiltonoperator

$$\hat{H} \approx \underbrace{\frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m}}_{\varepsilon_{\vec{k}}^0} f_{\vec{k}}^\dagger f_{\vec{k}} + \underbrace{\frac{\hbar^2 (\vec{k} + \vec{g})^2}{2m}}_{\varepsilon_{\vec{k}+\vec{g}}^0} f_{\vec{k}+\vec{g}}^\dagger f_{\vec{k}+\vec{g}} + u_{\vec{g}} f_{\vec{k}+\vec{g}}^\dagger f_{\vec{k}} + u_{-\vec{g}} f_{\vec{k}}^\dagger f_{\vec{k}+\vec{g}}. \quad (7.13)$$

Zur Diagonalisierung muss folgende 2×2 Matrix diagonalisiert werden

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_{\vec{k}}^0 & u_{-\vec{g}} \\ u_{\vec{g}} & \varepsilon_{\vec{k}+\vec{g}}^0 \end{pmatrix},$$

was auf die Eigenwerte

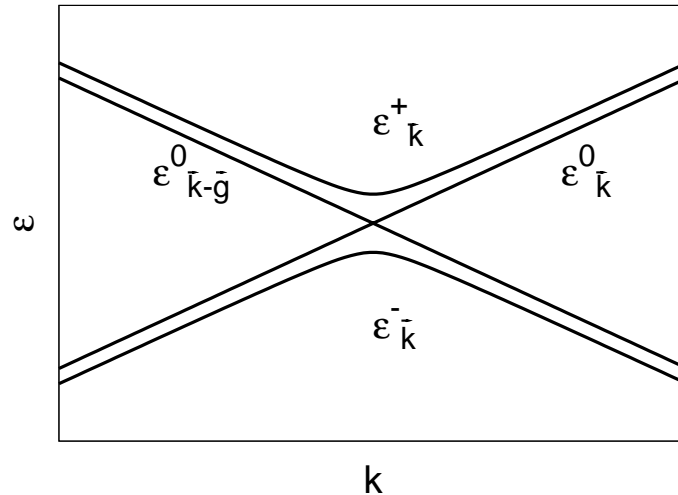


Abbildung 7.2: Darstellung einer Antikreuzung durch Niveauabstoßung.

$$\varepsilon_{\vec{k}}^{\pm} = \frac{1}{2} \left(\varepsilon_{\vec{k}}^0 + \varepsilon_{\vec{k}+\vec{g}}^0 \right) \pm \sqrt{\frac{\left(\varepsilon_{\vec{k}}^0 - \varepsilon_{\vec{k}+\vec{g}}^0 \right)^2}{4} + |u_{\vec{g}}|^2} \quad (7.14)$$

führt. Wir finden also eine Niveauabstoßung, auch Antikreuzung (anticrossing) genannt, an den Kreuzungspunkten der Bänder, siehe Abbildung 7.2. Damit spalten die Bänder auf und es entstehen Energiebänder, die von so genannten *Bandlücken* getrennt sind, siehe Abbildung 7.3.

Man beachte, dass im Vergleich zum freien Fermigas, bei dem die Masse m fest war, die Masse m im Gitter variieren kann. Eine starke Wechselwirkung kann die Masse besonders groß machen.

7.2.2 Grenzfall stark gebundener Elektronen

Im stark lokalisierten Fall¹, der qualitativ dem fast freien Fall entspricht, geht man von den exakt bekannten Wellenfunktionen am Kernort aus. Mathematisch heißt dies, dass man das atomare Problem

$$(T + V_{\text{at}}(\vec{r})) \varphi_n(\vec{r}) = E_n \varphi_n(\vec{r}) \quad (7.15)$$

bereits gelöst hat. Nun berücksichtigt man die Gitterperiodizität und erhält

$$H = T + V_{\text{period}}(\vec{r}) = T + \sum_{\vec{l} \in \Gamma} V_{\text{at}}(\vec{r} - \vec{l}). \quad (7.16)$$

Wir definieren eine Potentialdifferenz

¹In der Literatur wird häufig der englische Name „tight binding model“ benutzt.

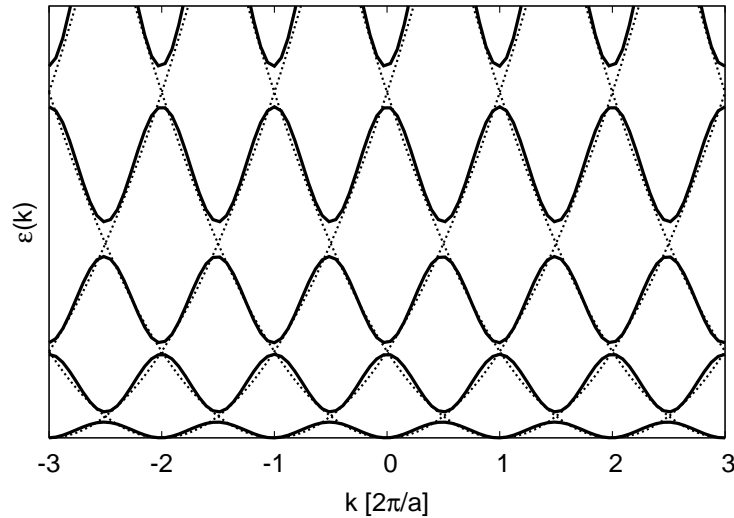


Abbildung 7.3: Schematische Darstellung der Entstehung von Bandlücken

$$\Delta V_{\vec{l}}(\vec{r}) := \sum_{\vec{l}' \in \Gamma \neq \vec{l}} V_{\text{at}, \vec{l}'}(\vec{r} - \vec{l}').$$

Im Grenzfall stark lokalisierter Elektronen kann man annehmen, dass

$$\Delta V_{\vec{l}} \varphi_n(\vec{r} - \vec{l}) \approx 0,$$

da entweder die Wellenfunktion oder die Potentialdifferenz klein sind. Also kann man $\Delta V_{\vec{l}}$ als Störung betrachten, nach der man entwickeln kann, siehe Abb. 7.4.

Allerdings haben wir noch keine Blochzustände vorliegen. Daher betrachten wir die wellenartige Überlagerung der atomaren Orbitale²

$$\psi_{n, \vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{l}} e^{i\vec{k}\vec{l}} \varphi_n(\vec{r} - \vec{l}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{k}\vec{r}} \underbrace{\sqrt{V_e} \sum_{\vec{l}} e^{i\vec{k}(\vec{l} - \vec{r})} \varphi_n(\vec{r} - \vec{l})}_{:= u_{\vec{k}}(\vec{r})},$$

welche die Blocheigenschaften

$$u_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{l}_0) = \sum_{\vec{l}} e^{i\vec{k}(\vec{l} - \vec{r} - \vec{l}_0)} \varphi_n(\vec{r} + \vec{l}_0 - \vec{l}) = u_{\vec{k}}(\vec{r}) \quad (7.17)$$

erfüllt, was man mittels der Substitution $\vec{l} \rightarrow \vec{l} + \vec{l}_0$ sieht. Jedoch sind die $\psi_{n, \vec{k}}(\vec{r})$ nicht orthonormiert, denn es ergibt sich

²Dieser Ansatz wird LCAO-Ansatz, engl. „linear combination of atomic orbitals“, genannt.

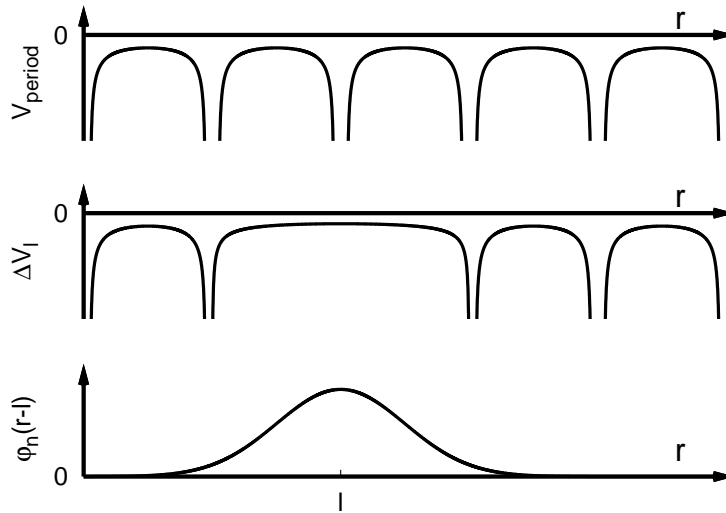


Abbildung 7.4: Schematische Darstellung der Potentialdifferenz und eines lokalisierten Potentials.

$$\begin{aligned}
 \langle \psi_{n,\vec{k}} | \psi_{j,\vec{k}} \rangle &= \frac{1}{N} \sum_{\vec{l}, \vec{l}'} e^{i\vec{k}(\vec{l}-\vec{l}')} \int \varphi_n^*(\vec{r}-\vec{l}') \varphi_j(\vec{r}-\vec{l}) d^3r \\
 &= \sum_{\vec{l}'} e^{-i\vec{k}\vec{l}'} \int \varphi_n^*(\vec{r}-\vec{l}') \varphi_j(\vec{r}) d^3r \\
 &= \delta_{n,j} + \sum_{\vec{l}' \neq 0} e^{-i\vec{k}\vec{l}'} \alpha_{n,j}(\vec{l}')
 \end{aligned}$$

mit

$$\alpha_{n,j}(\vec{l}) = \int \varphi_n^*(\vec{r}-\vec{l}) \varphi_j(\vec{r}) d^3r. \quad (7.18)$$

Bei starker Lokalisierung wird $\alpha_{n,j}(\vec{l})$ nur für \vec{l} aus der Nachbarschaft des Aufpunktes nennenswert von 0 verschieden sein. In linearer Ordnung oder gemäß des Ritz'schen Variationsverfahrens erhalten wir für die Energien

$$\varepsilon_n(\vec{k}) = \frac{\langle \psi_{n,\vec{k}} | \hat{H} | \psi_{n,\vec{k}} \rangle}{\langle \psi_{n,\vec{k}} | \psi_{n,\vec{k}} \rangle}, \quad (7.19)$$

wozu wir noch

$$\langle \psi_{n,\vec{k}} | \hat{H} | \psi_{n,\vec{k}} \rangle = E_n \langle \psi_{n,\vec{k}} | \psi_{n,\vec{k}} \rangle + \frac{1}{N} \sum_{\vec{l}_1, \vec{l}_2} e^{i\vec{k}(\vec{l}_1-\vec{l}_2)} \int d^3r \varphi_n^*(\vec{r}-\vec{l}_2) \sum_{\vec{l}_3 \neq \vec{l}_1} V_{\text{at}}(\vec{r}-\vec{l}_3) \varphi_n(\vec{r}-\vec{l}_1)$$

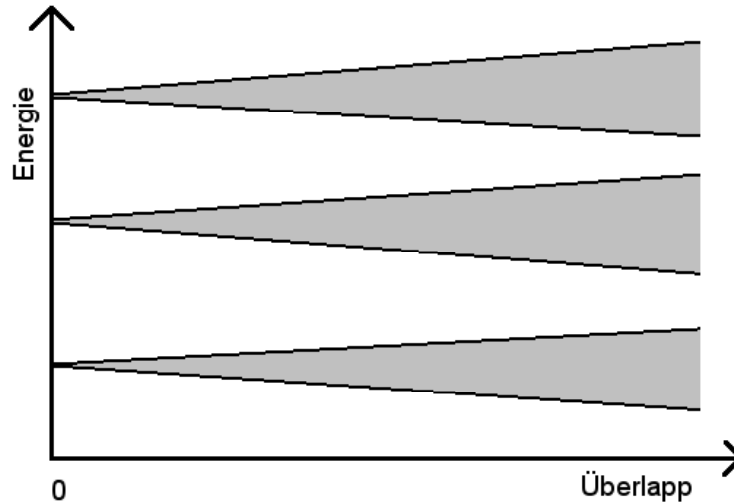


Abbildung 7.5: Schematische Darstellung der Bänder als Funktion des Überlapps.

benötigen. Alle drei Funktionen sind um \vec{l}_i lokalisiert. Sind alle drei \vec{l}_i paarweise verschieden, ist der Integrand sehr klein und wir vernachlässigen ihn völlig. Sonst gibt es zwei Fälle:

1) $\vec{l}_1 = \vec{l}_2 \neq \vec{l}_3$: Hier ergibt sich

$$\beta := \int d^3r |\varphi_n(\vec{r})|^2 \Delta V_0(\vec{r}),$$

was eine Konstante ist, da $\vec{l}_1 = \vec{l}_2$ gilt.

2) $\vec{l}_2 = \vec{l}_3 \neq \vec{l}_1$: Hier ergibt sich

$$\frac{1}{N} \sum_{\vec{l}_1 \neq \vec{l}_2} e^{i\vec{k}(\vec{l}_1 - \vec{l}_2)} \int d^3r \varphi_n^*(\vec{r} - \vec{l}_2) V_{\text{at}}(\vec{r} - \vec{l}_2) \varphi_n(\vec{r} - \vec{l}_1) = \sum_{\vec{l} \neq 0} e^{-i\vec{k}\vec{l}} \underbrace{\int d^3r \varphi_n^*(\vec{r} - \vec{l}) V_{\text{at}}(\vec{r} - \vec{l}) \varphi_n(\vec{r})}_{=:\lambda(\vec{l})},$$

wobei wir die Translationsinvarianz ausgenutzt haben, um $\vec{l}_1 = \vec{0}$ festzulegen. Dieser Beitrag erscheint N mal. Damit ergibt sich letztlich

$$\varepsilon_n(\vec{k}) = E_n + \frac{\beta + \sum_{\vec{l} \neq 0} e^{-i\vec{k}\vec{l}} \lambda(\vec{l})}{1 + \sum_{\vec{l} \neq 0} e^{-i\vec{k}\vec{l}} \alpha(\vec{l})}, \quad (7.20)$$

wobei die Summen durch ihre Nächstnachbarterme dominiert werden. Wir erkennen, dass wir es wieder mit Bändern zu tun haben, siehe Abb. 7.5.

Systematischer, als von den $\varphi_n(\vec{r})$ zu beginnen, ist es, von den so genannten **Wannier-Funktionen** zu starten. Diese sind nach Konstruktion orthonormiert. Man definiert zuerst im k -Raum

$$\tilde{\psi}_{n,\vec{k}} := \psi_{n,\vec{k}} / \|\psi_{n,\vec{k}}\|. \quad (7.21)$$

Dann sind die rücktransformierten Funktionen im Ortsraum die gewünschten Wannier-Funktionen

$$w_n(\vec{r} - \vec{l}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{k}} e^{-i\vec{k}\vec{l}} \tilde{\psi}_{n,\vec{k}} . \quad (7.22)$$

Da die Fouriertransformation eine unitäre Transformation ist, gilt

$$\int d^3r w_n^*(\vec{r} - \vec{l}_1) w_n(\vec{r} - \vec{l}_2) = \delta_{\vec{l}_1, \vec{l}_2} ,$$

was impliziert, dass die zu (7.18) entsprechenden $\tilde{\alpha}_{n,j}$ verschwinden. Mit diesen Funktionen erhält man also in der zur ersten Rechnung analogen Betrachtung

$$\varepsilon_n(\vec{k}) = \widetilde{E}_n + \sum_{\vec{l} \neq 0} e^{-i\vec{k}\vec{l}} \tilde{\lambda}(\vec{l}) \quad (7.23)$$

$$\widetilde{E}_n = \int d^3r w_n^*(\vec{r}) \left(\frac{p^2}{2m} + \sum_{\vec{l}} V_{\text{at}}(\vec{r} - \vec{l}) \right) w_n(\vec{r}) \quad (7.24)$$

$$\tilde{\lambda}(\vec{l}) = \int d^3r w_n^*(\vec{r} - \vec{l}) V_{\text{at}}(\vec{r} - \vec{l}) w_n(\vec{r}) . \quad (7.25)$$

Beschränkt man sich auf ein so genanntes *NN-* (Nächstnachbar) Hüpfen

$$t := -\lambda(\vec{l}) \quad \text{mit } \vec{l} \text{ sei NN,}$$

so hat man das typische *tight-binding Modell*. Für ein einfach-kubisches Gitter erhalten wir als Energiedispersion mit $\widetilde{E}_n = 0$

$$\varepsilon(\vec{k}) = -2t (\cos(k_x a) + \cos(k_y a) + \cos(k_z a)) ,$$

was für ein k_i in Abbildung 7.6 dargestellt ist.

In zweiter Quantisierung erhält man solche Dispersionen durch eine räumliche Fouriertransformation eines Hamiltonoperators der nur Nächstnachbar-Hüpfen enthält

$$H = -t \sum_{\langle i,j \rangle} f_i^\dagger f_j \quad \iff \quad H = \sum_{\vec{k}} \varepsilon(\vec{k}) f_{\vec{k}}^\dagger f_{\vec{k}} .$$

Damit erfasst man natürlich nur ein Band. Das reicht aber häufig schon aus, wenn es nur ein Band ist, das die Fermienergie schneidet und daher die Physik dominiert. Die Erweiterung auf mehrere Bänder und den Spin führt zu

$$H = \sum_{\vec{k}, n, \sigma} \varepsilon_n(\vec{k}) f_{\vec{k}, n, \sigma}^\dagger f_{\vec{k}, n, \sigma}$$

mit $n \in \mathbb{N}_0$ als Bandindex und $\sigma \in \{\uparrow, \downarrow\}$ als Spinindex.

Man beachte, dass in einem System ohne spinspezifische Wechselwirkungen die Dispersion $\varepsilon_n(\vec{k})$ vom Spin unabhängig ist.

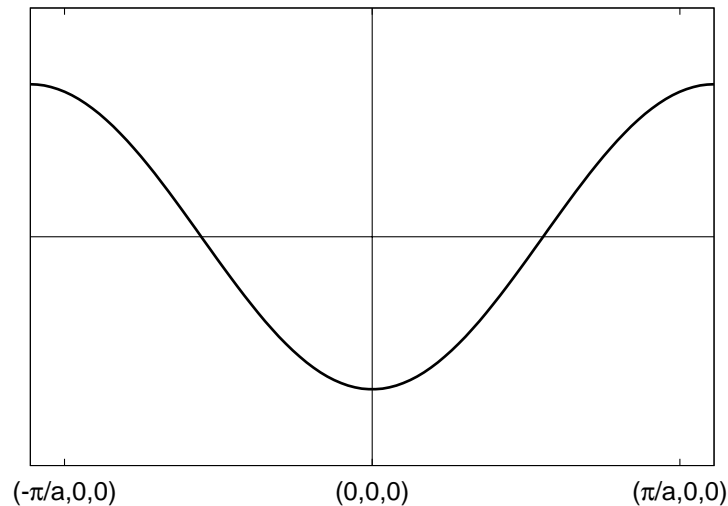


Abbildung 7.6: Tight-binding-Dispersion eines einfach-kubischen Gitters mit Nächstnachbar-Hüpfen.

7.3 Periodische Einteilchenprobleme

In diesem Einschub wollen wir einige Grundideen numerischer Methoden zur Berechnung elektronischer Bandstrukturen kennenlernen. Man beachte, dass im Rahmen dieser Methoden die Elektronen ohne Wechselwirkung behandelt werden, was eigentlich falsch ist. Allerdings werden wir später sehen, dass sich die hier präsentierten Methoden als Teil einer umfassenderen Betrachtung als sehr nützlich erweisen werden.

7.3.1 Wigner-Seitz-Methode

Das Ziel ist es, die Schrödingergleichung

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}^2 + V_{\text{period}}(\vec{r}) \right) \psi(\vec{r}) = \varepsilon \psi(\vec{r}) \quad (7.26)$$

zu lösen, wobei die Wellenfunktionen $\psi_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{l}) = e^{i\vec{k}\vec{l}} \psi_{\vec{k}}(\vec{r})$ das Blochtheorem erfüllen sollen. Die Idee zur Vereinfachung des Problems kann man mathematisch als

$$V_{\text{period}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{l} \neq 0} V_{\text{at}}(\vec{r} - \vec{l}) = \underbrace{V_{\text{at}}(\vec{r})}_{=: v(r)} + \sum_{\vec{l} \neq 0} v(|\vec{r} - \vec{l}|) \approx v(r) + V_0 \quad (7.27)$$

aufschreiben, da die Kernpotentiale häufig eine Kugelsymmetrie aufweisen, wie es in Abbildung 7.7 dargestellt ist.

Die Idee ist nun, das Problem erst in einer Zelle zu lösen

$$\psi(\vec{r}) = Y_{l,m}(\theta, \varphi) \chi_l(r), \quad (7.28)$$

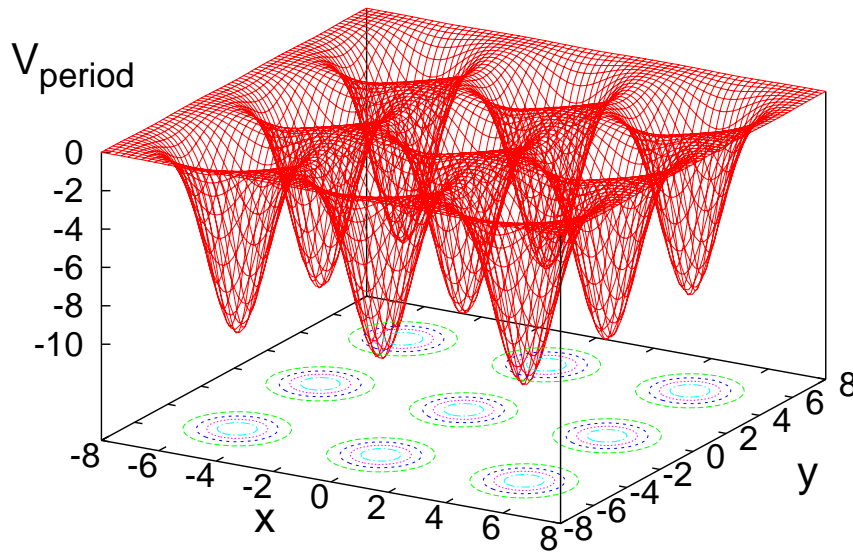


Abbildung 7.7: Darstellung eines periodischen Potentials, welches in der Nähe des jeweiligen Atomkerns in guter Näherung kugelsymmetrisch ist.

in welchem wir aufgrund der angenommenen Kugelsymmetrie den Winkelanteil durch Kugelflächenfunktionen erfassen können. Die bekannte radiale Differentialgleichung bestimmt den radialen Anteil $\chi_{l,\varepsilon}$ aus (7.28) zur Energie ε

$$\chi_{l,\varepsilon}'' + \frac{2}{l}\chi_{l,\varepsilon}' - \left(\frac{l(l+1)}{r} + \frac{2m}{\hbar^2}v(r) \right) \chi_{l,\varepsilon} = -\frac{2m}{\hbar^2}\varepsilon\chi_{l,\varepsilon} .$$

Mit diesen Informationen setzt man die Blochwellenfunktion

$$\psi_\varepsilon(\vec{r}) = \sum_{l,m} A_{l,m} Y_{l,m}(\theta, \varphi) \chi_{l,\varepsilon}(r) \quad (7.29)$$

an und fordert die Erfüllung der Anschlussbedingungen

$$\psi_\varepsilon(\vec{r}) = e^{-i\vec{k}\vec{l}} \psi_\varepsilon(\vec{r} + \vec{l}) \quad (7.30a)$$

$$\vec{\nabla}\psi_\varepsilon(\vec{r}) = e^{-i\vec{k}\vec{l}} \vec{\nabla}\psi_\varepsilon(\vec{r} + \vec{l}) , \quad (7.30b)$$

für gewisse Punkte $\vec{r} = \vec{r}_j$, die an der Oberfläche der Wigner-Seitz Zelle liegen. Aus den Anschlussbedingungen (7.30a) ergibt sich ein homogenes lineares Gleichungssystem für die Koeffizienten $A_{l,m}$. Nur wenn dieses singularär wird, gibt es eine nicht verschwindende Lösung für die $A_{l,m}$ und man hat

ein $\varepsilon(\vec{k})$ gefunden. Für gegebenes \vec{k} fährt man also ε von $-\infty$ bis V_0 durch und merkt sich diejenigen ε , die eine nicht triviale Lösung zulassen.

Bemerkungen:

- Überprüft man die Anschlussbedingungen (7.30a) an ν Oberflächenpunkten, ergeben sich 4ν Bedingungen und man wir 4ν Koeffizienten $A_{l,m}$ berücksichtigen.
- Man erhält mit der Wigner-Seitz Methode niemals einen Ansatz für eine Wellenfunktion, die wirklich das Blochtheorem erfüllt, da immer nur endlich viele Oberflächenpunkte und Koeffizienten betrachtet werden. Allerdings erhält man eine gute Näherung für die Dispersionen $\varepsilon_n(\vec{k})$.
- Der Unterschied zur LCAO besteht darin, dass nicht atomare Zustände mit $\psi(\infty) = 0$ als Basis der Variation herangezogen werden, sondern „realistischere“ Wellenfunktionen in den Wigner-Seitz Zellen, deren Asymptotik für $r \rightarrow \infty$ irrelevant ist.

7.3.2 Entwicklung nach ebenen Wellen

Man könnte vom Limes freier Elektronen starten und die Wellenfunktion im reziproken Raum $\vec{k} + \Gamma^*$ bzw. mit einer endlichen Auswahl von $\vec{g} \in \Gamma^*$ bestimmen. Es zeigt sich jedoch, dass man *sehr viele* Vektoren \vec{g} mitnehmen muss, um eine gute Beschreibung zu erhalten. Das rührt daher, dass die Wellenfunktionen in der Nähe der Atome sehr den atomaren Wellenfunktionen ähneln und sehr kurzwellige Oszillationen aufweisen. Diese können nur durch Wellen mit hohen Wellenvektoren dargestellt werden. Diese Methode ist also nicht effizient, aber konzeptionell ein guter Ausgangspunkt für die nächste Methode.

7.3.3 APW (augmented plane wave) Methode

Wir kombinieren nun die beiden vorherigen Ansätze zu einem erweiterten Ansatz mit ebenen Wellen³. Wir nehmen dazu an, dass das Potential in der Zelle einem Muffin-Backblech entspricht⁴, also die Form

$$V(\vec{r}) = \begin{cases} v(|\vec{r} - \vec{l}|) & \text{für } |\vec{r} - \vec{l}| < r_0 \\ v_0 & \text{falls } |\vec{r} - \vec{l}| > r_0 \end{cases} \quad \forall \vec{l} \in \Gamma$$

besitzt, die in Abbildung⁵ 7.8 illustriert ist. Innerhalb der Muffinkugeln verwendet man

$$\psi_\varepsilon(\vec{r}) = \sum_{l,m} A_{l,m} Y_{l,m}(\theta, \varphi) \chi_{l,\varepsilon}(r)$$

und passt an der Oberfläche der Muffin-Kugel stetig differenzierbar an ebene Wellen

$$\phi_{\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\vec{r}}$$

³Das englische Wort „augmented“ heißt „erweitert“.

⁴Dieser Ansatz heißt in der Literatur entsprechend „muffin-tin“.

⁵Das Bild ist gemeinfrei lizenziert (creative-common-license) und ist unter

<http://www.flickr.com/photos/poppywright/382952845/> (zusammen mit einem Muffin-Rezept) zu finden.



Abbildung 7.8: Zur Illustration des APW-Ansatzes. Bildnachweis siehe Fußnote 5 auf Seite 84.

mit $\varepsilon = \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m}$ an. Die ebenen Wellen sind natürlich im konstanten Zwischenbereich die richtigen Lösungen.

Aus den Anschlussbedingungen resultiert wieder ein homogenes lineares Gleichungssystem, das bei gewissen $\varepsilon(\vec{k})$ singular wird. Empirisch findet man, dass die willkürliche Wahl von r_0 nur einen geringen Einfluss auf das Ergebnis hat, solange r_0 physikalisch sinnvoll gewählt wird.

7.3.4 OPW (orthogonalized plane wave) Methode

Die Idee dieser Methode basiert auf der Einsicht, dass die energetisch tiefliegenden, also nahe am Kern liegenden, Zustände gut durch die atomaren Zustände

$$\psi_{l,\vec{k}}^c(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{l}} e^{i\vec{k}\vec{l}} \varphi_l(\vec{r} - \vec{l})$$

erfasst werden, wobei das hochgestellte c für „core“, also Kern, steht. Die wichtigen Blochzustände $\psi_{\vec{k}}^b$ in der Nähe der Fermienergie müssen senkrecht auf den Kernzuständen liegen. Also projiziert man die Kernzustände aus den ebenen Wellen heraus gemäß

$$|\psi_{n,\vec{k}}^b\rangle = |\vec{k}\rangle - \sum_{l < n} |\psi_{l,\vec{k}}^c\rangle \langle \psi_{l,\vec{k}}^c | \vec{k}\rangle, \quad (7.31)$$

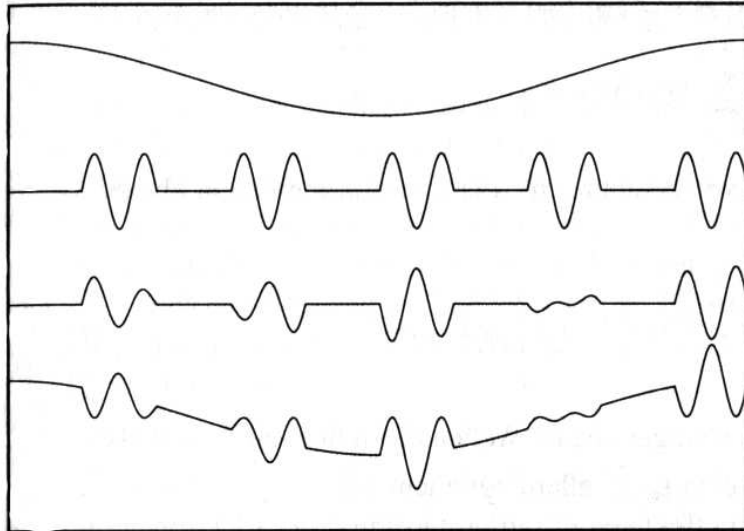


Abbildung 7.9: Illustration zur OPW-Methode. Entnommen aus G. Czycholl, Theoretische Festkörperphysik, S. 97. Oberste Kurve: ebene Welle; zweite Kurve: periodisch wiederholte Kernwellenfunktion; dritte Kurve: orthogonale Korrektur zur ebenen Welle (zweiter Term auf der rechten Seite von Gleichung (7.31)); unterste Kurve: orthogonale ebene Welle (linke Seite von (7.31)).

wie der Name der Methode schon suggeriert. Durch die Rausprojektion der Kern-Zustände erhält man einen Blochzustand, der kurzwellige Oszillationen in Atomnähe aufweist. Dies ist in Abbildung 7.9 illustriert. Daher kann man mit

$$\psi_{n,\vec{k}} = \sum_{\vec{g}} a_{\vec{k},\vec{g}} \psi_{n,\vec{k}+\vec{g}}^b$$

und relativ wenigen \vec{g} eine gute Beschreibung erzielen.

7.4 Klassifikation von Festkörpern

Nehmen wir die Bandstruktur $\varepsilon_l(\vec{k})$ als bekannt an. Der Grundzustand wird durch Auffüllen der tiefstgelegenen Zustände in der Form

$$N_l = \sum_{\substack{l,\vec{k},\sigma \in \{\pm 1/2\} \\ \varepsilon_l(\vec{k}) < \varepsilon_F}} 1 = 2 \sum_{\substack{l,\vec{k} \\ \varepsilon_l(\vec{k}) < \varepsilon_F}} 1$$

beschrieben, wobei bis zur Fermienergie ε_F aufgefüllt wird. Bei Spinentartung, die sich darin äußert, dass die Dispersion $\varepsilon_l(\vec{k})$ nicht vom Spin abhängt, führt die Spinsumme zu einem pauschalen Faktor 2. Die Grundzustandsenergie beträgt

$$E_0 = 2 \sum_{\substack{l,\vec{k} \\ \varepsilon_l(\vec{k}) < \varepsilon_F}} \varepsilon_l(\vec{k}).$$

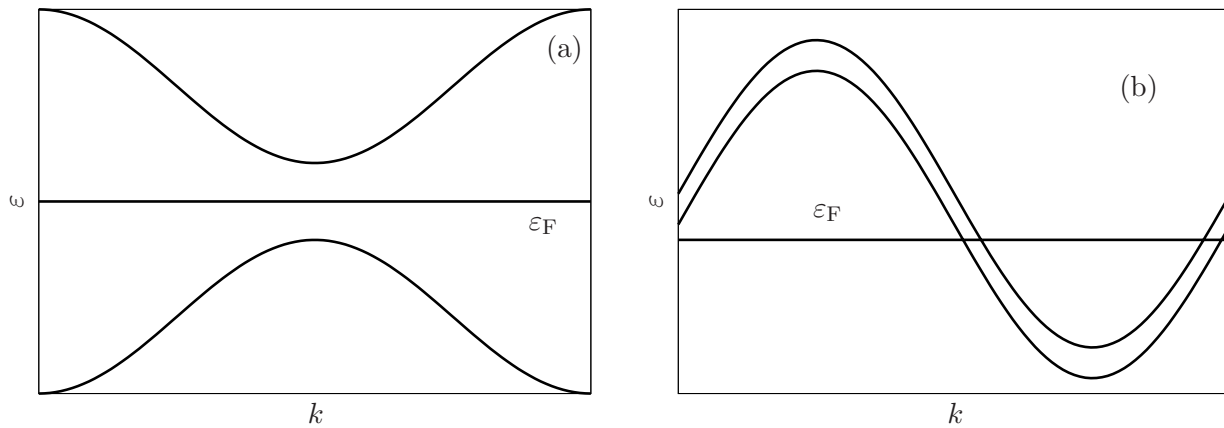


Abbildung 7.10: Illustration nicht überlappender Bänder (a) und überlappender Bänder (b).

Auf Grund der Stöchiometrie der chemischen Verbindungen ergibt es sich, dass die Anzahl Elektronen pro Elementarzelle $n_e = N_e/N$ typischerweise eine ganze Zahl ist: $n_e \in \mathbb{N}$. Bei einatomiger Basis gilt offensichtlich $n_e = Z$ mit der Kernladungszahl Z . Es gibt nun zwei Möglichkeiten:

- 1) Es gibt nur vollständig gefüllte Bänder (Valenzbänder) und darüber vollständig leere Bänder (Leitungsbänder). Die Energie zwischen der Oberkante der gefüllten Bänder und der Unterkante der leeren Bänder heißt *Bandlücke*. Die Fermienergie liegt in der Bandlücke. Diese Substanzen heißen *Halbleiter* oder *Bandisolatoren*, was synonym ist. Die Bandlücken betragen typischerweise 1 eV-7 eV.
- 2) Die Fermienergie liegt in einem Band, das teilgefüllt ist. Damit gibt es keinerlei Mindestenergie, die aufgebracht werden muss, um Elektronen umzusetzen. Selbst kleinste elektrische Felder verschieben Elektronen und führen so zu Strömen: Es liegen *Metalle* vor. Die teilgefüllten Bänder sind *Leitungsbänder*.

Unter welchen Bedingungen liegt was vor? Das ist eine der zentralen Fragen der Festkörperphysik. Einen einfachen Anhaltspunkt erhält man aus der Annahme energetisch nicht überlappender Bänder und $n_e \in \mathbb{N}$, siehe auch Abbildung 7.10.

- Ist n_e gerade, so werden $n_e/2$ Bänder vollständig gefüllt sein. Wir erwarten einen Isolator.
- Ist n_e ungerade, so sind nur $(n_e - 1)/2$ Bänder vollgefüllt. Das $(n_e + 1)/2$ te Band ist halbfgefüllt und wir erwarten ein Metall.

Dieses Schema stimmt ungefähr. Konkret kann man sich auf n'_e , die Anzahl der Elektronen in den äußeren Schalen beschränken, da die inneren Schalen auf jeden Fall vollständig besetzt sind.

- $n'_e = 1$: Li, K, Na, Rb, Cs (Alkalimetalle) und Cu, Ag, Au (Edelmetalle): halbfgefüllte *s*-Bänder \Rightarrow gute Metalle. In Abbildung 7.11 ist die Bandstruktur von Kupfer dargestellt.
- $n'_e = 3$: Al, Ga, In, Tl: Wir erwarten hier Metalle in Übereinstimmung mit dem experimentellen Befund.
- $n'_e = 2$: Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra (Erdalkalimetalle). Trotz gerader Anzahl liegen Metalle vor, da die *s*- und *p*-Bänder überlappen. Das ist nicht überraschend, da sie atomar entartet ist, siehe Wasserstoffatom.

- Übergangsmetalle: Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, haben alle die Elektronenkonfiguration $3d^{n(+1)}4s^{2(1)}$. $3d$ - und $4s$ - Niveaus sind energetisch benachbart; ihre Bänder überlappen. Daher liegen Metalle vor. Die $4s$ -Zustände sind dabei weniger lokalisiert als die $3d$ -Zustände.
- Elemente der 4. Hauptgruppe: Sie kristallisieren häufig in Diamantstruktur, also mit zwei Atomen pro Elementarzelle. Dies führt zu $n'_e = 8$ und es gibt 4 sp^3 - Orbitale pro Atom, also 8 insgesamt. Dies führt zu 4 Valenz- und 4 Leitungsbänder, also zu Isolatoren. So ist der Kohlenstoff (Diamant) ein Isolator mit einer sehr großen Bandlücke und Silizium hat eine *indirekte Lücke*. Man spricht von einer *direkten Lücke*, wenn das Minimum des Leitungsbandes beim selben Wellenvektor liegt wie das Maximum des Valenzbandes. Ist das nicht gegeben, spricht man von einer indirekten Lücke. In Abbildung 7.12 ist die Bandstruktur von Silizium dargestellt. Der Unterschied zwischen direkter und indirekter Lücke ist für optische Anregungen relevant. Licht hat wegen der sehr großen Lichtgeschwindigkeit bei $\hbar\omega \approx 2 \text{ eV} = \hbar ck$ (fast) keinen Impuls. Es induziert also direkte, nämlich impulserhaltende Übergänge.
- Konfigurationen der Hauptgruppen III-V oder II-IV sind Halbleiter wie GaAs, InSb, ZnSe oder ZnS. Sie sind vergleichbar mit Silizium, haben aber meist eine direkte Energielücke. Als Beispiel sind die Bandstrukturen von GaAs und ZnSe in Abbildung 7.13 dargestellt.
- Elemente der 5. Hauptgruppe: Sb, As, Bi haben zwei Atome pro Elementarzelle, was auf $n'_e = 10$ führt. Allerdings findet man wegen des Bandüberlapps eher metallisches als halbleitendes Verhalten.
- Ionenkristalle: I-VII, z.B. NaCl, KBr, NaJ usw. Die NaCl-Struktur (zweiatomige Basis) führt auf $n'_e = 8$ und damit auf einen Isolator. Da hier eine sehr gute Lokalisierung vorliegt, kann man das isolierende/halbleitende Verhalten schon im Ortsraum verstehen. Na^+ und Cl^- haben jeweils vollständig gefüllte Schalen, die so genannte Edelgaskonfiguration.
- Es gibt noch Übergangsmetallverbindungen wie z.B. La_2CuO_4 , das ein Isolator ist, *obwohl* ein Band halbgefüllt ist. Hier werden lokale Wechselwirkungseffekte wichtig, die verhindern, dass zwei Elektronen auf einem Gitterplatz zu finden sind, auch wenn sie antiparallelen Spin aufweisen. Dadurch wird bei halber Füllung, d.h. einem Elektron pro Platz, jeder elektronische Transport blockiert. Man nennt wechselwirkungsgetriebene Isolatoren Mottisolatoren⁶. Für ihre Beschreibung dienen Modelle, die wir nun besprechen wollen.

⁶Neben Band- und Mottisolatoren gibt es noch Andersonisolatoren, die durch starke Unordnung verursacht werden.

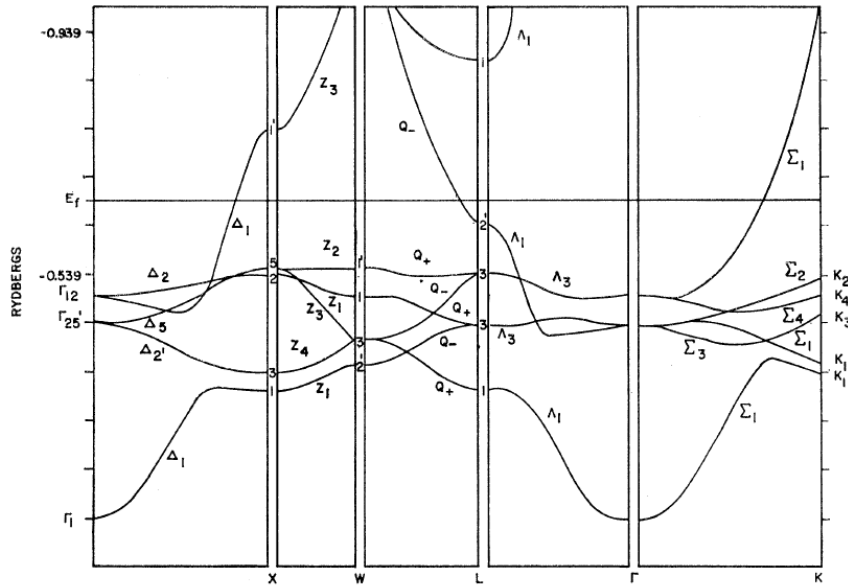


Abbildung 7.11: Bandstruktur von Kupfer längs der Hauptsymmetrierichtungen der fcc-Brillouin-Zone. Man erkennt ein Band, dass die Fermienergie (waagerechter Strich) kreuzt. (Quelle: G. A. Burdick: Phys. Rev. 129 (1963) 138)

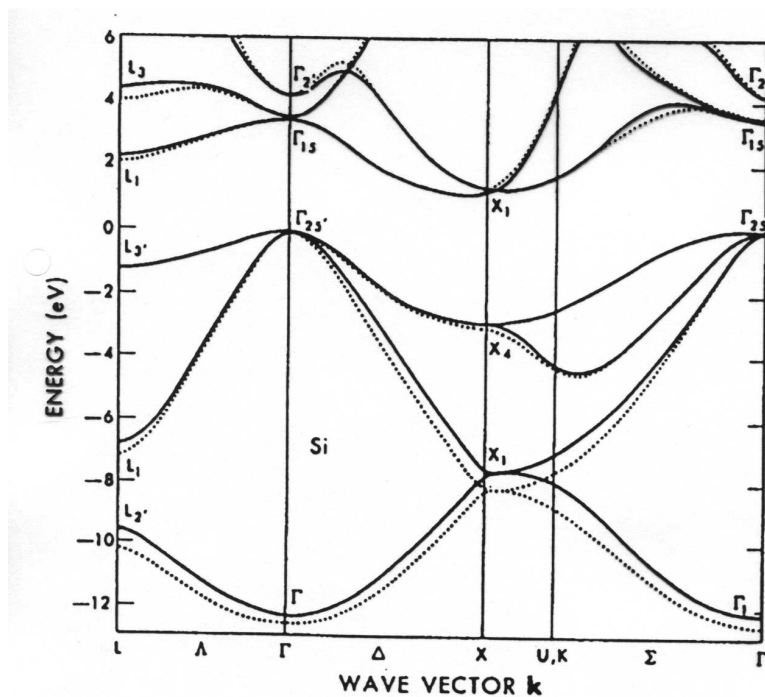


Abbildung 7.12: Bandstruktur von Silizium. Die Fermienergie liegt bei 0. Man erkennt die indirekte Lücke. (Quelle: G. Czycholl, Theoretische Festkörperphysik)

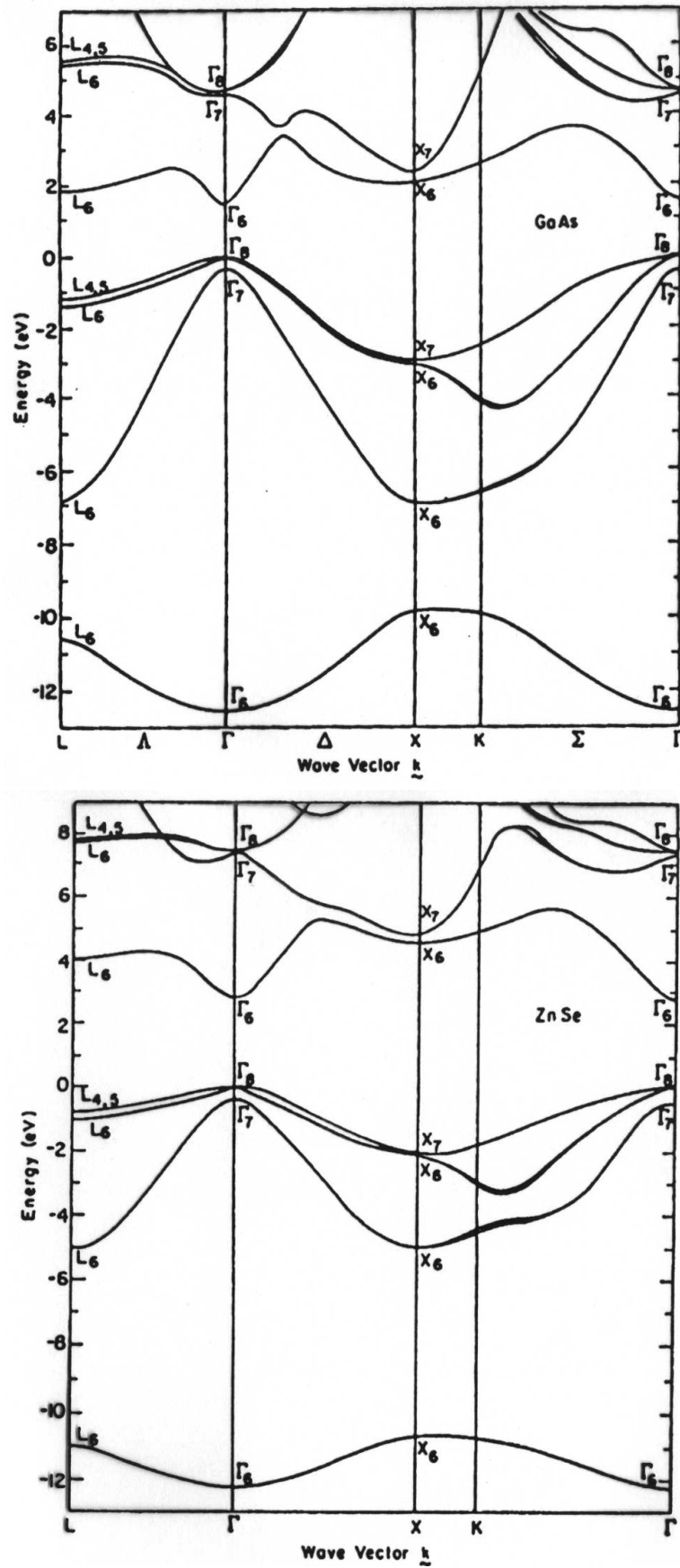


Abbildung 7.13: Bandstruktur von GaAs (oben) und ZnSe (unten). Beide weisen direkte Lücken auf.

7.5 Hubbardmodelle

Das tight-binding-Modell ist die einfachste Form, *wechselwirkungsfreie* Elektronen im Festkörper zu beschreiben. Eine Forschungsrichtung besteht nun darin, die Wechselwirkungsfreiheit der *Anregung* beizubehalten, jedoch die Berechnung der Bänder immer ausgefeilter und realistischer zu machen. Dies sind *Bandstrukturrechnungen*, die heutzutage mittels verschiedener *Dichtefunktionale* durchgeführt werden. Ziel ist es dabei, einen möglichst großen Teil der statischen Wechselwirkung zwischen den Elektronen zu berücksichtigen. Den Grundlagen der Dichtefunktionaltheorie wenden wir uns erst später zu.

Wir wollen hier erst eine andere Richtung einschlagen und ein möglichst einfaches Modell hinschreiben, das den wesentlichen Teil der Elektronenbewegung und der Elektronenwechselwirkung beinhaltet, speziell der Wechselwirkung der Anregungen untereinander. Dies ist das so genannte *Hubbardmodell*⁷

$$\hat{H} = -t \sum_{\langle i,j \rangle, \sigma} \underbrace{\left(f_{i,\sigma}^\dagger f_{j,\sigma} + \text{h.c.} \right)}_{\text{Hüpfterm: kin. Energie}} + U \underbrace{\sum_i \hat{n}_{i,\uparrow} \hat{n}_{i,\downarrow}}_{\text{lokale Wewi}} - \mu \underbrace{\sum_{i,\sigma} \hat{n}_{i,\sigma}}_{\text{chem. Pot.}},$$

worin $\langle i, j \rangle$ die Summe über nächste Nachbarn in einem beliebigen Gitter mit beliebiger Dimension bezeichnet und ferner $U > 0$ vorausgesetzt wird. Man beachte, dass

$$(\hat{n}_{i,\uparrow} + \hat{n}_{i,\downarrow})^2 = 2\hat{n}_{i,\downarrow}\hat{n}_{i,\uparrow} + \underbrace{\hat{n}_{i,\downarrow}^2 + \hat{n}_{i,\uparrow}^2}_{\hat{n}_{i,\downarrow} + \hat{n}_{i,\uparrow}}$$

gilt, weil \hat{n} die Eigenwerte 0 und 1 hat und somit $\hat{n}^2 = \hat{n}$ gilt. Daher stellt nur die Wechselwirkung zwischen den verschiedenen Spinspezies eine echte Zweiteilchenwechselwirkung dar.

Bemerkungen:

- 1) Die Dominanz des Nächstnachbar-Hüpfens hatten wir beim tight-binding-Modell schon erklärt. Sie gilt vor allem für d -Orbitale. Die f -Orbitale sind häufig schon so stark lokalisiert, dass nur ein minimales Hüpfen im Leitungsband auftritt.
- 2) Die Reduktion der Wechselwirkung auf den lokalen Term ist durch eine Reihe von Argumenten zu begründen:
 - $1/r$ -Abhängigkeit des Coulomb-Potential. Dieses ist offensichtlich maximal bei minimalem Abstand. Allerdings ist der Abfall relativ langsam.
 - Abschirmung
Wird ein Elektron in den Festkörper gebracht, so polarisiert es die Umgebung. Dadurch wird seine zusätzliche Ladung mit zunehmendem Abstand immer besser abgeschirmt. Ein weiteres Elektron spürt nur noch dieses abgeschirmte Potential und nicht mehr das nackte Elektron. Dieser Sachverhalt wird in Abbildung 7.14 illustriert und im Anschluss quantitativ abgeleitet.
 - Eine Wechselwirkung über eine endliche Distanz d mittelt sich eher heraus, d.h. das einzelne Elektron sieht dominant nur den statischen, mittleren Anteil. Grund ist die mit d wie d^2 ansteigende Anzahl von Wechselwirkungspartnern. Eine große Anzahl von Wechselwirkungspartnern bedingt, dass die *relativen* Fluktuationen klein sind und somit die Wechselwirkung gut als statisch aufgefasst werden kann.

⁷Vgl. John Hubbard, Proc. Roy. Soc. A **276** 238 (1963)

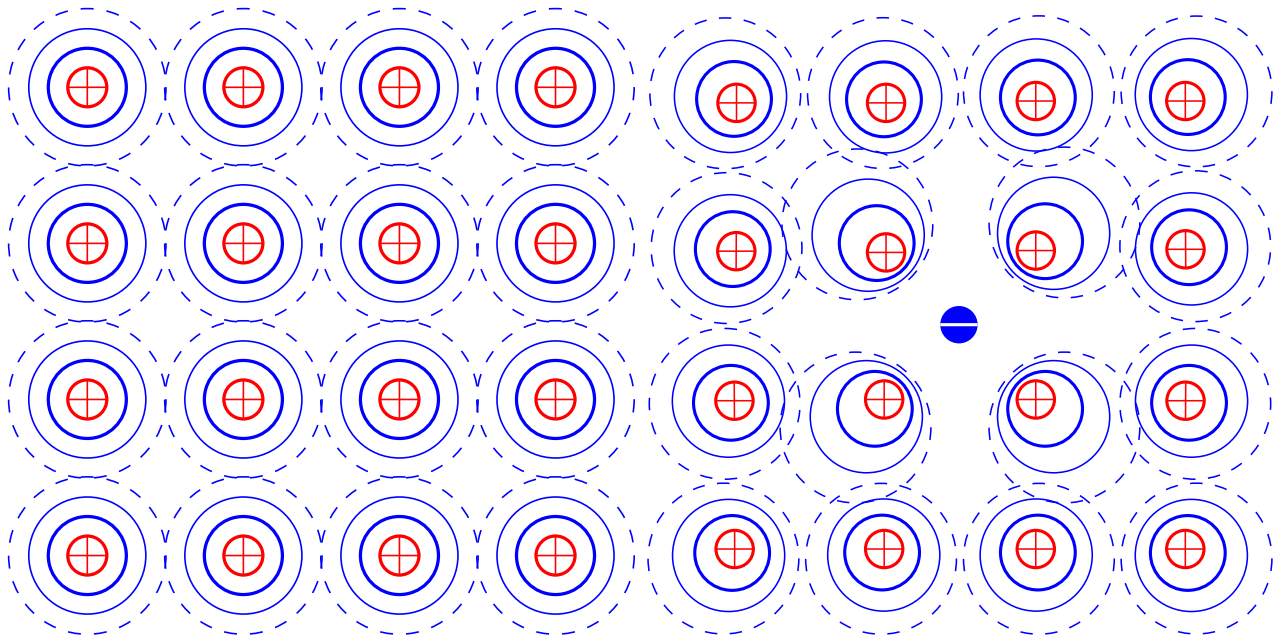


Abbildung 7.14: Illustration der Abschirmung des Coulombfeldes eines zusätzlichen Elektrons in einem Festkörper.

- 3) Als grobe Richtwerte für die Parameter des Hubbardmodells kann man $t = 0,1 - 0,5 \text{ eV}$ und $U = 1 - 6 \text{ eV}$ annehmen.

7.5.1 Abschirmung

Betrachten wir eine von außen (extern) eingebrachte Ladung

$$-\nabla^2 \phi^{\text{ext}}(\vec{r}) = 4\pi \varrho^{\text{ext}}(\vec{r}) \quad (7.32a)$$

$$\Leftrightarrow q^2 \phi^{\text{ext}}(\vec{q}) = 4\pi \varrho^{\text{ext}}(\vec{q}) . \quad (7.32b)$$

Dabei bezeichnet $\phi^{\text{ext}}(\vec{r})$ das externe Potential und $\varrho^{\text{ext}}(\vec{r})$ die externe Ladungsdichte. Die zweite Zeile der obigen Gleichung folgt aus der oberen durch räumliche Fouriertransformation. Die gesamte Ladungsdichte ergibt sich als Summe der externen und induzierten Ladungsträgerdichten

$$\varrho(\vec{r}) = \varrho^{\text{ext}}(\vec{r}) + \varrho^{\text{ind}}(\vec{r}) . \quad (7.33)$$

Mit dem *tatsächlichen Potential* $\phi(\vec{r})$ und der dielektrischen Funktion $\epsilon(\vec{r})$ ergibt sich

$$\phi^{\text{ext}}(\vec{r}) = \int d^3r' \epsilon(\vec{r} - \vec{r}') \phi(\vec{r}') \quad (7.34a)$$

$$\Leftrightarrow \phi^{\text{ext}}(\vec{q}) = \epsilon(\vec{q}) \phi(\vec{q}) . \quad (7.34b)$$

Für das Gesamtpotential und die Gesamtladung gilt natürlich analog zu (7.32)

$$-\nabla^2 \phi(\vec{r}) = 4\pi \varrho(\vec{r}) \quad (7.35a)$$

$$\Leftrightarrow q^2 \phi(\vec{q}) = 4\pi \varrho(\vec{q}) . \quad (7.35b)$$

Schließlich können wir die induzierte Ladungsträgerdichte mithilfe der Suszeptibilität χ ausdrücken

$$\varrho^{\text{ind}}(\vec{q}) = \chi(\vec{q}) \phi(\vec{q}) . \quad (7.36)$$

Nun existieren zwei Arten, das tatsächliche Potential $\phi(\vec{q})$ zu bestimmen.

1) Über Gleichung (7.34b) kommt man zu

$$\phi(\vec{q}) = \frac{1}{\epsilon(\vec{q})} \phi^{\text{ext}}(\vec{q}) . \quad (7.37)$$

2) Über (7.35b) erhält man:

$$\begin{aligned} \phi(\vec{q}) &= \frac{4\pi}{q^2} \varrho(\vec{q}) = \frac{4\pi}{q^2} \left(\varrho^{\text{ext}}(\vec{q}) + \varrho^{\text{ind}}(\vec{q}) \right) \\ &= \phi^{\text{ext}}(\vec{q}) + \frac{4\pi}{q^2} \chi(\vec{q}) \phi(\vec{q}) . \end{aligned}$$

Auflösung nach $\phi^{\text{ext}}(\vec{q})$ führt zu

$$\begin{aligned} \Rightarrow \phi^{\text{ext}}(\vec{q}) &= \phi(\vec{q}) \left(1 - \frac{4\pi}{q^2} \chi(\vec{q}) \right) \\ \Leftrightarrow \phi(\vec{q}) &= \frac{\phi^{\text{ext}}(\vec{q})}{1 - \frac{4\pi}{q^2} \chi(\vec{q})} . \end{aligned}$$

Vergleicht man die beiden Wege, so erhält man

$$\epsilon(\vec{q}) = 1 - \frac{4\pi}{q^2} \chi(\vec{q}) . \quad (7.38)$$

In einfachster Näherung ergibt sich

$$\chi(\vec{q}) \approx \chi(0) = -e^2 \frac{\partial n}{\partial \mu} . \quad (7.39)$$

$\frac{\partial n}{\partial \mu}$ bezeichnet die Änderung der Teilchenzahl bei Änderung des chemischen Potentials. Damit ergibt sich

$$\Rightarrow \epsilon(\vec{q}) = 1 + \frac{4\pi e^2}{q^2} \frac{\partial n}{\partial \mu} \quad (7.40)$$

Definiert man den *Thomas–Fermi–Wellenzahlvektor* folgenderweise

$$k_{\text{TF}}^2 = 4\pi e^2 \frac{\partial n_0}{\partial \mu} , \quad (7.41)$$

so ergibt sich

$$\epsilon(\vec{q}) = 1 - \frac{k_{\text{TF}}^2}{q^2} . \quad (7.42)$$

Damit finden wir für das Potential einer externen Punktladung Q

$$\phi^{\text{ext}}(r) = \frac{Q}{r} \Leftrightarrow \phi^{\text{ext}}(q) = \frac{4\pi Q}{q^2} \quad (7.43a)$$

$$\phi(q) = \frac{1}{\epsilon(q)} \frac{4\pi Q}{q^2} = \frac{4\pi Q}{q^2 + k_{\text{TF}}^2} . \quad (7.43b)$$

Man beachte, dass der letzte Ausdruck (7.43b) *keine* Singularität besitzt. Über die Fourier–Rücktransformation erhält man das sogenannte *Yukawa–Potential*

$$\phi(r) = \int \frac{d^3q}{(2\pi)^3} e^{iqr} \frac{4\pi Q}{q^2 + k_{\text{TF}}^2} = \frac{Q}{r} e^{-k_{\text{TF}} r} . \quad (7.44)$$

Dieses exponentiell abfallende Potential wird auch als *abgeschirmtes Coulomb-Potential mit endlicher Reichweite* bezeichnet. Daher ist das effektive Potential einer zusätzlichen Ladung *nicht* langreichweitig, wenn sie in ein geladenes Medium gebracht wird.

Eine starke Abschirmung begründet die Verwendung lokaler Näherungen für die elektronische Wechselwirkung in Festkörpern mit beweglichen Ladungsträgern.

7.5.2 Erweitertes Hubbardmodell

Muss man weiter reichende Wechselwirkungen als bisher betrachten, kann man den Hamiltonoperator des Hubbardmodells modifizieren

$$H = -t \sum_{\langle i,j \rangle \sigma} \left(f_{i,\sigma}^\dagger f_{j,\sigma} + \text{h.c.} \right) + U \sum_i \hat{n}_{i\uparrow} \hat{n}_{i\downarrow} + \frac{V}{2} \sum_{\langle i,j \rangle} \underbrace{\hat{n}_i \hat{n}_j}_{\star} - \mu \sum_i \hat{n}_i \quad (7.45)$$

Der mit \star markierte Term wird im Allgemeinen Wechselwirkungen zwischen allen Spinarten beinhalten. Der volle Teilchenzahloperator \hat{n}_i ergibt sich als Summe der spinabhängigen Teilchenzahloperatoren

$$\hat{n}_i = \hat{n}_{i\uparrow} + \hat{n}_{i\downarrow} .$$

Man beachte, dass für \hat{n}_i nicht mehr $\hat{n}_i^2 = \hat{n}_i$ gilt, da \hat{n}_i auch den Eigenwert 2 hat.

7.5.3 Spinlose Fermionen

Wenn nur eine Spinsorte zum Problem beiträgt, z.B. bei starker Polarisierung oder in einer Dimension, wo man Hardcorebosonen oder Spinflips (bei $S = 1/2$) durch spinlose Fermionen ersetzen kann, sieht der Hamiltonoperator wie folgt aus

$$H = -t \sum_{\langle i,j \rangle} f_i^\dagger f_j + \frac{V}{2} \sum_{\langle i,j \rangle} \hat{n}_i \hat{n}_j - \mu \sum_i \hat{n}_i \quad (7.46)$$

Hier gibt es keine Spinabhängigkeit mehr, so dass

$$\hat{n}_i = f_i^\dagger f_i .$$

7.5.4 Mehrband–Hubbardmodell

Betrachtet man mehrere Bänder (Orbitale) an einem Gitterplatz, so bedarf es einer weiteren Modifikation

$$H = \sum_{\substack{\langle i,j \rangle, \sigma \\ n, n'}} \left(-t_{n, n'} f_{i, n', \sigma}^\dagger f_{j, n, \sigma} \right) + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i, \sigma, \sigma' \\ n, n'}} \left(U \hat{n}_i \hat{n}_i + I f_{i, n, \sigma}^\dagger f_{i, n', \sigma} f_{i, n', \sigma'}^\dagger f_{i, n, \sigma'} \right) \quad (7.47)$$

Wobei n das jeweilige Band (Orbital) bezeichnet. Der Teilchenzahloperator ist über

$$\hat{n}_i = \sum_{\sigma, n} f_{i n \sigma}^\dagger f_{i n \sigma}$$

gegeben.

Dieser Hamiltonoperator zeichnet sich dadurch aus, dass alle Wechselwirkungen *lokal* sind, es aber auch Wechselwirkungen zwischen Elektronen verschiedener Bänder (Interband–Wechselwirkung) gibt. Der *Austauschterm* I ermöglicht die Bildung magnetischer Momente, was dann leicht zu *magnetischer Ordnung* führen kann.

Man kann den Austauschterm wie folgt verstehen. Betrachten wir dazu zwei atomare Orbitale $\varphi_a(r)$ und $\varphi_b(r)$. Wir nehmen an, dass diese an einem Atom liegen und somit senkrecht zueinander stehen. Alternativ kann es sich auch um zwei Wannier–Orbitale an einem Atom für zwei unterschiedliche

Bänder handeln. Untersuchen wir die potentielle Energie, wenn je ein Elektron in diesen Orbitalen sitzt. Die Ortswellenfunktion kann symmetrisch oder antisymmetrisch sein, je nachdem welche Symmetrie der Spinanteil besitzt. Wichtig ist, dass der Gesamtzustand antisymmetrisch ist. Der Ortsanteil sei

$$\psi_{\pm}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_a(\vec{r}_1)\varphi_b(\vec{r}_2) \pm \varphi_a(\vec{r}_2)\varphi_b(\vec{r}_1)) . \quad (7.48)$$

Die Wechselwirkungsenergie E_W , vermittelt durch das Coulombpotential V , beträgt

$$E_W = \langle \psi | V | \psi \rangle = e^2 \int dr_1^3 dr_2^3 \frac{|\psi_{\pm}(r_1, r_2)|^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \quad (7.49a)$$

$$= A \pm I \quad (7.49b)$$

$$A = \int dr_1^3 dr_2^3 \underbrace{\varphi_a^*(r_1) \varphi_a(r_1)}_{|\varphi_a(r_1)|^2} \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \underbrace{\varphi_b^*(r_2) \varphi_b(r_2)}_{|\varphi_b(r_2)|^2} > 0 \quad (7.49c)$$

$$I = \int dr_1^3 dr_2^3 \varphi_a^*(r_1) \varphi_a(r_2) \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \varphi_b^*(r_2) \varphi_b(r_1) . \quad (7.49d)$$

Wir überprüfen die Äquivalenz von 7.47 und 7.49 an einem Beispiel. Dazu betrachten wir $n, n' \in \{a, b\}$ und den Zustand $f_{a,\uparrow}^\dagger f_{b,\uparrow}^\dagger |0\rangle$ und wenden den Operator

$$\hat{H}_{XC} = -\frac{I}{2} f_{n,\sigma}^\dagger f_{n',\sigma'}^\dagger f_{n',\sigma} f_{n,\sigma} \quad (7.50)$$

an. Somit erhalten wir

$$\hat{H}_{XC} f_{a,\uparrow}^\dagger f_{b,\uparrow}^\dagger |0\rangle = \left(\underbrace{-\frac{I}{2} f_{a,\uparrow}^\dagger f_{b,\uparrow}^\dagger}_{n=a, n'=b, \sigma=\sigma'=\uparrow} - \underbrace{\frac{I}{2} f_{a,\uparrow}^\dagger f_{b,\uparrow}^\dagger}_{n=b, n'=a, \sigma=\sigma'=\uparrow} \right) |0\rangle \quad (7.51)$$

und damit wie gewünscht

$$\hat{H}_{XC} f_{a,\uparrow}^\dagger f_{b,\uparrow}^\dagger |0\rangle = -I f_{a,\uparrow}^\dagger f_{b,\uparrow}^\dagger |0\rangle \quad (7.52)$$

Das Vorzeichen von I ist nicht ganz klar, d.h. es hängt letztlich von Details der Wellenfunktionen ab. Sind jedoch φ_a und φ_b bei $\vec{0}$ stark lokalisiert, dominieren die Beiträge mit $\vec{r}_1 \approx \vec{r}_2$ wegen der Divergenz des Potentials, so dass $I > 0$ ist. Für $\vec{r}_1 = \vec{r}_2$ entstehen im Integranden für I wieder die Betragsquadrate der Wellenfunktionen und somit stark positive Beiträge. Das hat zur Folge, dass *parallele* Spinrichtung bevorzugt wird. Typischerweise ist $I \approx 1$ eV. Das Vorzeichen von I entspricht der Hundschen Regel, die auf genau dem eben skizzierten Argument beruht.

Sind φ_a und φ_b an verschiedenen Atomen lokalisiert, ist es unklar, welches Vorzeichen I hat. Entsprechend gibt es antiferromagnetische (AFM) oder ferromagnetische (FM) Kopplungen, die zu *unterschiedlichem*, kollektiven Magnetismus Anlass geben. Wir können also auch das Heisenbergmodell mit ferromagnetischen Kopplungen antreffen.

7.5.5 Hubbardmodell im Grenzfall starker Wechselwirkung

Im Folgenden wollen wir untersuchen, was sich aus dem Hubbardmodell für starke Wechselwirkung $U \rightarrow \infty$ ergibt. Dazu treffen wir folgende Annahmen:

- Im Mittel befindet sich ein Elektron an einem Gitterplatz (halbe Füllung).
- Wegen der starken Wechselwirkung ($U \rightarrow \infty$) sind Doppelbesetzungen (fast) verboten.

Den Wechselwirkungsteil des Hamiltonoperators schreiben wir wie folgt

$$H_U = U \sum_i \left(\hat{n}_{i\uparrow} - \frac{1}{2} \right) \left(\hat{n}_{i\downarrow} - \frac{1}{2} \right) . \quad (7.53)$$

Um die obigen Annahmen zu rechtfertigen, betrachten wir den Energieunterschied von einfacher und doppelter Besetzung

$$H_U(\text{einfach}) = -\frac{U}{4} \quad H_U(\text{doppelt}) = \frac{U}{4} = H_U(\text{leer}) .$$

Auf benachbarten Gitterplätzen gibt es die zwei Fälle

1) Spins sind antiparallel $\uparrow \downarrow$

2) Spins sind parallel $\uparrow \uparrow$

Entwickeln wir nun in zweiter Ordnung in t (Hüpfen), so betrachten wir die virtuellen Prozesse

1) $\uparrow \downarrow \rightarrow \cdot \uparrow \downarrow \rightarrow \uparrow \downarrow$ und/oder $\uparrow \downarrow \rightarrow \uparrow \downarrow \rightarrow \uparrow \downarrow$. Ausgehend vom Originalzustand (zwei Elektronen auf verschiedenen Plätzen mit unterschiedlichem Spin) führt die Störung durch den Hüpfsterm zu einer Doppelbesetzung, anschließend relaxiert das System wieder zum Ausgangszustand. Der Energieunterschied ΔE beträgt in zweiter Ordnung Störungsrechnung

$$\Delta E = -\frac{2t^2}{U} .$$

Die zweite Ordnung der Störungsrechnung ist darin begründet, dass erst in der zweiten Ordnung in t die Hüpfsterme beitragen können ($\sum_{m \neq n} |\langle n | H_t | m \rangle|^2 (E_n - E_m)^{-1}$). In linearer Ordnung gibt es keinen Beitrag, da die „gehüpften Zustände“ orthogonal zu den ursprünglichen stehen.

2) Aus der parallelen Spinanordnung (s. oben Konfiguration 2) ist wegen des Pauliverbots kein Hüpfen möglich. Der Energieunterschied ist Null

$$\Delta E = 0 .$$

Relevant ist also lediglich die *Spinausrichtung*! Vergleichen wir also mit einem reinem Spinmodell ($S = \pm 1/2$), dem so genannten Heisenberg–Austauschmodell

$$H_H = J \sum_{\langle i,j \rangle} \vec{S}_i \vec{S}_j + C . \quad (7.54)$$

Die Spinoperatoren müssen dabei als Skalarprodukt auftauchen, da im Problem keinerlei Spinrichtung ausgezeichnet ist und somit nur Terme auftauchen können, die invariant unter Drehungen der Spinvektoroperatoren sind. Man beachte, dass für $S = 1/2$ -Operatoren quadratische und höhere Potenzen der Spinoperatoren sich wieder als lineare oder konstante Terme schreiben lassen. Dies folgt aus der Algebra der Paulimatrizen.

Ausgeschrieben gilt

$$\begin{aligned}\vec{S}_i \vec{S}_j &= S_i^z S_j^z + S_i^x S_j^x + S_i^y S_j^y \\ &= S_i^z S_j^z + \frac{1}{2} \left(S_i^+ S_j^- + S_i^- S_j^+ \right) .\end{aligned}\tag{7.55}$$

Es sei angemerkt, dass es prinzipiell eine Vielzahl von Spinmodellen dieser Art gibt. Sie unterscheiden sich unter anderem im Vorzeichen der Kopplungen J , oder bei Brechung der Spinrotationssymmetrie oder in unterschiedlichen Kopplungen der einzelnen Spinrichtungen (J_x, J_y, J_z).

Betrachten wir nun die Energiedifferenzen der einzelnen Konfigurationen

$$\langle \uparrow\downarrow | H_H | \uparrow\downarrow \rangle = -\frac{J}{4} + C \qquad \langle \uparrow\uparrow | H_H | \uparrow\uparrow \rangle = \frac{J}{4} + C .$$

Also muss $+\frac{2t^2}{U} = \frac{J}{2}$ gelten, woraus folgt

$$\boxed{J = \frac{4t^2}{U}} .\tag{7.57}$$

Es resultiert das so genannte *antiferromagnetische Heisenbergmodell*. Abseits halber Füllung verbleibt die Hüpfmöglichkeit von Löchern oder Elektronen, in diesem Fall spricht man vom tJ -Modell, das sehr häufig für Mottisolatoren relevant ist, das wir aber hier nicht weiter diskutieren wollen.

7.6 Hartree–Fock–Näherung

Wir kommen nun zu einer einfachen, aber häufig ausreichenden Näherung, die oft eingesetzt wird. Der Einfachheit halber arbeiten wir mit einem tight-binding Modell. Die Aussagen gelten auch für kontinuierliche Elektronengase.

Wir wollen eine Wechselwirkung wie zum Beispiel $H_{\text{int}} = \sum_{i,j} V_{ij} \hat{n}_i \hat{n}_j$ vereinfacht behandeln. Ziel ist es, die Einteilchenenergien so gut wie möglich zu erfassen.

7.6.1 Die Näherung

Bei einem Einteilchenoperator A , d.h. einem Operator, der nur auf *ein* Teilchen wirkt, definieren wir

$$:A: = A - \langle A \rangle_0 . \quad (7.58)$$

$\langle \rangle_0$ meint den Erwartungswert bezüglich eines H_0 . Es wird also der mittlere Wert abgezogen, so dass der so genannte *normalgeordnete* Operator $:A:$ wirklich nur die *Fluktuationen* beschreibt.

Ein Beispiel ist

$$:f_k^\dagger f_k: = f_k^\dagger f_k - \langle \hat{n}_k \rangle . \quad (7.59a)$$

Also für $T = 0$

$$|\vec{k}| < k_F \Rightarrow \quad :f_k^\dagger f_k: = f_k^\dagger f_k - 1 \quad (7.59b)$$

$$|\vec{k}| > k_F \Rightarrow \quad :f_k^\dagger f_k: = f_k^\dagger f_k . \quad (7.59c)$$

Für bilineare H_0 kann das Konzept der Normalordnung auch auf $T > 0$ verallgemeinert werden.

Was wir brauchen, ist die Verallgemeinerung der Normalordnung auf *Wechselwirkungsterme*. Damit meinen wir den Anteil, der *nur* auf zwei existierende Anregungen wirkt und *keine* konstanten (Nullteilchen) Anteile oder Einteilchenanteile enthält. Für Fermionen ist folgender Zusammenhang gegeben (hier ohne Beweis)

$$\begin{aligned} f_1^\dagger f_2 f_3^\dagger f_4 &= :f_1^\dagger f_2 f_3^\dagger f_4: && \text{1. Zeile} \\ &+ :f_1^\dagger f_2: \left\langle f_3^\dagger f_4 \right\rangle_0 + \left\langle f_1^\dagger f_2 \right\rangle_0 :f_3^\dagger f_4: \\ &- :f_1^\dagger f_3^\dagger: \left\langle f_2 f_4 \right\rangle_0 - \left\langle f_1^\dagger f_3^\dagger \right\rangle_0 :f_2 f_4: \\ &+ :f_1^\dagger f_4: \left\langle f_2 f_3^\dagger \right\rangle_0 + \left\langle f_1^\dagger f_4 \right\rangle_0 :f_2 f_3^\dagger: \\ &+ \left\langle f_1^\dagger f_2 \right\rangle_0 \left\langle f_3^\dagger f_4 \right\rangle_0 - \left\langle f_1^\dagger f_3^\dagger \right\rangle_0 \left\langle f_2 f_4 \right\rangle_0 + \left\langle f_1^\dagger f_4 \right\rangle_0 \left\langle f_2 f_3^\dagger \right\rangle_0 . && \text{3. Zeile} \end{aligned} \quad (7.60)$$

Man beachte die Vorzeichen, die der fermionischen Antivertauschung Rechnung tragen⁸. Die erste Zeile enthält den eigentlichen Zwei-Teilchen-Anteil, die zweite den eigentlichen Einteilchenanteil und die dritte schließlich den eigentlichen Nullteilchenanteil.

Die *Hartree–Fock-* oder *Molekularfeldnäherung* (englisch „*mean-field*“) besteht darin, den Zweiteilchenanteil wegzulassen, das heisst

$$f_1^\dagger f_2 f_3^\dagger f_4 \approx \text{2. Zeile} + \text{3. Zeile} .$$

Es werden nur die Nullteilchen- und Einteilchenanteile mitgenommen. Nach Konstruktion ist die Näherung gut, wenn zwei Teilchen nicht sehr stark wechselwirken, z.B. keine gebundenen Zustände eingehen.

⁸Für Bosonen gilt derselbe Ausdruck mit positiven Vorzeichen

7.6.2 Bemerkungen

- 1) Häufig betrachtet man Hamiltonoperatoren \hat{H}_0 , die die Teilchenzahl erhalten ($[\hat{H}_0, \hat{N}] = 0$). Dann weiss man, dass

$$\langle f_i f_j \rangle = 0 = \langle f_i^\dagger f_j^\dagger \rangle. \quad (7.61)$$

Unsere obige Formel vereinfacht sich damit zu

$$\begin{aligned} f_1^\dagger f_2 f_3^\dagger f_4 &= : f_1^\dagger f_2 f_3^\dagger f_4 : \\ &+ : f_1^\dagger f_2 : \langle f_3^\dagger f_4 \rangle_0 + \langle f_1^\dagger f_2 \rangle : f_3^\dagger f_4 : \\ &+ : f_1^\dagger f_4 : \langle f_2 f_3^\dagger \rangle_0 + \langle f_1^\dagger f_4 \rangle_0 : f_2 f_3^\dagger : \\ &+ \langle f_1^\dagger f_2 \rangle_0 \langle f_3^\dagger f_4 \rangle_0 + \langle f_1^\dagger f_4 \rangle_0 \langle f_2 f_3^\dagger \rangle_0. \end{aligned} \quad (7.62)$$

Die Erwartungswerte $\langle f_i f_j \rangle$ und $\langle f_i^\dagger f_j^\dagger \rangle$ heißen *anomale* Erwartungswerte, da sie meist Null sind. Eine wichtige Ausnahme sind Supraleiter.

- 2) Der typische Fall eines Wechselwirkungsterms ist eine Dichte–Dichte Wechselwirkung. Dann gilt

$$\begin{aligned} \hat{n}_i \hat{n}_j &= f_i^\dagger f_i f_j^\dagger f_j \\ &= : f_i^\dagger f_i f_j^\dagger f_j : \\ &+ : f_i^\dagger f_i : \langle f_j^\dagger f_j \rangle_0 + \langle f_i^\dagger f_i \rangle_0 : f_j^\dagger f_j : \quad \text{Hartree–Einteilchenterme} \\ &+ : f_i^\dagger f_j : \langle f_i f_j^\dagger \rangle_0 + \langle f_i^\dagger f_j \rangle_0 : f_i^\dagger f_j : \quad \text{Fock–Einteilchenterme} \\ &+ \underbrace{\langle \hat{n}_i \rangle_0 \langle \hat{n}_j \rangle_0}_{\text{Hartree}} + \underbrace{\langle f_i^\dagger f_j \rangle_0 \langle f_i f_j^\dagger \rangle_0}_{\text{Fock}} \quad \text{Nullteilchenterme} \end{aligned} \quad (7.63)$$

Die Hartree–Terme würde man schon klassisch vermutet haben. Die Fock–Terme hingegen sind ein typischer Quanteneffekt, der aus der Ununterscheidbarkeit der Teilchen herrührt.

- 3) Man mache sich bewusst, dass die Hartree–Fock–Theorie im Allgemeinen ein selbstkonsistentes Problem darstellt, da die Erwartungswerte $\langle f_i^\dagger f_j \rangle$ einerseits den vollständigen Einteilchen–Hamiltonoperator definieren, andererseits erst von ihm festgelegt werden.
- 4) Die Hartree–Fock–Theorie kann äquivalent auch aus einem *Variationsprinzip* abgeleitet werden (siehe z.B. G. Czycholl Kapitel 5.3.1).
- 5) Man beachte, dass in der Hartree–Fock–Theorie

$$\hat{n}_i \hat{n}_j \approx \text{Hartree} + \text{Fock} + \langle \hat{n}_i \rangle_0 \langle \hat{n}_j \rangle_0 + \langle f_i^\dagger f_j \rangle \langle f_i f_j^\dagger \rangle$$

gilt. Nach Konstruktion ($\langle : A : \rangle_0 = 0$) gilt aber für den Erwartungswert der linken Seite

$$\langle \hat{n}_i \hat{n}_j \rangle_0 = \langle \hat{n}_i \rangle_0 \langle \hat{n}_j \rangle_0 + \langle f_i^\dagger f_j \rangle_0 \langle f_i f_j^\dagger \rangle_0.$$

Das Gleichheitszeichen gilt nur bezüglich H_0 .

7.6.3 Einfaches Beispiel

Betrachten wir ein Modell spinloser Fermionen in einer Dimension

$$H = -t \sum_i \left(f_i^\dagger f_{i+1} + \text{h.c.} \right) + V \sum_i \hat{n}_i \hat{n}_{i+1} \quad (7.64)$$

Das Modell ist translationsinvariant und diese Symmetrie soll nicht gebrochen werden. Als Grundzustand nehmen wir den Fermisee bezüglich

$$\varepsilon(k) = -2t \cos(ka) .$$

Die Gitterkonstante ist a . Die Füllung sei vorgegeben $\langle \hat{n} \rangle = n$.

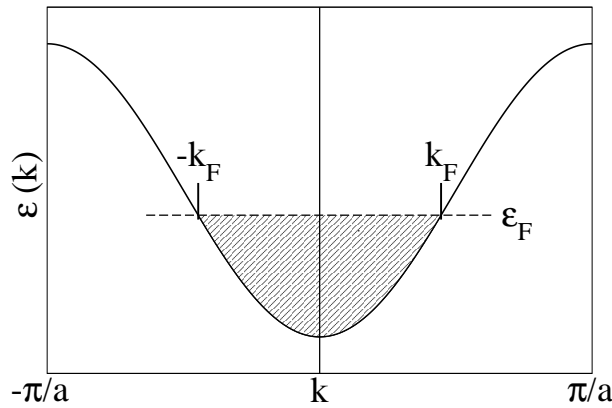


Abbildung 7.15: Illustration des Fermisees zum Modell (7.64).

Aus der Grafik lesen wir ab

$$n = \frac{2k_F a}{2\pi} = \frac{k_F a}{\pi} ,$$

da

$$n = \frac{N}{L} = \frac{a}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \Theta(\varepsilon_F - \varepsilon(k)) dk ,$$

worin N die Anzahl der Elektronen und L die Anzahl der Gitterplätze ist. Der Erwartungswert der kinetischen Energie pro Platz beträgt analog

$$\frac{\langle \hat{T} \rangle}{L} = \frac{a}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \varepsilon(k) \Theta(\varepsilon_F - \varepsilon(k)) dk = \frac{a}{\pi} \int_0^{k_F} \varepsilon(k) dk \quad (7.65a)$$

$$= -\frac{2t}{\pi} \sin(ka) \Big|_0^{k_F} = -\frac{2t}{\pi} \sin(ak_F) \quad (7.65b)$$

$$= -\frac{2t}{\pi} \sin(\pi n) . \quad (7.65c)$$

Andererseits gilt auch

$$\frac{\langle \hat{T} \rangle}{L} = -t \left(\langle f_i^\dagger f_{i+1} \rangle + \underbrace{\langle f_{i+1}^\dagger f_i \rangle}_{\text{h.c.}} \right) = -2t \langle f_i^\dagger f_{i+1} \rangle . \quad (7.65d)$$

Die letzte Umformung ist möglich, da die beiden Erwartungswerte aufgrund der Inversionsinvarianz identisch sind.

Schlussendlich erhält man durch Vergleich von (7.65c) und (7.65d)

$$\boxed{\langle f_i^\dagger f_{i+1} \rangle = \frac{\sin(\pi n)}{\pi}} . \quad (7.66)$$

Damit erhalten wir

$$\begin{aligned} H_{\text{HF}} = & -t \sum_i \left(: f_i^\dagger f_{i+1} : + \text{h.c.} \right) + \langle \hat{T} \rangle + \underbrace{2Vn \sum_i : \hat{n}_i :}_{\text{Hartree}} \\ & + V \sum_i \left(: f_i^\dagger f_{i+1} : \underbrace{\langle f_i f_{i+1}^\dagger \rangle}_{-\langle f_{i+1}^\dagger f_i \rangle = -\sin(\pi n)/\pi} - : f_{i+1}^\dagger f_i : \underbrace{\langle f_i^\dagger f_{i+1} \rangle}_{\sin(\pi n)/\pi} \right) \\ & + \underbrace{LVn^2}_{\text{Hartree}} - \underbrace{LV \left(\frac{\sin(\pi n)}{\pi} \right)^2}_{\text{Fock}} \\ & \underbrace{\hspace{10em}}_{\Delta E_{\text{HF}}} \end{aligned} \quad (7.67)$$

Die letzten beiden Terme geben den Beitrag der Wechselwirkung in Hartree–Fock–Theorie zur Gesamtenergie an

$$\Delta E_{\text{HF}} = LV \left(n^2 - \left(\frac{\sin(\pi n)}{\pi} \right)^2 \right) . \quad (7.68)$$

Für die Einteilchenenergien d.h. die Vorfaktoren von $: f_i^\dagger f_i :$ und $: f_i^\dagger f_{i+1} :$ erkennen wir:

- 1) Der Hartree–Term hebt die Einteilchenenergie konstant an: $V : \hat{n}_i : (n_{i-1} + n_{i+1}) = 2V : \hat{n}_i : n$
Dies ist der Vorfaktor des lokalen Terms $: f_i^\dagger f_i :$.
- 2) Der Fock–Term ist nichtlokal ($: f_i^\dagger f_{i+1} :$), das heißt er verknüpft verschiedene Plätze. Hier – in unserem Beispiel – *renormiert* er das Hüpfen

$$t \rightarrow t_{\text{ren}} = t + t_{\text{Fock}} = t + \frac{V}{\pi} \sin(\pi n) .$$

Also gilt

$$\boxed{\varepsilon_{\text{HF}}(k) = -2t_{\text{ren}} \cos(k) + 2Vn} \quad (7.69)$$

Bemerkung: Dass sich in Hartree–Fock–Näherung der Grundzustand *gar nicht* ändert, ist nicht typisch. Es ist im vorliegenden Beispiel der Einfachheit des Modells geschuldet.

7.6.4 Hartree–Fock–Beschreibung des homogenen Elektronengases

Wir betrachten in erster Quantisierung

$$H = \sum_{i=1}^{N_e} \frac{\vec{p}_i^2}{2m} - \sum_{i=1}^{N_e} \int_V d^3 r' \frac{e^2 \varrho_0}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^{N_e} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} , \quad (7.70)$$

wobei $\varrho_0 = N_e/V$ die als konstant betrachtete Teilchendichte ist. Diese Ladungsverteilung müssen wir annehmen um die *Ladungsneutralität* des Gesamtsystems zu erreichen. Liegt keine Neutralität vor, wächst die Energie des Gesamtsystems für $V \rightarrow \infty$ überextensiv, was ein instabiles System darstellt.

Da die mittlere Ladungsdichte der positiven Ladungen der der negativen Ladungen entspricht, ist die klassische elektrostatische Energie gleich Null. Mit

$$\hat{n}(\vec{r}) \hat{n}(\vec{r}') \rightarrow \langle \hat{n}(\vec{r}) \rangle : \hat{n}(\vec{r}') : + : \hat{n}(\vec{r}) : \langle \hat{n}(\vec{r}') \rangle - \langle \hat{n}(\vec{r}) \rangle \langle \hat{n}(\vec{r}') \rangle$$

sehen wir, dass dies bedeutet, dass der Hartree-Term die positive Hintergrundladung exakt kompensiert. Es bleibt nur der Fock-Term übrig.

In zweiter Quantisierung haben wir also

$$\begin{aligned} H = & \sum_{\vec{k}, \sigma} \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m} f_{\vec{k}, \sigma}^\dagger f_{\vec{k}, \sigma} - \sum_{\vec{k}, \vec{q}, \sigma} \frac{4\pi e^2}{q^2} \varrho_0(q) \hat{n}(-q) \\ & + \frac{1}{2V} \sum_{\substack{\vec{k}, \vec{k}', q \\ \sigma, \sigma'}} \frac{4\pi e^2}{q^2} f_{\vec{k}+\vec{q}, \sigma}^\dagger f_{\vec{k}'-\vec{q}, \sigma'}^\dagger f_{\vec{k}', \sigma'} f_{\vec{k}, \sigma} . \end{aligned} \quad (7.71)$$

Der effektive Einteilchen-Hamiltonoperator resultiert aus

$$\begin{aligned} f_{\vec{k}+\vec{q}, \sigma}^\dagger f_{\vec{k}'-\vec{q}, \sigma'}^\dagger f_{\vec{k}', \sigma'} f_{\vec{k}, \sigma} \rightarrow & \left. \begin{aligned} & : f_{\vec{k}+\vec{q}, \sigma}^\dagger f_{\vec{k}, \sigma} : \left\langle f_{\vec{k}'-\vec{q}, \sigma'}^\dagger f_{\vec{k}', \sigma'} \right\rangle \\ & + : f_{\vec{k}'-\vec{q}, \sigma'}^\dagger f_{\vec{k}', \sigma'} : \left\langle f_{\vec{k}+\vec{q}, \sigma}^\dagger f_{\vec{k}, \sigma} \right\rangle \end{aligned} \right\} \text{direkte oder Hartree-Terme} \\ & \left. \begin{aligned} & - : f_{\vec{k}+\vec{q}, \sigma}^\dagger f_{\vec{k}', \sigma'} : \left\langle f_{\vec{k}'-\vec{q}, \sigma'}^\dagger f_{\vec{k}, \sigma} \right\rangle \\ & - : f_{\vec{k}'-\vec{q}, \sigma'}^\dagger f_{\vec{k}, \sigma} : \left\langle f_{\vec{k}+\vec{q}, \sigma}^\dagger f_{\vec{k}', \sigma'} \right\rangle . \end{aligned} \right\} \text{Austausch- oder Fock-Terme} \\ & + \text{konst. .} \end{aligned} \quad (7.72)$$

Man beachte, dass aufgrund von Symmetrieüberlegungen, nämlich Spinrotation und Translation, in den Hartree-Termen nur die Terme mit $\vec{q} = \vec{0}$ beitragen. Diese werden von der positiven Hintergrundladung kompensiert. In den Fock-Termen ist $\sigma = \sigma'$ und $\vec{k} + \vec{q} = \vec{k}'$ notwendig.

Für Temperatur $T = 0$ und eine rotationssymmetrische Fermikugel gilt

$$\left\langle f_{k_1, \sigma_1}^\dagger f_{k_2, \sigma_2} \right\rangle = \theta(k_F - k_1) \delta_{\vec{k}_1, \vec{k}_2} \delta_{\sigma_1, \sigma_2} .$$

Damit erhalten wir

$$H_{\text{eff}} = \sum_{\vec{k}, \sigma} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} : f_{\vec{k}, \sigma}^\dagger f_{\vec{k}, \sigma} : - \frac{4\pi e^2}{V} \sum_{\substack{\vec{k}, \vec{k}' \\ \sigma}} : f_{\vec{k}, \sigma}^\dagger f_{\vec{k}, \sigma} : \frac{\theta(k_F - k')}{|\vec{k}' - \vec{k}|^2} . \quad (7.73)$$

Die Dispersion lesen wir ab

$$\varepsilon_{\text{HF}}(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \frac{1}{V} \sum_{k' < k_F} \frac{4\pi e^2}{|\vec{k} - \vec{k}'|^2} . \quad (7.74)$$

Im thermodynamischen Limes ($V \rightarrow \infty$) geht die Summe in ein Integral über

$$\frac{1}{V} \sum_{k' < k_F} \frac{1}{|\vec{k} - \vec{k}'|^2} = \frac{1}{(2\pi)^3} \int_{k' < k_F} dk'^3 \frac{1}{|\vec{k} - \vec{k}'|^2} = \frac{1}{(2\pi)^2} \int_0^{k_F} dk' k'^2 \int_{-1}^1 \frac{d(\cos \vartheta)}{k^2 + k'^2 - 2kk' \cos \vartheta} . \quad (7.75a)$$

Die letzte Umformung besteht in der Einführung von Kugelkoordinaten unter der Annahme, dass $\vec{k} \parallel \vec{e}_z$ liegt, was die Allgemeinheit nicht einschränkt, da wir Kugelsymmetrie vorausgesetzt haben. Rechnen wir weiter, ergibt sich

$$\frac{1}{V} \sum_{k' < k_F} \frac{1}{|\vec{k} - \vec{k}'|^2} = \frac{1}{(2\pi)^2} \int_0^{k_F} dk' k'^2 \frac{1}{-2kk'} \ln(k^2 + k'^2 - 2kk'u) \Big|_{u=-1}^1 \quad (7.75b)$$

$$= \frac{1}{2(2\pi)^2 k} \int_0^{k_F} dk' k' \ln \left(\frac{(k+k')^2}{(k-k')^2} \right) \quad (7.75c)$$

$$= \frac{k_F}{2\pi^2} \left(\frac{1}{2} + \frac{1-x^2}{4x} \ln \left| \frac{1+x}{1-x} \right| \right)_{x=k/k_F} \quad (7.75d)$$

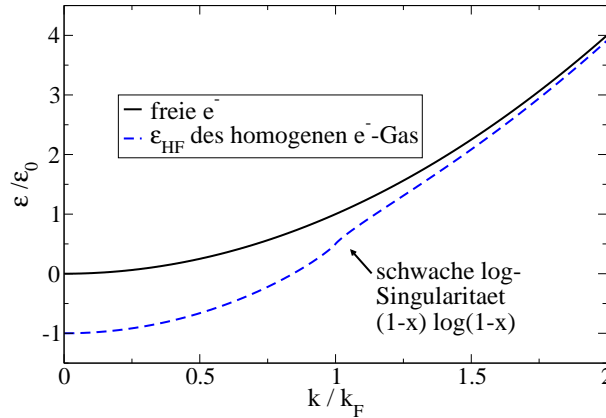


Abbildung 7.16: Hartree–Fock–Dispersion des homogenen Elektronengases und die Dispersion freier Teilchen. Die Energie ε wurde auf die Fermienergie $\varepsilon_0 = \hbar^2 k_F^2 / 2m$ skaliert.

Meist wird die Elektronendichte ϱ_0 durch den dimensionslosen relativen Streuradius r_s und den Bohrschen Radius a_0 dargestellt nach

$$\frac{4\pi}{3} r_s^3 a_0^3 = \frac{1}{\varrho_0} . \quad (7.76)$$

Man erinnere sich an die Zahlenwerte und Definitionen

$$\frac{\hbar^2}{2ma_0^2} = \frac{e^2}{2a_0} = 13,6 \text{ eV} \quad a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2} = 0,529 \text{ \AA} . \quad (7.77)$$

Mit $\varrho_0 = \frac{2}{(2\pi)^3} \frac{4\pi}{3} k_F^3$ ergibt sich daraus

$$k_F^3 = \frac{9\pi}{4} \frac{1}{r_s^3 a_0^3} \quad (7.78a)$$

$$\Rightarrow k_F = \frac{(9\pi/4)^{1/3}}{a_0 r_s} = \frac{1,92}{a_0 r_s} . \quad (7.78b)$$

Für die freie Dispersion gilt

$$\frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2ma_0^2} \left(\frac{(9\pi/4)^{1/3}}{r_s} \right)^2 \left(\frac{k}{k_F} \right)^2 . \quad (7.78c)$$

Man beachte, dass interessanterweise die freie Dispersion aus (7.78c) für $r_s \rightarrow 0$ mit r_s^{-2} stärker divergiert als der Fock–Beitrag in (7.75d) und (7.78b). Das bedeutet, dass ein dichtes Elektronengas einen relativ schwächeren Fock–Beitrag hat. Generell gilt, dass die Wechselwirkung weniger wichtig für dichte fermionische Systeme ist als verdünnte – anders als man es intuitiv erwarten würde. Es liegt daran, dass dichte Fermisysteme hohe Fermienergien aufweisen. Somit bedingt das Pauliverbot, dass dichte Fermisysteme als relativ frei angesehen werden können.

Weiterhin interessiert uns die Gesamtenergie, die aus

$$f_{\vec{k}+\vec{q},\sigma}^\dagger f_{\vec{k}'-\vec{q},\sigma'}^\dagger f_{\vec{k}',\sigma'} f_{\vec{k},\sigma} \rightarrow \underbrace{\langle f_{\vec{k}+\vec{q},\sigma}^\dagger f_{\vec{k},\sigma} \rangle \langle f_{\vec{k}'-\vec{q},\sigma'}^\dagger f_{\vec{k}',\sigma'} \rangle}_{\text{Hartree}} - \underbrace{\langle f_{\vec{k}+\vec{q},\sigma}^\dagger f_{\vec{k}',\sigma'} \rangle \langle f_{\vec{k}'-\vec{q},\sigma'}^\dagger f_{\vec{k},\sigma} \rangle}_{\text{Fock}}$$

folgt. Man beachte, dass die Hartree- und Fock–Terme jeweils nur *einmal* auftreten, im Unterschied zum Einteilchenoperator. Wir erhalten

$$E_{\text{HF}} = 2 \sum_{k < k_F} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \underbrace{\frac{e^2 k_F}{2\pi} \sum_{k < k_F} \left(2 + \frac{k_F^2 - k^2}{k_F k} \ln \left| \frac{k + k_F}{k - k_F} \right| \right)}_{\text{Fock–Beitrag}}. \quad (7.79)$$

Die divergenten Hartree- und Hintergrundsbeiträge lassen wir fort, da sie sich letztlich wegheben. Der Faktor 2 vor der ersten Summe ist durch den Spin begründet. Die einzelnen Summen kann man im Kontinuumslimit als Integrale berechnen

$$2 \sum_{k < k_F} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{\hbar^2 V}{2m\pi^2} \int_0^{k_F} k^4 dk = \frac{\hbar^2 V}{10m\pi^2} k_F^5 \quad (7.80a)$$

$$\sum_{k < k_F} \frac{k_F^2 - k^2}{k_F k} \ln \left| \frac{k + k_F}{k - k_F} \right| = \frac{V}{2\pi^2 k_F} \int_{-k_F}^{k_F} (k_F^2 k - k^3) \ln(k_F + k) dk = \frac{V}{6\pi^2} k_F^4. \quad (7.80b)$$

Schlussendlich können wir mit $N_e = V/3\pi^2 k_F^3$ schreiben

$$E_{\text{HF}} = N_e \left(\frac{3\hbar^2}{10m} k_F^2 - \frac{3e^2}{4\pi} k_F \right), \quad (7.81a)$$

oder durch r_s ausgedrückt

$$E_{\text{HF}} = \frac{N_e \hbar^2}{2ma_0^2} \left(\underbrace{\frac{2,21}{r_s^2}}_{\propto E_{\text{kin}}} - \underbrace{\frac{0,916}{r_s}}_{\propto E_x} \right) = E_{\text{kin}} + E_x. \quad (7.81b)$$

Der Index „x“ steht hier für „exchange“ (Austausch). Man beachte, dass diese Energie bei fester Dichte ($r_s = \text{const}$) extensiv ($\propto N_e$) ist, wie es auch physikalisch sinnvoll ist. Wie schon bei der Einteilchendispersion diskutiert, wird der Wechselwirkungsbeitrag bei hoher Dichte ($r_s \rightarrow 0$) unwichtig im Vergleich zum direkten kinetischen Beitrag.

7.7 Dichtefunktionaltheorie

In diesem Kapitel widmen wir uns der Dichtefunktionaltheorie, für die Walter Kohn 1998 mit dem Nobelpreis in Chemie ausgezeichnet wurde.

7.7.1 Grundidee der Dichtefunktionaltheorie

Die Frage am Anfang lautet: „Können wir auch bei *Wechselwirkung* Bandstrukturen berechnen?“ Eigentlich geht dies nicht, da auf Grund der Wechselwirkung ein zusätzliches Elektron oder Loch keine feste Energie–Impuls–Beziehung, d.h. Dispersion, hat. So wird ein solches Elektron über die Wechselwirkung Elektron–Loch–Paare erzeugen. Sowohl Energie als auch Impuls verteilen sich damit über viele Teilchen. Wenn wir aber nur die Grundzustandsenergie bestimmen wollen, hilft uns die Dichtefunktionaltheorie weiter. Alle Zustände, Grundzustand und Anregungen, sind dabei nur Näherungen.

Wir starten vom Hamiltonoperator

$$H = \sum_{i=1}^{N_e} \frac{\vec{p}_i^2}{2m} + \sum_{i=1}^{N_e} V(\vec{r}_i) + \sum_{i<j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} . \quad (7.82)$$

Betrachten wir die mathematische Abbildung

$$\Pi_E : |\psi\rangle \rightarrow E(|\psi\rangle) = \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} . \quad (7.83a)$$

Die Grundzustandsenergie ergibt sich aus

$$E_0 = \min_{\{|\psi\rangle\}} E(|\psi\rangle) . \quad (7.83b)$$

Weiterhin betrachten wir die Abbildung auf die Teilchendichte

$$\Pi_n : |\psi\rangle \rightarrow n(\vec{r}) = \left\langle \psi \left| \sum_i \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \right| \psi \right\rangle . \quad (7.83c)$$

Die Grundidee der Dichtefunktionaltheorie besteht darin, die Energie als Funktional der Teilchendichte $E(\{n(\vec{r})\})$ zu formulieren. Im Allgemeinen geht das nicht. Schon zu Beginn der Quantenmechanik haben wir gelernt, dass die Wahrscheinlichkeitsdichte $|\psi(\vec{r})|^2$ wesentlich weniger Information als die Wellenfunktion $\psi(\vec{r})$ enthält. Durch die Anwesenheit vieler Teilchen wird das Problem, von $n(\vec{r})$ auf $|\psi\rangle$ zu schließen, im Prinzip nur noch aussichtsloser.

Wir treffen daher die folgenden Einschränkungen.

- $n(\vec{r})$ sei die Teilchendichte eines Grundzustands zu einem Hamiltonoperator H .
- Dieser Hamiltonoperator sei von der Form (7.82) mit bekanntem kinetischen und Wechselwirkungsterm.

Wir zeigen, dass aus der Gleichheit zweier solcher Teilchendichten

$$n(\vec{r}) = n'(\vec{r})$$

die Gleichheit der zugrunde liegenden Zustände

$$|\psi\rangle = |\psi'\rangle$$

folgt, wenn beide Grundzustände zu H und H' sind. Dabei können sich H und H' nur in ihrem Einteilchenpotential V und V' unterscheiden.

Wir treffen noch folgende Annahmen:

- die Zustände sind normiert,
- es liegt keine Entartung vor

Dann bringen wir die Annahme $|\psi\rangle \neq |\psi'\rangle$ zum Widerspruch. Nach dem Variationsprinzip folgt

$$\begin{aligned} E &= \langle \psi | H | \psi \rangle < \langle \psi' | H | \psi' \rangle = \langle \psi' | H' + V - V' | \psi' \rangle = E' + \langle \psi' | V - V' | \psi' \rangle \\ &= E' + \int d^3r (V(\vec{r}) - V'(\vec{r})) n'(\vec{r}) . \end{aligned}$$

Vertauscht man in dieser Argumentationskette $|\psi\rangle \leftrightarrow |\psi'\rangle$ und entsprechend $H \leftrightarrow H'$, so erhält man analog

$$E' < E + \int d^3r (V'(\vec{r}) - V(\vec{r})) n(\vec{r}) .$$

Addiert man beide Gleichungen, führt

$$E + E' < E' + E \tag{7.84}$$

zum Widerspruch. Also muss doch

$$V(\vec{r}) = V'(\vec{r}) \quad \text{und} \quad |\psi\rangle = |\psi'\rangle$$

(bis auf eine Phase) gelten, was zu beweisen war.

Es gibt also eine eindeutige Beziehung zwischen $n(\vec{r})$ als Grundzustandsteilchendichte und der Energie E . Also gibt es ein Funktional $E(\{n(\vec{r})\})$ für Grundzustandsdichten. Das ist das Theorem von *Hohenberg & Kohn*.

Bei festem $V(\vec{r})$ stellt $E(\{n_0(\vec{r})\})$ ein absolutes Minimum dar, wenn $n_0(\vec{r})$ die zu H gehörende Grundzustandsdichte ist. Definiert man $E(\{n(\vec{r})\}) = \langle \psi | H | \psi \rangle$, so gilt aufgrund der Stationarität

$$\delta E|_{n=n_0} = 0 \tag{7.85a}$$

unter der Nebenbedingung gegebener Gesamtteilchenzahl

$$N_e = \int d^3r n(\vec{r}) . \tag{7.85b}$$

Letzteres ist wichtig festzustellen, wenn man *großkanonisch* rechnen will. Damit variiert man

$$\delta \left(E(\{n\}) - \mu \int d^3r n(r) \right) = 0 \tag{7.85c}$$

Das Problem in der Praxis ist, dass $E(\{n\})$ nicht bekannt ist! Hier ist man auf Approximationen angewiesen. Dazu zerlegen wir

$$E(\{n\}) = T(\{n\}) + V(\{n\}) + U(\{n\}) \tag{7.86}$$

mit

$$T(\{n\}) = \left\langle \psi \left| \sum_{i=1}^{N_e} \frac{\vec{p}_i^2}{2m} \right| \psi \right\rangle \quad \text{kinetische Energie} \quad (7.87a)$$

$$V(\{n\}) = \left\langle \psi \left| \sum_{i=1}^{N_e} V(\vec{r}_i) \right| \psi \right\rangle = \int d^3r V(\vec{r}) n(\vec{r}) \quad \text{potentielle Energie} \quad (7.87b)$$

Dieses Funktional der Dichte ist explizit bekannt.

$$U(\{n\}) = \left\langle \psi \left| \frac{e^2}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right| \psi \right\rangle . \quad \text{Wechselwirkungsenergie} \quad (7.87c)$$

Nur die potentielle Energie ist also wirklich bekannt.

Wir benötigen nun möglichst gute Näherungen oder Ansätze für die unbekanntenen Funktionale der kinetischen Energie und der Wechselwirkungsenergie. Naheliegender ist folgende Wahl für die Wechselwirkung

$$U(\{n\}) = \frac{e^2}{2} \int d^3r \int d^3r' \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} . \quad (7.88)$$

Dies ist die klassische elektrostatische Wechselwirkungsenergie. Quantenmechanisch ist es aber nur der Hartreebeitrag. Schon der Fockterm wird nicht erfasst, daher setzt man

$$U(\{n\}) = \frac{e^2}{2} \int d^3r \int d^3r' \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + E_{\text{xc}}\{n\} . \quad (7.89)$$

Die Austausch-Korrelationsenergie $E_{\text{xc}}\{n\}$ ist nicht bekannt.

Vom freien Elektronengas wissen wir

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

mit $N_e = V/3\pi^2 k_{\text{F}}^3$ und $n_0 = N_e/V$. Verallgemeinernd setzen wir

$$T(\{n(\vec{r})\}) = \underbrace{\frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \frac{\hbar^2}{m}}_{=A} \int d^3r (n(\vec{r}))^{5/3} \quad (7.90)$$

was zumindest bei *langsam veränderlicher Dichte* ein guter Ansatz ist. Unter Vernachlässigung von $E_{\text{xc}}(\{n\})$ haben wir damit

$$E(\{n\}) = A \int d^3r (n(\vec{r}))^{5/3} + \int d^3r V(\vec{r}) n(\vec{r}) + \frac{e^2}{2} \int d^3r \int d^3r' \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} . \quad (7.91)$$

Die Minimierung unter der Nebenbedingung konstanter Teilchenzahl liefert

$$\mu = \frac{5}{3} A n(\vec{r})^{2/3} + V(\vec{r}) + \underbrace{\int d^3r' \frac{e^2 n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|}}_{V_{\text{eff}}(\vec{r})} \quad (7.92)$$

$$\Rightarrow n(\vec{r}) = \frac{1}{3\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} (\mu - V_{\text{eff}}(\vec{r})) \right)^{3/2} . \quad (7.93)$$

Man beachte, dass V_{eff} noch von $n(\vec{r})$ abhängt, so dass obige Gleichung nicht explizit ist, sondern *selbstkonsistent* gelöst werden muss. Das kann im Allgemeinen iterativ geschehen.

Man kann sich klarmachen, dass (7.93) der Thomas–Fermi–Näherung entspricht. Wie dort darf $n(\vec{r})$ nur sehr langsam variieren, damit das Ergebnis eine gute Approximation ist.

Letztlich ist der Ausdruck (7.93) für quantitative Rechnungen noch zu grob. Speziell die kinetische Energie wird zu ungenau behandelt. Eine heuristische Verbesserung ist Folgende: Man nimmt an, dass ψ als Slaterdeterminante von Einteilchenwellenfunktionen $|\psi_i\rangle$ beschrieben werden kann. Dann gilt

$$n(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{N_e} |\psi_i(\vec{r})|^2 \quad (7.94a)$$

$$T(\{n\}) = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^{N_e} \int d^3r \psi_i^*(\vec{r}) \vec{\nabla}^2 \psi_i(\vec{r}) . \quad (7.94b)$$

Man beachte, dass *nicht* behauptet wird, dass $|\psi\rangle$ *wirklich* ein Einteilchenzustand ist. $E(\{n\})$ lautet

$$E(\{n\}) = \underbrace{T(\{n\})}_{\text{aus (7.94b)}} + V(\{n\}) + \frac{e^2}{2} \int d^3r \int d^3r' \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + E_{\text{xc}}\{n\} \quad (7.95)$$

wobei $n(\vec{r})$ aus (7.94a) gewonnen wird. Wir variieren nun nicht direkt nach $n(\vec{r})$ sondern nach den ψ_i

$$0 = \delta_{\psi_i^*} \left\{ E(\{n\}) - \sum_{j=1}^{N_e} \varepsilon_j \int d^3r_j |\psi_j(\vec{r})|^2 \right\} , \quad (7.96)$$

wobei die Einteilchenenergien ε_i einfach Lagrangemultiplikatoren sind. Daraus resultieren die Differentialgleichungen

$$\varepsilon_i \psi_i = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\vec{r}) + \int d^3r' \frac{e^2 n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \frac{\delta E_{\text{xc}}(\{n\})}{\delta n(\vec{r})} \right) \psi_i(\vec{r}) \quad (7.97)$$

Diese Gleichungen heissen *Kohn–Sham–Gleichungen* für die effektive Einteilchenwellenfunktionen $\psi_i(\vec{r})$. Sie stellen eine nichtlineare Schrödingergleichung dar, die ein noch zu bestimmendes effektives Potential

$$V_{\text{eff}}(\vec{r}) = V(\vec{r}) + e^2 \int d^3r' \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \frac{\delta E_{\text{xc}}(\{n\})}{\delta n(\vec{r})}$$

enthalten. Da das effektive Potential über $n(\vec{r})$ noch von den $\psi_i(\vec{r})$ abhängt, liegt keine normale lineare Schrödingergleichung vor, sondern ein nichlineares Selbstkonsistenzproblem.

Bemerkungen

- 1) ε_i und ψ_i haben *eigentlich* keine physikalische Bedeutung. Sie sind primär Hilfsgrößen zur Darstellung von $n(\vec{r})$. Tatsächlich nimmt man die ε_i zur Beschreibung der Bandstruktur, was über das Koopmans–Theorem approximativ begründet werden kann.
- 2) Die Kohn–Sham Gleichungen sind noch selbstkonsistent zu lösen. Hierbei kommen die numerischen Methoden zur Behandlung gitterperiodischer Bandstrukturen zum Einsatz, siehe Abschnitt 7.3.
- 3) Die Kohn–Sham Gleichungen behandeln die kinetische Energie exakt, da dort H ein echter Einteilchenoperator ist. Allerdings bleibt unsere Unkenntnis von $E_{\text{xc}}(\{n(\vec{r})\})$ bestehen.

Für das homogene Elektronengas berechnet man in Hartree–Fock–Näherung

$$E_{\text{xc}} = -\frac{3e^2}{4\pi} N_e k_{\text{F}} = -\frac{3e^2}{4\pi} V n_0 (3\pi^2 n_0)^{1/3} . \quad (7.98)$$

Daher ist

$$E_{\text{xc}}(\{n\}) = -\frac{3e^2}{4\pi} (3\pi^2)^{1/3} \int d^3r (n(\vec{r}))^{4/3} \quad (7.99)$$

ein plausibler Ansatz. Eine tiefere Begründung, als dass im homogenen Fall das Hartree–Fock–Ergebnis das Elektronengases reproduziert wird, existiert nicht.

Das resultierende Austauschpotential lautet

$$V_{\text{xc}}(\vec{r}) = \frac{\delta E_x(\{n\})}{\delta n(\vec{r})} = -e^2 \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} (n(\vec{r}))^{1/3} . \quad (7.100)$$

Praktischerweise wird nur die Dichte am Ort \vec{r} für $V_{\text{xc}}(\vec{r})$ benötigt. Daher handelt es sich um eine so genannte „lokale Dichte Näherung“ (LDA, Local Density Approximation).

In den aktuellen Berechnungen von Bandstrukturen verwendet man sehr häufig LDAs, allerdings mit gewissen Verbesserungen, z.B.

$$V_{\text{xc}}(\vec{r}) = \beta(n(\vec{r})) (n(\vec{r}))^{1/3}$$

mit empirisch bestimmten Funktionen $\beta(n(\vec{r}))$. Häufig wird $\beta(n(\vec{r}))$ so bestimmt, dass das numerisch exakt bekannte Ergebnis für die Grundzustandsenergie des homogenen Elektronengas reproduziert wird.

Erweiterungen umfassen auch die Auftrennung in lokale Dichten mit Spinabhängigkeiten

$$n(\vec{r}) \rightarrow n_{\sigma}(\vec{r}) .$$

Damit können auch statische Magnetisierung im Ferromagneten und Antiferromagneten erfasst werden. Man beachte aber, dass letztlich *nur* die Grundzustandsenergie mit diesen Zugängen erfasst wird.

8 Kollektiver Magnetismus

Nun wollen wir Isolatoren mit lokalisierten Spins betrachten, wie sie bei großen Wechselwirkungswerten U vorliegen. Das relevante Modell ist das Heisenberg-Modell

$$H_0 = \sum_{\langle i,j \rangle} \vec{S}_i \vec{S}_j \quad i, j \text{ auf einem Gitter} \quad (8.1)$$

wobei der lokale Spin allgemein jeden Wert $\{1/2, 1 \ 3/2, 2, \dots\}$ annehmen kann.

8.1 Spontane Symmetriebrechung

Wir betrachten

$$S_{\vec{q}}^\alpha = \sum_i e^{i\vec{q}\vec{r}_i} S_i^\alpha \quad \text{mit } \alpha = \{x, y, z\}. \quad (8.2)$$

Beispiele

- Im Fall $\vec{q} = \vec{0}$ liegt homogene Magnetisierung vor.
- Für $\vec{q} = (\pi, \pi)$ auf einem Quadratgitter liegt alternierende Magnetisierung vor.

8.1.1 Mit Magnetfeld

Betrachten wir ein System mit äußerem Magnetfeld h

$$H(h) = H_0 - h S_{\vec{q}}^z. \quad (8.3)$$

Die induzierte Magnetisierung beträgt

$$m_{\vec{q}}(h) = \frac{1}{NZ} \text{Sp} \left(e^{-\beta H} S_{-\vec{q}}^z \right) \quad (8.4)$$

mit der kanonischen Zustandssumme $Z = \text{Sp}(e^{-\beta H})$.

Spontane Symmetriebrechung liegt vor für (siehe Abbildung 8.1)

$$\lim_{h \rightarrow 0^+} \lim_{N \rightarrow \infty} m_{\vec{q}}(h, N, T) \neq 0. \quad (8.5)$$

Die Reihenfolge der Limiten ist wichtig. Für $T > 0$ und $N < \infty$ sind nämlich alle Funktionen von H analytisch, da H als endlichdimensionale Matrix betrachtet werden kann und e^x eine analytische Funktion ist und somit auch

$$\lim_{h \rightarrow 0^+} m_{\vec{q}}(h, N, T) = 0.$$

Nur das thermodynamische System, d.h. $N \rightarrow \infty$, kann wirklich Singularitäten zeigen.

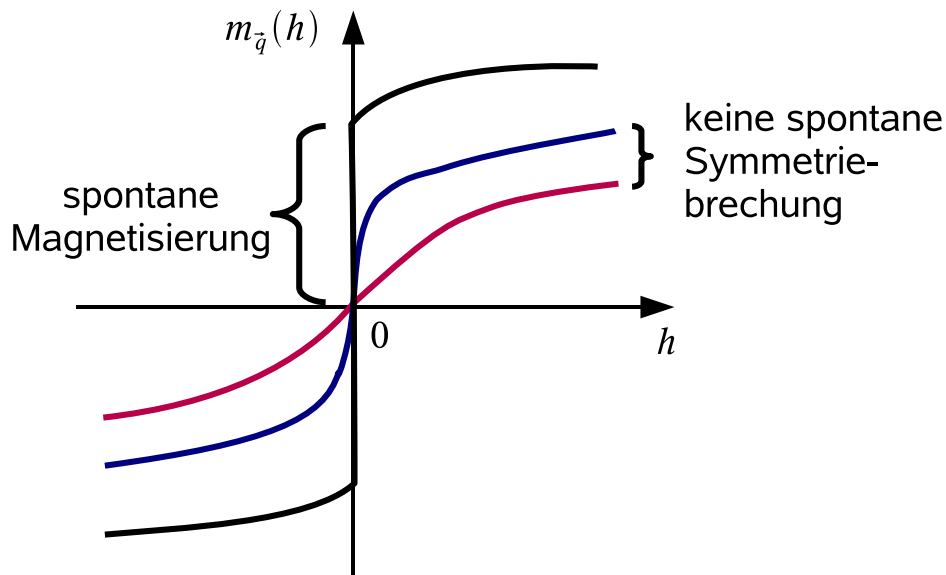


Abbildung 8.1: Abhängigkeit einer Magnetisierung vom äußeren so genannten Quellfeld ohne und mit spontaner Symmetriebrechung.

8.1.2 Ohne Magnetfeld

Ohne äußeres Magnetfeld kann man einen spontanen Symmetriebruch durch *Korrelationsfunktionen* charakterisieren

$$S^{\alpha\alpha}(\vec{q}) = \frac{1}{ZN} \text{Sp} \left(e^{-\beta H_0} S_{\vec{q}}^{\alpha} S_{-\vec{q}}^{\alpha} \right) . \quad (8.6)$$

Spontaner Symmetriebruch ist durch

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} S^{\alpha\alpha}(\vec{q}) \neq 0 \quad (8.7a)$$

charakterisiert oder äquivalent durch

$$\lim_{|\vec{r}_i - \vec{r}_j| \rightarrow \infty} \lim_{N \rightarrow \infty} e^{i\vec{q}\vec{r}_i} \langle \vec{S}_i \vec{S}_j \rangle \neq 0 . \quad (8.7b)$$

Obige Gleichung (8.7b) definiert „wahre“ langreichweitige Ordnung, während ein potenzartiger Abfall $\propto |\vec{r}_i - \vec{r}_j|^{-\gamma}$ häufig *quasi-langreichweitig* genannt wird. Relation (8.7b) bedeutet, dass die Ausrichtung eines einzelnen Spins zu einer Magnetisierung der ganzen Probe führt.

8.2 Mermin–Wagner–Theorem

Ein wichtiges Theorem, das so genannte *Mermin–Wagner–Theorem*, schließt die Existenz spontan gebrochener Symmetrie unter gewissen Bedingungen aus. Sei

$$H = \frac{1}{2} \sum_{i,j} J_{ij} \vec{S}_i \vec{S}_j - h S_{\vec{q}}^z \quad (8.8)$$

mit kurzreichweitiger Wechselwirkung, d.h.

$$\bar{J} = \frac{1}{2N} \sum_{i,j} J_{ij} |\vec{r}_i - \vec{r}_j|^2 < \infty . \quad (8.9)$$

Dann gibt es *keine* spontan gebrochene Symmetrie bei endlichen Temperaturen in einer und zwei Dimensionen $d = 1, 2$.

Man merke sich, dass in niedrigen Dimensionen Fluktuationen die Ordnung zerstören.

Beweis: Zum Beweis definiert man ein Skalarprodukt von Operatoren mittels

$$(A|B) = \frac{1}{Z} \sum_{n,m} \langle n|A^\dagger|m\rangle \langle m|B|n\rangle \left(\frac{e^{-\beta E_m} - e^{-\beta E_n}}{E_n - E_m} \right) . \quad (8.10)$$

Falls $E_n = E_m$ auftritt, ersetze man den Klammerterm durch $\beta e^{-\beta E_m}$, Z ist die Zustandssumme. Das entspricht nach l'Hôpital dem Grenzwert des Differenzenquotienten für $E_n \rightarrow E_m$. Für $B = A$ erkennt man leicht, dass $(A|A) > 0$ außer für $A = 0$ gilt. Grund ist die Positivität des Klammerausdrucks in (8.10). Wir haben also ein echtes Skalarprodukt vorliegen.

Aus $\tanh(x) < x$ für $x > 0$ folgt die rechte Ungleichung

$$0 < \frac{e^{-\beta E_m} - e^{-\beta E_n}}{E_n - E_m} \leq \frac{\beta}{2} \left(e^{-\beta E_m} + e^{-\beta E_n} \right) , \quad (8.11)$$

woraus

$$(A|A) \leq \frac{\beta}{2} \langle A^\dagger A + A A^\dagger \rangle \quad (8.12)$$

folgt. Die Cauchy–Schwartz Ungleichung für Skalarprodukte liefert die linke Ungleichung

$$|(A|B)|^2 \leq (A|A) (B|B) \leq \frac{\beta}{2} \langle A^\dagger A + A A^\dagger \rangle (B|B) . \quad (8.13)$$

Nehmen wir an, dass es einen Operator C^\dagger mit der Eigenschaft

$$B = [C^\dagger, H]$$

gibt. Dann gilt ¹

$$(A|B) = \langle [C^\dagger, A^\dagger] \rangle \quad \text{und} \quad (B|B) = \langle [C^\dagger, [H, C]] \rangle . \quad (8.14)$$

Zusammen folgt daraus

$$\left| \langle [C^\dagger, A^\dagger] \rangle \right|^2 \leq \frac{\beta}{2} \langle A^\dagger A + A A^\dagger \rangle \langle [C^\dagger, [H, C]] \rangle . \quad (8.15)$$

Konkret wählen wir

$$C = S_k^x \quad \text{und} \quad A = S_{-\vec{k}-\vec{q}}^y ,$$

¹Aus $B = [C^\dagger, H]$ folgt dann $B_{m,n} \langle m|B|n\rangle = (C^\dagger)_{m,n} (E_n - E_m)$ und somit

$$\Rightarrow (A|B) = \frac{1}{Z} \sum_{n,m} (A^\dagger)_{nm} \underbrace{C_{mn}^\dagger (e^{-\beta E_m} - e^{-\beta E_n})}_{-([C^\dagger, e^{-\beta H}]_{mn})} = -\frac{1}{Z} \text{Sp} (A^\dagger [C^\dagger, e^{-\beta H}]) = \langle [C^\dagger, A^\dagger] \rangle$$

woraus für inversionssymmetrische Gitter

$$\frac{1}{2} \langle A^\dagger A + A A^\dagger \rangle = \langle S_{\vec{k}+\vec{q}}^y S_{-\vec{k}-\vec{q}}^y \rangle = N S^{yy}(\vec{k} + \vec{q}) \quad (8.16a)$$

folgt. Auf der linken Seite von (8.15) finden wir

$$\langle [C^\dagger, A^\dagger] \rangle = \langle [S_{-\vec{k}}^x, S_{\vec{k}+\vec{q}}^y] \rangle = i \langle S_{\vec{q}}^z \rangle = i N m_{\vec{q}}. \quad (8.16b)$$

Definieren wir noch

$$F(\vec{k}) = \frac{1}{N} \langle [S_{-\vec{k}}^x, [H, S_{\vec{k}}^x]] \rangle, \quad (8.17)$$

die sogenannte *Doppelkommutatorfunktion*, dann lautet unsere Ungleichung

$$m_{\vec{q}}^2 \leq \beta S^{yy}(\vec{k} + \vec{q}) F(\vec{k}). \quad (8.18)$$

$F(\vec{k})$ kann mittels des Hamiltonoperators beschränkt werden

$$\begin{aligned} F(\vec{k}) &= h m_{\vec{q}} + \frac{i}{N} \sum_{i,j,l} e^{i\vec{k}(\vec{r}_i - \vec{r}_j)} J_{jl} \langle [S_i^x, (S_j^z S_l^y - S_j^y S_l^z)] \rangle \\ &= h m_{\vec{q}} + \frac{1}{N} \sum_{j,l} J_{jl} (\cos(\vec{k}(\vec{r}_j - \vec{r}_l)) - 1) \langle S_j^y S_l^y + S_j^z S_l^z \rangle \\ &\leq h m_{\vec{q}} + \frac{|\vec{k}|^2}{2N} \sum_{j,l} |J_{jl}| |\vec{r}_j - \vec{r}_l|^2 \left| \langle S_j^y S_l^y + S_j^z S_l^z \rangle \right|, \end{aligned}$$

wobei der cosinus durch eine Parabel abgeschätzt wurde. Mit $\left| \langle S_j^y S_l^y \rangle \right| \leq S^2$ und $\left| \langle S_j^z S_l^z \rangle \right| \leq S^2$ folgt

$$\Rightarrow \left| \langle S_j^y S_l^y + S_j^z S_l^z \rangle \right| \leq 2S^2,$$

woraus

$$F(\vec{k}) \leq h m_{\vec{q}} + 2S^2 \bar{J} k^2 \quad (8.19)$$

folgt. Kombinieren wir alles, erhalten wir

$$m_{\vec{q}}^2 \leq \beta S^{yy}(\vec{k} + \vec{q}) [h m_{\vec{q}} + 2S^2 \bar{J} k^2] \quad (8.20)$$

oder

$$S^{yy}(\vec{k} + \vec{q}) \geq \frac{k_B T m_{\vec{q}}^2}{h m_{\vec{q}} + 2S^2 \bar{J} k^2} \quad (8.21)$$

mit

$$\frac{1}{N} \sum_{\vec{k} \in \text{BZ}} S^{yy}(\vec{k} + \vec{q}) = \frac{1}{N} \sum_{\vec{k} \in \text{BZ}} S^{yy}(\vec{k}) = \frac{1}{N} \sum_i \langle (S_i^y)^2 \rangle \leq S^2. \quad (8.22)$$

Summiert man über alle \vec{k} in Gleichung (8.21) erhält man im thermodynamischen Limes

$$S^2 \geq \frac{k_B T m_{\vec{q}}^2}{(2\pi)^d} \int_0^{k_c} \frac{A_d k^{d-1} dk}{h m_{\vec{q}} + 2S^2 \bar{J} k^2}. \quad (8.23)$$

Dabei wurde die Summe in der Brillouinzone schon in ein Integral überführt und ein Abschneideparameter (cut-off) k_c eingeführt, der dem kleinsten Abstand zum Rand der Brillouinzone entspricht.

Damit sind gewisse Bereiche der Brillouinzone weggelassen worden, was aber im Anbetracht der Ungleichung kein Problem ist.

Weiterhin haben wir allgemeine Kugelkoordinaten verwendet und A_d ist die Kugeloberfläche einer d -dimensionalen Einheitskugel, z.B. $A_1 = 2$, $A_2 = \pi$, $A_3 = 4\pi$.

Nun werten wir aus

- In einer Dimension $d = 1$ ergibt sich

$$S^2 \geq \frac{k_B m_{\vec{q}}^2}{2\pi \sqrt{\bar{J} 2 S^2 h m_{\vec{q}}}} \arctan \left(k_c \sqrt{\frac{\bar{J} 2 S^2}{h m_{\vec{q}}}} \right). \quad (8.24a)$$

Für $h \rightarrow 0$ erhalten wir $\arctan \left(k_c \sqrt{\frac{\bar{J} 2 S^2}{h m_{\vec{q}}}} \right) \rightarrow \pi/2$ und somit

$$S^3 \geq \frac{1}{4\sqrt{2}} \frac{k_B m_{\vec{q}}^{3/2}}{\sqrt{h \bar{J}}}, \quad (8.24b)$$

was uns zu

$$\Rightarrow m_{\vec{q}} \leq \frac{S^2 2^{5/3}}{(k_B T)^{2/3}} \bar{J}^{1/3} h^{1/3} \quad (8.24c)$$

führt. Daraus folgt, dass für $h \rightarrow 0$ auch die Magnetisierung

$$m_{\vec{q}} \rightarrow 0$$

gegen Null gehen muss. Also liegt kein spontaner Symmetriebruch vor.

- Für $d = 2$ erhalten wir

$$S^2 \geq \frac{k_B T m_{\vec{q}}^2}{8\pi S^2 \bar{J}} \ln \left(1 + \frac{2\bar{J} S^2 k_c^2}{h m_{\vec{q}}} \right). \quad (8.25)$$

Auch hier gilt, dass die rechte Seite für $h \rightarrow 0$ gegen ∞ strebt, wenn nicht gleichzeitig $m_{\vec{q}} \rightarrow 0$ geht, was einen Widerspruch erzeugt. Also kann auch hier *keine* spontane Symmetriebrechung vorliegen.

Somit haben wir das Mermin–Wagner–Theorem bewiesen. Physikalisch anschaulich bedeutet es, dass thermische Fluktuationen eine spontan gebrochene kontinuierliche Symmetrie kaputt machen.

8.3 Goldstone–Theorem

Wir führen den dynamischen Strukturfaktor $S(\vec{q}, \omega)$ ein

$$S(\vec{q}, \omega) = \frac{1}{N} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega t} \sum_{i,j} e^{i\vec{q}(\vec{r}_i - \vec{r}_j)} \langle S_i^z(t) S_j^z(0) \rangle \quad (8.26a)$$

$$= \frac{2\pi}{NZ} \sum_{\alpha,\beta} e^{-E_{\alpha}/k_B T} \langle \alpha | S_{\vec{q}}^z | \beta \rangle \langle \beta | S_{-\vec{q}}^z | \alpha \rangle \delta(\omega + E_{\alpha} - E_{\beta}). \quad (8.26b)$$

Bei $t = 0$ spricht man von der gleichzeitigen Korrelation

$$S^{zz}(\vec{q}) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} S(\vec{q}, \omega) = \frac{1}{N} \langle S_{\vec{q}}^z S_{-\vec{q}}^z \rangle . \quad (8.27)$$

Tatsächlich gibt es eine einfache Verbindung zur Doppelkommutatorfunktion

$$F(\vec{q}) = \frac{1}{N} \langle [S_{-\vec{q}}^z, [\hat{H}, S_{\vec{q}}^z]] \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} \omega S(\vec{q}, \omega) . \quad (8.28)$$

Eine Abschätzung einer typischen Energieskala erhält man durch das erste Moment

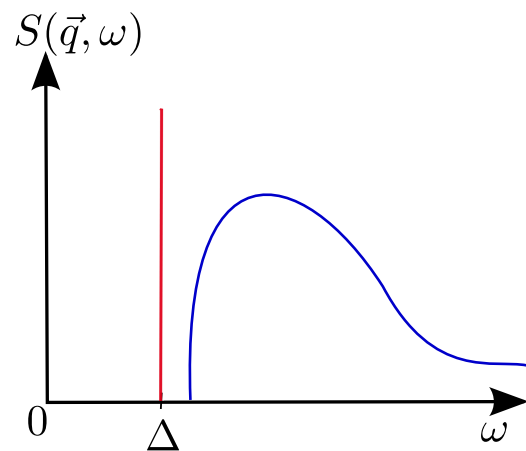
$$\bar{\omega}_{\vec{q}} = \frac{F(\vec{q})}{S(\vec{q})} . \quad (8.29)$$

Bei $T = 0$ gilt bei Existenz einer Energielücke Δ

$$S(\vec{q}, \omega) = 0 \quad \text{für } \omega < \Delta ,$$

also gilt

$$\Delta \leq \bar{\omega}_{\vec{q}}$$



Nun betrachten wir wieder

$$H = \frac{1}{2} \sum_{i,j} J_{ij} \vec{S}_i \vec{S}_j \quad (8.30)$$

mit

$$\bar{J} = \frac{1}{2N} \sum_{i,j} |J_{ij}| |\vec{r}_i - \vec{r}_j|^2 < \infty .$$

Das **Goldstone–Theorem** besagt nun, dass bei Existenz einer Divergenz in $S(\vec{q})$ an der Stelle $\vec{q} = \vec{q}_0$, d.h.

$$\lim_{\vec{q} \rightarrow \vec{q}_0} S^{zz}(\vec{q}) \Rightarrow \infty , \quad (8.31a)$$

die minimale Anregungsenergie verschwindet, also

$$\lim_{\vec{q} \rightarrow \vec{q}_0} E(\vec{q}) = 0 . \quad (8.31b)$$

Dies impliziert, dass es keine Energielücke an der Stelle \vec{q}_0 gibt. Zur Herleitung verwenden wir wie oben (8.19)

$$F(\vec{q}) \leq 2S^2 \bar{J} |\vec{q}|^2$$

ohne äußeres Feld und finden

$$\Delta \leq \bar{\omega}_{\vec{q}} \leq \frac{2S^2 \bar{J} q_0^2}{S^{zz}(\vec{q})}, \quad (8.32)$$

was obige Aussage beweist, denn für divergente Nenner geht die rechte Seite gegen Null.

Insbesondere gilt das **Korollar**: Liegt langreichweitige Ordnung bei \vec{q}_0 vor, d.h. $S(\vec{q}_0) \propto N$, gibt es lückenlose Anregungen.

Diese Anregungen sind die berühmten **Goldstonebosonen**. Ein bekanntes Beispiel stellen akustische Phononen dar, die offensichtlich die Translationsinvarianz spontan brechen. Ein weiteres wichtiges Beispiel sind Spinwellen und Magnonen, die wir im Folgenden besprechen wollen.

8.4 Anregungen im geordneten Magneten

Die Spinwellen oder Magnonen werden als Bosonen beschrieben. Im ersten Schritt wird der Spin *bosonisch* repräsentiert. Wir benutzen hier die so genannte *Holstein–Primakoff–Darstellung*, es gibt aber noch eine Vielzahl anderer Darstellungen. Konkret nutzen wir

$$S^+ = b^\dagger \sqrt{2S - \hat{n}_b} \quad (8.33a)$$

$$S^- = \sqrt{2S - \hat{n}_b} b \quad (8.33b)$$

$$S^z = -S + \hat{n}_b \quad (8.33c)$$

mit dem Teilchenzahloperator

$$\hat{n}_b = b^\dagger b. \quad (8.33d)$$

Nun sind die Spin–Kommutatorbeziehungen

$$[S^+, S^z] = -S^+ \quad \Leftrightarrow \quad [S^z, S^-] = -S^- \quad (8.34a)$$

und

$$[S^+, S^-] = 2S^z \quad (8.34b)$$

zu überprüfen.

$$[S^+, S^z] = \left[b^\dagger \sqrt{2S - \hat{n}_b}, -S + \hat{n}_b \right] \quad (8.35a)$$

$$= \overbrace{\left[b^\dagger, \hat{n}_b \right]}^{-b^\dagger} \sqrt{2S - \hat{n}_b} = -S^+$$

$$[S^+, S^-] = b^\dagger (2S - \hat{n}_b) b - \sqrt{2S - \hat{n}_b} \overbrace{bb^\dagger}^{1+\hat{n}_b} \sqrt{2S - \hat{n}_b} \quad (8.35b)$$

$$= n_b (2S + 1 - \hat{n}_b) - (2S - \hat{n}_b) (1 + \hat{n}_b)$$

$$= \hat{n}_b - 2S + \hat{n}_b = 2(-S + \hat{n}_b)$$

$$= 2S^z$$

Allerdings ist der Hilbertraum der Bosonen noch zu groß. Statt der $2S + 1$ Spinzustände umfasst er unendlich viele Zustände. Die Operatoren sind aber so konstruiert, dass sie *nicht* aus dem physikalischen Spin–Hilbertraum herausführen, wenn sie auf einen physikalischen Zustand angewendet werden. Dies folgt aus den erfüllten Vertauschungsrelationen.

8.4.1 Ferromagnet

Wir wollen nun ein ferromagnetisches System, charakterisiert durch eine negative Kopplung $-J$, betrachten

$$H = -J \sum_{\langle i,j \rangle} \vec{S}_i \vec{S}_j = -J \sum_{\langle i,j \rangle} \left(S_i^z S_j^z + \frac{1}{2} (S_i^+ S_j^+ + \text{h.c.}) \right). \quad (8.36)$$

Setzen wir nun die Definitionen der Holstein–Primakoff–Bosonen (8.33) ein

$$H = -J \sum_{\langle i,j \rangle} \left((S - \hat{n}_i)(S - \hat{n}_j) + \frac{1}{2} \left(b_j^\dagger \sqrt{(2S - \hat{n}_i)(2S - \hat{n}_j)} b_i + \text{h.c.} \right) \right) \quad (8.37a)$$

$$\begin{aligned} &= -JS^2 dN + 2dJS \sum_i \hat{n}_i - J \sum_{\langle i,j \rangle} \hat{n}_i \hat{n}_j \\ &\quad - JS \sum_{\langle i,j \rangle} \left(b_j^\dagger \sqrt{\left(1 - \frac{\hat{n}_j}{2S}\right) \left(1 - \frac{\hat{n}_i}{2S}\right)} b_i + \text{h.c.} \right). \end{aligned} \quad (8.37b)$$

Wir wollen nur die Einteilchendynamik betrachten und machen daher eine $1/S$ -Entwicklung. Eine solche Entwicklung entspricht einer Entwicklung um so genannte klassische Spins, die einfach Vektoren fester Länge sind. Klassische Vektoren sind nicht gequantelt und haben daher alle Einstellungen bezüglich einer gegebenen Achse. Das entspricht einem quantenmechanischen Spin mit $S \rightarrow \infty$, da es für diesen Grenzwert unendlich viele $(2S + 1)$ Einstellmöglichkeiten gibt.

Konkret nehmen wir nur den $\mathcal{O}(S^2)$ und den $\mathcal{O}(S)$ Term der Entwicklung mit

$$H = -JS^2 dN + 2dJS \sum_i n_i - JS \sum_{\langle i,j \rangle} \left(b_j^\dagger b_i + \text{h.c.} \right) + \mathcal{O}(1) \quad (8.38a)$$

$$H_{\text{app}} = -JS^2 dN + \sum_{\vec{k}} \omega_{\vec{k}} b_{\vec{k}}^\dagger b_{\vec{k}}. \quad (8.38b)$$

Die zugehörige Dispersion hat für hyperkubische Gitter folgende Gestalt

$$\omega_{\vec{k}} = 2dJS - 2JS \sum_{l=1}^d \cos(k_l a) = 2dJS (1 - \gamma_{\vec{k}}) \quad (8.39)$$

mit

$$\gamma_{\vec{k}} = \frac{1}{d} \sum_{l=1}^d \cos(k_l a),$$

wie auch in Abb. 8.2 skizziert ist.

Bemerkungen

- Es existiert *keine* Energielücke, wie wir vom Goldstone–Theorem erwarten würden.
- Wir erkennen so genannte „*nicht relativistische*“ Anregungen mit quadratischer Dispersion für kleine k .
- Das Ergebnis 8.39 ist sogar exakt in jeder Ordnung $\frac{1}{S}$, solange nur genau ein Spinflip, d.h. ein Boson, betrachtet wird.

Die Wurzeln in 8.37b sind dann 1, weil nach Vernichtung des einen Bosons ein Vakuum vorliegt und somit $n_i = 0 \forall i$ gilt. Wird das eine Boson nicht vernichtet, ergibt der gesamte Term sowieso 0.

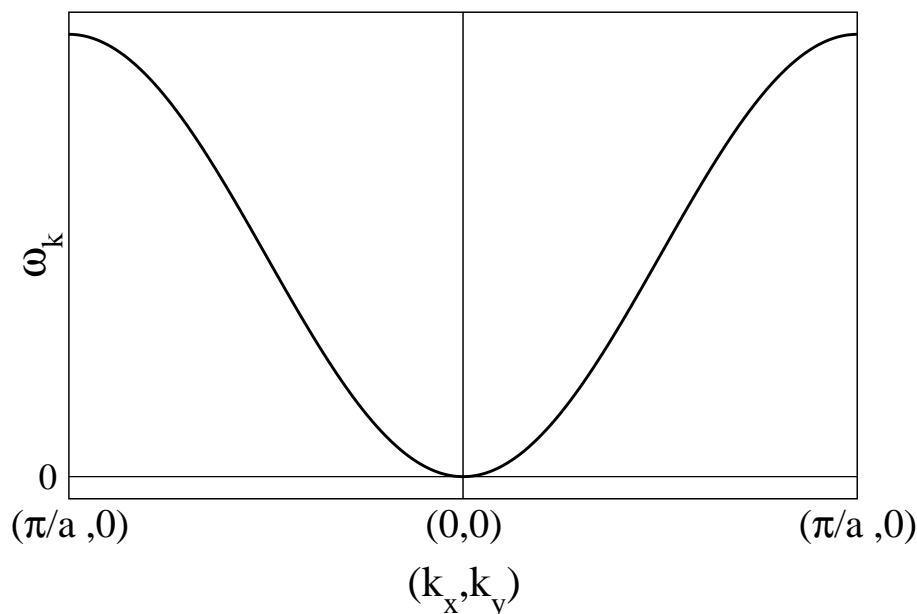


Abbildung 8.2: Skizze der ferromagnetischen Einteilchendisersion mit doppelter Nullstelle.

8.4.2 Antiferromagnet

Nun wenden wir uns einem Hamiltonoperator mit positiver Kopplung $+J$ zu

$$H = J \sum_{\langle i,j \rangle} \vec{S}_i \vec{S}_j = J \sum_{\langle i,j \rangle} \left(S_i^z S_j^z + \frac{1}{2} (S_i^+ S_j^- + \text{h.c.}) \right). \quad (8.40)$$

Klassisch bevorzugen benachbarte Spins eine antiparallele Ausrichtung. Auf hyperkubischen Gittern führt das zu einer von Platz zu Platz alternierenden Magnetisierung, um die herum wir entwickeln wollen.

Wegen der *alternierenden* Magnetisierung ist die Ersetzung durch bosonische Operatoren genau wie beim Ferromagneten (8.37) nicht zielführend. Um die Situation der des Ferromagneten anzugleichen, drehen wir an jedem *zweiten* Platz (siehe auch Abb. 8.3) um S^x um 180° . Dort gilt

$$S^z \rightarrow -S^z \quad (8.41a)$$

$$S^x \rightarrow S^x \quad (8.41b)$$

$$S^y \rightarrow -S^y \quad (8.41c)$$

$$S^+ \rightarrow S^- \quad \text{und} \quad S^- \rightarrow S^+ . \quad (8.41d)$$

Beachte, dass das so nur funktioniert, wenn das Gitter so in zwei Gitter A und B zerfällt, dass nur A-Spins mit B-Spins wechselwirken, aber nie zwei Spins aus dem gleichen Untergitter miteinander wechselwirken. Solche Gitter heißen „paar“ oder auch „bipartit“. Antiferromagnete auf anderen Gittern, z.B. Dreiecksgitter, heißen in der Physik „frustriert“, weil sie keine klassische Ordnung erlauben, die jeden Bond energetisch minimiert.

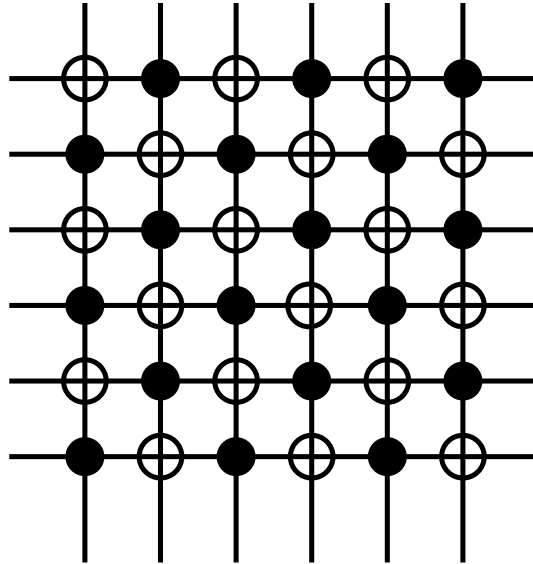


Abbildung 8.3: Illustration eines zweidimensionalen antiferromagnetischen Gitters mit A -Gitter (volle Kreise) und B -Gitter (leere Kreise).

Man erhält den Hamiltonoperator in folgender Gestalt

$$H = J \sum_{\langle i,j \rangle} \left(-S_i^z S_j^z + \frac{1}{2} (S_i^+ S_j^+ + \text{h.c.}) \right). \quad (8.42)$$

Führen wir nun die Ersetzung durch, erhalten wir

$$H = -JS^2 dN + 2dJS \sum_i \hat{n}_i - J \sum_{\langle i,j \rangle} \hat{n}_i \hat{n}_j \quad (8.43)$$

$$+ JS \sum_{\langle i,j \rangle} \left(b_j^\dagger \sqrt{\left(1 - \frac{\hat{n}_j}{2S}\right)} b_i^\dagger \sqrt{\left(1 - \frac{\hat{n}_i}{2S}\right)} + \text{h.c.} \right).$$

Entwickeln wir diesen Ausdruck, so erhalten wir

$$H = H_{\text{app}} + \mathcal{O}(1) \quad (8.44a)$$

mit

$$H_{\text{app}} = -JS^2 dN + 2dJS \sum_i \hat{n}_i + JS \sum_{\langle i,j \rangle} \left(b_j^\dagger b_i^\dagger + \text{h.c.} \right). \quad (8.44b)$$

Durch Fouriertransformation erhalten wir

$$H_{\text{app}} = +E_0 + 2dJS \sum_{\vec{k}} \left\{ b_{\vec{k}}^\dagger b_{\vec{k}} + \underbrace{\frac{1}{2} \frac{1}{d} \sum_{l=1}^d \cos(k_l a)}_{\gamma_{\vec{k}}} \left(b_{\vec{k}}^\dagger b_{-\vec{k}}^\dagger + \text{h.c.} \right) \right\}. \quad (8.44c)$$

Wir fahren mit einer Bogoliubov-Transformation

$$b_{\vec{k}} = \tilde{b}_{\vec{k}} \cosh \theta + \tilde{b}_{-\vec{k}}^\dagger \sinh \theta \quad (8.45)$$

fort. Dies eingesetzt erhalten wir

$$H = E_0 + 2dJS \sum_{\vec{k}} \left(A_{\vec{k}} \tilde{b}_{\vec{k}}^\dagger \tilde{b}_{\vec{k}} + \frac{B_{\vec{k}}}{2} \left(\tilde{b}_{\vec{k}}^\dagger \tilde{b}_{-\vec{k}}^\dagger + \text{h.c.} \right) \right) + \Delta E_0 \quad (8.46)$$

mit

$$\begin{aligned} A_{\vec{k}} &= \cosh^2 \theta + \sinh^2 \theta + 2\gamma_{\vec{k}} \cosh \theta \sinh \theta \\ &= \cosh(2\theta) + \gamma_{\vec{k}} \sinh(2\theta) \end{aligned} \quad (8.47a)$$

$$\begin{aligned} B_{\vec{k}} &= \gamma_{\vec{k}} (\cosh^2 \theta + \sinh^2 \theta) + 2 \cosh \theta \sinh \theta \\ &= \gamma_{\vec{k}} \cosh(2\theta) + \sinh(2\theta) \end{aligned} \quad (8.47b)$$

$$\Delta E_0 = dJS \sum_{\vec{k}} (A_{\vec{k}} - 1) . \quad (8.47c)$$

Ziel der Transformation war es, die nicht-diagonalen Terme zu eliminieren, d.h. $B_{\vec{k}} = 0$ zu erreichen. Das erfordert

$$\tanh(2\theta_{\vec{k}}) = -\gamma_{\vec{k}} . \quad (8.48a)$$

Weitere algebraische Umformungen² der hyperbolischen trigonometrischen Funktionen liefern

$$A_{\vec{k}} = \sqrt{1 - \gamma_{\vec{k}}^2} . \quad (8.48b)$$

Schließlich ergibt sich

$$\begin{aligned} H &= -2dJS^2 - dJS \sum_{\vec{k}} \left(1 - \sqrt{1 - \gamma_{\vec{k}}^2} \right) \\ &\quad + 2dJS \sum_{\vec{k}} \sqrt{1 - \gamma_{\vec{k}}^2} \tilde{b}_{\vec{k}}^\dagger \tilde{b}_{\vec{k}} . \end{aligned} \quad (8.49)$$

Um die Dispersion zu berechnen, entwickeln wir $\gamma_{\vec{k}}$

$$\gamma_{\vec{k}} \approx 1 - \frac{1}{2d} \sum_{l=1}^d k_l^2 + \mathcal{O}(k^4) = 1 - \frac{1}{2d} \vec{k}^2 \quad (8.50a)$$

$$\Rightarrow \gamma_{\vec{k}}^2 \approx 1 - \frac{1}{d} \vec{k}^2 + \mathcal{O}(k^4) \quad (8.50b)$$

$$\Rightarrow \sqrt{1 - \gamma_{\vec{k}}^2} \approx \frac{|k|}{\sqrt{d}} + \mathcal{O}(k^3) . \quad (8.50c)$$

Damit erhalten wir als Dispersion für kleine k

$$\omega_{\vec{k}} = 2dJS \sqrt{1 - \gamma_{\vec{k}}^2} \approx 2\sqrt{d}JS |k| = v_{\text{SW}} |k| \quad (8.51)$$

eine **lineare Dispersionsrelation** mit der Spinwellengeschwindigkeit $v_{\text{SW}} = 2\sqrt{d}JS$. Antiferromagnetische Magnonen ähneln also Phononen. Eine qualitative Skizze der Dispersion findet sich in Abb. 8.4

²

$$A_k = \cosh 2\theta \left(1 + \underbrace{\gamma_k \tanh 2\theta}_{-\gamma_k} \right) = \sqrt{1 - \gamma_k^2}$$

wegen $1 = \cosh 2\theta^2 - \sinh 2\theta^2$ folgt $\rightarrow \frac{1}{\cosh 2\theta^2} = 1 - \tanh 2\theta^2$

$$\cosh 2\theta = \frac{1}{\sqrt{1 - \tanh 2\theta^2}} = \frac{1}{\sqrt{1 - \gamma_k}}$$

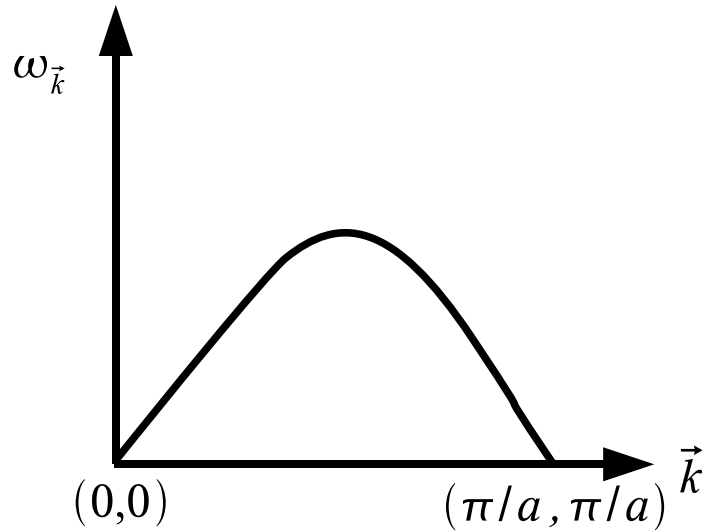


Abbildung 8.4: Schematische Darstellung einer zweidimensionalen antiferromagnetischen Dispersionskurve.

Die zur Berechnung des antiferromagnetischen Modell gewählte Näherung ist gut, wenn die Abweichung vom geordneten Néel-Zustand mit

$$m_{\vec{Q}} = S$$

möglichst klein ist. Dabei sei $\vec{Q} = (\pi/a, \pi/a, \dots, \pi/a)$ der Néelvektor in d Dimensionen.

Daher ist die Größe der Abweichung von $m_{\vec{Q}}$ zum Sättigungswert S ein wichtiges Kriterium

$$m_{\vec{Q}} = \langle S_a^z \rangle = S - \langle \hat{n}_b \rangle . \quad (8.52)$$

Die Erwartungswerte haben dabei die Bedeutung

- $\langle S_a^z \rangle$: an einem Platz
- $\langle \hat{n}_b \rangle$: an einem Platz des Gitters mit Spin \uparrow .

Wegen der Translationsinvarianz *nach* der Drehung auf einem Untergitter, gilt

$$\langle \hat{n}_b \rangle = \frac{1}{N} \sum_i b_i^\dagger b_i = \frac{1}{N} \sum_{\vec{k}} b_{\vec{k}}^\dagger b_{\vec{k}} \quad (8.53a)$$

$$= \frac{1}{N} \sum_{\vec{k}} \left\langle \left(\tilde{b}_{\vec{k}}^\dagger \cosh \theta + \tilde{b}_{-\vec{k}} \sinh \theta \right) \left(\tilde{b}_{\vec{k}} \cosh \theta + \tilde{b}_{-\vec{k}}^\dagger \sinh \theta \right) \right\rangle . \quad (8.53b)$$

Bei $T = 0$ erhalten wir

$$= \frac{1}{N} \sum_{\vec{k}} \sinh^2(\theta_{\vec{k}}) = \frac{1}{2N} \sum_{\vec{k}} (\cosh(2\theta_{\vec{k}}) - 1) . \quad (8.53c)$$

Drückt man noch den Cosinushyperbolicus durch den hyperbolischen Tangens und durch $\gamma_{\vec{k}}$ (nach Gleichung (8.48a) aus, erhält man

$$\langle \hat{n}_b \rangle = \frac{1}{2N} \sum_{\vec{k}} \left(\frac{1}{\sqrt{1 - \gamma_{\vec{k}}^2}} - 1 \right) \quad (8.53d)$$

$$= \frac{1}{2} \frac{1}{(2\pi)^d} \int_{\text{BZ}} d^d k \left(\frac{1}{\sqrt{1 - \gamma_{\vec{k}}^2}} - 1 \right) . \quad (8.53e)$$

1) In einer Dimension ($d = 1$) finden wir, dass

$$\langle \hat{n}_b \rangle \rightarrow \infty$$

gitl, wegen der $1/k$ -Divergenz im Integranden. Somit ist die geordnete Phase vollkommen instabil gegen Quantenfluktuationen. Qualitativ haben wir so etwas schon beim Debye-Waller-Faktor kennengelernt und auch das Mermin-Wagner-Theorem kann für $d = 1$ auf den $T = 0$ Fall erweitert werden.

In der Tat zeigt die exakte – sehr komplizierte – Lösung des eindimensionalen Problems keinerlei langreichweitige Ordnung, sondern quasi-langreichweitige Ordnung mit

$$\langle S_i^z S_j^z \rangle \propto \frac{(-1)^{|j-i|}}{|r_j - r_i|} .$$

2) In zwei Dimensionen $d = 2$ findet man für $\langle \hat{n}_b \rangle$ den Wert

$$\langle n_b \rangle \approx 0,19660 .$$

Für $S = 1/2$ bedeutet dies

$$m = 0,30340 ,$$

was etwa 2% vom exakten, numerisch bestimmten Wert abweicht. Es gibt keine exakte *analytische* Lösung des Heisenberg-Quantenantiferromagneten in zwei Dimensionen.

3) In drei Dimensionen $d = 3$ erhält man

$$\langle \hat{n}_b \rangle = 0,078 ,$$

was für $S = 1/2$ zu

$$m = 0,422$$

führt. Die energetisch tiefliegenden Moden machen nur einen kleinen Teil der Brillouinzone aus.

Bemerkung: Bei endlicher Temperatur tritt ein Faktor $\coth(\frac{\beta}{2}\omega_{\vec{k}})$ hinzu und die Magnetisierungskorrektur divergiert sogar in zwei Dimensionen. In drei Dimensionen bleibt sie jedoch endlich. Auch das entspricht qualitativ dem, was wir vom Debye-Waller-Faktor her kennen und vom Mermin-Wagner-Theorem erwarten.

Es ist ein Problem, den Übergang aus der langreichweitig geordneten Phase heraus zu beschreiben. Dieses Problem ist nicht leicht lösbar. Als Ausblick werden im Folgenden zwei *Ansätze* erwähnt.

8.4.3 Dyson–Maleev–Darstellung

Man kann die Komplexität der Holstein–Primakoff–Darstellung noch vereinfachen

$$S^+ = b^\dagger(2S - \hat{n}_b) \quad S^- = b \quad S^z = -S + \hat{n}_b \quad (8.54a)$$

oder

$$S^+ = b^\dagger \quad S^- = (2S - \hat{n}_b) b \quad S^z = -S + \hat{n}_b . \quad (8.54b)$$

Diese Umformungen erfüllen konjugiert zueinander die Drehimpulsvertauschungsrelationen. Allerdings sind die Operatoren nicht explizit hermitesch. Sie sind es *nur* in ihrer Wirkung auf den physikalischen Unterraum des viel größeren bosonischen Hilbertraumes.

Der ferromagnetische Hamiltonoperator lautet in der Dyson–Maleev–Darstellung

$$H_F = -J \sum_{\langle i,j \rangle} \left\{ (S - \hat{n}_i)(S - \hat{n}_j) + \frac{1}{2} \left(b_i^\dagger (2S - \hat{n}_i) b_j + b_j^\dagger (2S - \hat{n}_j) b_i \right) \right\} . \quad (8.55)$$

Beim Antiferromagneten benutzen wir auf einem Untergitter (8.54a) und auf dem anderen (8.54b) nach der Spindrehung auf einem Untergitter. Es ergibt sich

$$H_{AF} = -J \sum_{\langle i,j \rangle} \left\{ S_i^z S_j^z + \frac{1}{2} \left(S_i^+ S_j^+ + S_i^- S_j^- \right) \right\} \quad (8.56a)$$

$$= -J \sum_{\langle i,j \rangle} \left\{ (S - \hat{n}_i)(S - \hat{n}_j) + \frac{1}{2} \left(b_i^\dagger (2S - \hat{n}_i) b_j^\dagger + b_i (2S - \hat{n}_j) b_j \right) \right\} \quad (8.56b)$$

Vorteile der Dyson–Maleev–Darstellung

- Es treten nur lineare und quadratische Terme auf und keine Wurzelterme. Damit hat man im schlimmsten Fall Zweiteilchenwechselwirkungen zu berücksichtigen. Es muss keine $\frac{1}{S}$ -Entwicklung im Hamiltonoperator durchgeführt werden.
- Eine Molekularfeldbehandlung ist leicht möglich.

Nachteile

- Die Operatoren sind nicht explizit hermitesch, daher erhält man bei der Näherung möglicherweise unphysikalische Ergebnisse.

Sowohl die Holstein–Primakoff- als auch die Dyson–Maleev–Darstellung haben den Nachteil, dass sie explizit von der symmetriebrochenen Phase ausgehen. Damit eignen sich beide Darstellungen nicht oder nur sehr bedingt für die Beschreibung der ungeordneten Phase, wie sie oberhalb der Curie–Temperatur T_c bzw. der Néeltemperatur T_N vorliegt. Heuristisch kann man das durch die Einführung von Lagrange–Multiplikatoren, die $m = 0$ erzwingen, realisieren. (Takahashi, 1989)

Es gibt aber auch eine bosonische Darstellung, die dieses Problem nicht hat.

8.4.4 Schwingerbosonen

Wir definieren die Existenz zweier Bosonenarten pro Gitterplatz, beschrieben durch die Operatoren a^\dagger und b^\dagger . Anschließend formulieren wir die Transformation

$$S^+ = a^\dagger b \quad S^- = b^\dagger a \quad S^z = \frac{1}{2}(a^\dagger a - b^\dagger b) . \quad (8.57)$$

Um physikalisch sinnvolle Zustände zu erhalten, fordern wir weiterhin die Gültigkeit der Nebenbedingung (siehe auch Abbildung 8.5)

$$2S = a^\dagger a + b^\dagger b . \quad (8.58)$$

Tatsächlich erfüllt (8.57) die Drehimpulsvertauschungsrelationen und führt auch nicht aus dem phy-

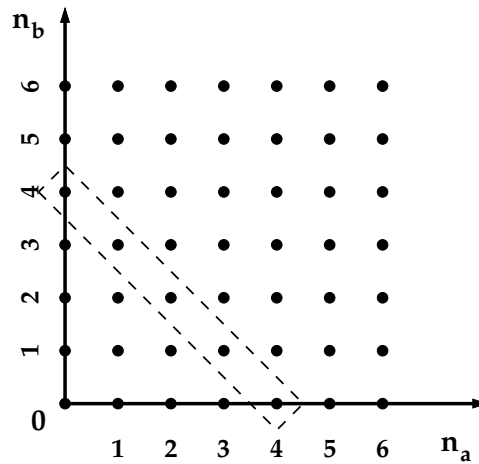


Abbildung 8.5: Veranschaulichung der Schwingerbosonen. Der markierte Teil entspricht $2S = 4$ und beschreibt daher einen $S = 2$ Unterraum, der genau 5 Zustände umfasst.

sikalischen Unterraum heraus. Das heißt, ein physikalischer Zustand wird durch die Anwendung der Spinoperatoren in bosonischer Darstellung (8.57) wieder auf einen physikalischen Zustand abgebildet.

Die Hamiltonoperatoren H_F und H_{AF} enthalten nur quartische Terme; bilineare Terme treten nicht auf

$$H_F = -J \sum_{\langle i,j \rangle} \left\{ \frac{1}{4} (a_i^\dagger a_i - b_i^\dagger b_i) (a_j^\dagger a_j - b_j^\dagger b_j) + \frac{1}{2} (a_i^\dagger b_i b_j^\dagger a_j + a_j^\dagger b_j b_i^\dagger a_i) \right\} \quad (8.59a)$$

$$H_{AF} = -J \sum_{\langle i,j \rangle} \left\{ \frac{1}{4} (a_i^\dagger a_i - b_i^\dagger b_i) (a_j^\dagger a_j - b_j^\dagger b_j) + \frac{1}{2} (a_i^\dagger b_i a_j^\dagger b_j + b_j^\dagger a_j b_i^\dagger a_i) \right\} . \quad (8.59b)$$

Diese können ebenfalls in Molekularfeldnäherung behandelt werden. Tatsächlich muss man dabei *nicht* die Symmetrie brechen, was einen klaren Vorteil darstellt.

Der Hauptnachteil besteht darin, dass wir pro Gitterplatz in der Molekularfeldnäherung *zwei* unabhängige Anregungen einführen, obwohl es in der geordneten Phase pro Gitterplatz nur *eine* geben sollte.

Hier wird die Wechselwirkung zwischen zwei Anregungen wieder essentiell, was aber über den Rahmen dieser Vorlesung hinausgeht.

9 Elektron–Phonon–Kopplung und Supraleitung

9.1 Fröhlichmodell

Bisher haben wir Elektronen und Phononen getrennt voneinander betrachtet. Dies geschah aufgrund der Born–Oppenheimer–Näherung (s. Abschnitt 5.4.1) mit dem Entwicklungskoeffizienten

$$\sqrt[4]{\frac{m}{M}} \ll 1 .$$

Nun wollen wir einen Schritt weitergehen. Dies werden wir der Übersichtlichkeit halber nicht in voller Allgemeinheit tun. Also wenden wir uns einem einfachen tight–binding Modell

$$H = \sum_j \varepsilon_j f_j^\dagger f_j \quad (9.1)$$

zu. Der Energieterm ε_j in Abhängigkeit der Kernpositionen u_j hat folgende Gestalt

$$\varepsilon_j(\{u\}) = \varepsilon_{\text{GG}} + \varepsilon' \sum_{\delta} (u_{j+\delta} - u_j) + \mathcal{O}(\Delta u^2) . \quad (9.2)$$

Der Index GG steht für **G**leichgewicht. Die Summe über δ läuft über nächste Nachbarn. Das Auftauchen von Differenztermen wie $u_{j+\delta} - u_j$ ist darin begründet, dass eine globale Verschiebung keinen Effekt haben darf, was durch die Differenzenbildung gesichert ist. Die Kernpositionen stellt man mithilfe von Phononenerzeugern und -vernichtern dar

$$u_j = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{q}} e^{i\vec{q}\vec{r}_j} \sqrt{\frac{\hbar}{2M\omega_q}} (b_{\vec{q}} + b_{-\vec{q}}^\dagger) . \quad (9.3)$$

Damit ergibt sich

$$H = \sum_j \varepsilon_{\text{GG}} f_j^\dagger f_j + H_{\text{e-ph}} = H_{\text{GG}} + H_{\text{e-ph}} . \quad (9.4)$$

Die Elektron–Phonon–Wechselwirkung $H_{\text{e-ph}}$ schreibt sich als

$$H_{\text{e-ph}} = \varepsilon' \sum_{j,\delta} \left(\frac{1}{\sqrt{N}} \right)^3 \sum_{\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{q}} \sqrt{\frac{\hbar}{2M\omega_q}} \left(e^{i\vec{q}(\vec{r}_j+\delta)} - e^{i\vec{q}\vec{r}_j} \right) (b_{\vec{q}} + b_{-\vec{q}}^\dagger) e^{-i\vec{k}_1\vec{r}_j} f_{\vec{k}_1}^\dagger e^{i\vec{k}_2\vec{r}_j} f_{\vec{k}_2} \quad (9.5)$$

Wie zu erwarten liefert die Summe über j die Impulserhaltung, die sich als Kronecker– δ der Wellenvektoren zeigt. Damit können wir schreiben

$$H_{\text{e-ph}} = \frac{\varepsilon'}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{q}} \sum_{\vec{\delta}} \delta_{\vec{q}+\vec{k}_2-\vec{k}_1, \vec{0}} \sqrt{\frac{\hbar}{2M\omega_q}} \left(e^{i\vec{q}\vec{\delta}} - 1 \right) (b_{\vec{q}} + b_{-\vec{q}}^\dagger) f_{\vec{k}_1}^\dagger f_{\vec{k}_2} \quad (9.6a)$$

$$= \sum_{\vec{k}, \vec{q}} M_{\vec{q}} (b_{\vec{q}} + b_{-\vec{q}}^\dagger) f_{\vec{k}+\vec{q}}^\dagger f_{\vec{k}} \quad (9.6b)$$

mit dem Kopplungsmatrixelement $M_{\vec{q}}$

$$M_{\vec{q}} = \frac{\varepsilon'}{\sqrt{N}} \sqrt{\frac{\hbar}{2M\omega_{\vec{q}}}} \sum_{\vec{\delta}} \left(e^{i\vec{q}\vec{\delta}} - 1 \right) \tag{9.6c}$$

$$= \frac{\varepsilon'}{\sqrt{N}} \sqrt{\frac{2\hbar}{M\omega_{\vec{q}}}} \sum_{i=1}^d (\cos(q_i a) - 1) . \tag{9.6d}$$

Die letzte Zeile gilt auf so genannten hyperkubischen Gittern in d Dimensionen und nutzt die Inversionssymmetrie aus, so dass keine Sinusterme auftauchen.

Der Term (9.6b) repräsentiert die Elektron-Phonon-Kopplung in führender Ordnung. Man nennt den entsprechenden Hamiltonoperator zusammen mit den Elektronen- und Phononenanteilen häufig *Fröhlichmodell*.

Grafisch können die von H_{e-ph} repräsentierten Prozesse wie in Abb. 9.1 dargestellt werden. Man

(a) Absorption

(b) Emission

Abbildung 9.1: Diagrammatische Darstellung der Wechselwirkungsprozesse erster Ordnung zwischen Phononen und Elektronen.

beachte, dass die Impulserhaltung im Kristall immer nur modulo eines reziproken Gittervektors gilt. Man spricht auch von *Kristallimpulserhaltung*.

Erweitern wir unsere Überlegungen um Spinfreiheitsgrade, erhalten wir

$H = \sum_{\vec{k},\sigma} \varepsilon_{\vec{k}} f_{\vec{k},\sigma}^\dagger f_{\vec{k},\sigma}$	Elektronen	
$+ \sum_{\vec{k},\vec{q}} M_{\vec{q}} \left(b_{\vec{q}} + b_{-\vec{q}}^\dagger \right) f_{\vec{k}+\vec{q},\sigma}^\dagger f_{\vec{k},\sigma}$	Kopplung	(9.7)
$+ \sum_{\vec{q}} \omega_{\vec{q}} b_{\vec{q}}^\dagger b_{\vec{q}}$	Phononen	
$+ \text{Konstanten}$		

Dieser Hamiltonoperator enthält keine Terme, die den Spin verändern. Das liegt daran, dass Gitterschwingungen keine solchen Spinflips hervorrufen.

9.2 Mikroskopische Basis der Supraleitung

Nun widmen wir uns der Frage, inwieweit die Phononen eine attraktive Wechselwirkung der Elektronen vermitteln können. Grafisch wird der Prozess in Abb. 9.2 dargestellt.

\Leftrightarrow

Abbildung 9.2: Streuprozess zweier Elektronen über ein Phonon (links) und die resultierende Elektron–Elektron–Wechselwirkung (rechts).

Durch einen Basiswechsel - vermittelt durch eine unitäre Transformation U - eliminiert man die linearen Phononenanteile im Hamiltonoperator. Man bedenke, dass

$$U = e^S$$

genau dann unitär ist, wenn $S^\dagger = -S$ gilt, d.h. S ist antihermitesch

$$U^\dagger U = e^{S^\dagger} e^S = e^{-S} e^S = \mathbb{1} .$$

9.2.1 Einschrittverfahren nach Fröhlich

In diesem Abschnitt wollen wir - wie oben angesprochen - den linearen Elektron–Phononen–Kopplungsterm eliminieren und effektive Terme zweiter Ordnung systematisch ableiten

$$H^F = e^S H e^{-S} = H + [S, H] + \frac{1}{2} [S, [S, H]] + \dots . \quad (9.8)$$

Wir wählen folgenden explizit antihermiteschen Ansatz für S

$$S = \sum_{\vec{k}, \vec{q}, \sigma} \left(A_{\vec{k}, \vec{q}} b_{-\vec{q}}^\dagger f_{\vec{k}+\vec{q}, \sigma}^\dagger f_{\vec{k}, \sigma} - A_{\vec{k}, \vec{q}}^* b_{-\vec{q}} f_{\vec{k}, \sigma}^\dagger f_{\vec{k}+\vec{q}, \sigma} \right) . \quad (9.9)$$

Den zweiten Term der Summe können wir durch die Transformation $\vec{k} \rightarrow \vec{k} - \vec{q}$ und anschließend $\vec{q} \rightarrow -\vec{q}$ als

$$A_{\vec{k}+\vec{q}, -\vec{q}}^* b_{\vec{q}} f_{\vec{k}+\vec{q}, \sigma}^\dagger f_{\vec{k}, \sigma}$$

schreiben. Weiterhin benennen wir den diagonalen Teil des Hamiltonoperators, der jeweils *nur* von Elektronen oder Phononen abhängt, mit H_D

$$H_D = H_e + H_{\text{ph}} . \quad (9.10)$$

Dabei ist

$$H_e = \sum_{\vec{k}, \sigma} \varepsilon_{\vec{k}} f_{\vec{k}, \sigma}^\dagger f_{\vec{k}, \sigma} \quad H_{\text{ph}} = \sum_{\vec{q}} \omega_{\vec{q}} b_{\vec{q}}^\dagger b_{\vec{q}} . \quad (9.11)$$

Nun stellen wir an unsere Transformation die Forderung, dass

$$-H_{\text{e-ph}} = [S, H_D] , \quad (9.12)$$

da sich so die linearen Beiträge $H_{\text{e-ph}}$ und $[S, H_D]$ in (9.8) wegheben. Man rufe sich noch die Kommutatorbeziehungen der fermionischen/bosonischen Operatoren in Erinnerung

$$\left[b^\dagger, b^\dagger b \right] = -b^\dagger \qquad \left[b, b^\dagger b \right] = b \qquad (9.13a)$$

$$\left[f^\dagger, f^\dagger f \right] = -f^\dagger \qquad \left[f, f^\dagger f \right] = f \ . \qquad (9.13b)$$

Berechnen wir nun den Kommutator aus (9.12)

$$\begin{aligned} [S, H_D] = \sum_{\vec{k}, \vec{q}} \left\{ A_{\vec{k}, \vec{q}} \left(-\omega_{-\vec{q}} - \varepsilon_{\vec{k}+\vec{q}} + \varepsilon_{\vec{k}} \right) b_{-\vec{q}}^\dagger f_{\vec{k}+\vec{q}, \sigma}^\dagger f_{\vec{k}, \sigma} \right. \\ \left. - A_{\vec{k}+\vec{q}, -\vec{q}}^* \left(\omega_{\vec{q}} - \varepsilon_{\vec{k}+\vec{q}} + \varepsilon_{\vec{k}} \right) b_{\vec{q}} f_{\vec{k}+\vec{q}, \sigma}^\dagger f_{\vec{k}, \sigma} \right\} \ . \end{aligned} \qquad (9.14)$$

Um unsere Forderung zu erfüllen, muss also gelten

$$-M_{\vec{q}} = - \left(\omega_{\vec{q}} + \varepsilon_{\vec{k}+\vec{q}} - \varepsilon_{\vec{k}} \right) A_{\vec{k}, \vec{q}} \qquad (9.15a)$$

und analog

$$-M_{-\vec{q}}^* = \left(\varepsilon_{\vec{k}+\vec{q}} - \varepsilon_{\vec{k}} - \omega_{\vec{q}} \right) A_{\vec{k}+\vec{q}, -\vec{q}}^* \qquad (9.15b)$$

Für unsere Koeffizienten $A_{\vec{k}, \vec{q}}$ erhalten wir

$$A_{\vec{k}+\vec{q}, -\vec{q}} = \frac{M_{-\vec{q}}}{\omega_{\vec{q}} - \varepsilon_{\vec{k}+\vec{q}} + \varepsilon_{\vec{k}}} \qquad (9.16a)$$

$$A_{\vec{k}, \vec{q}} = \frac{M_{\vec{q}}}{\omega_{-\vec{q}} + \varepsilon_{\vec{k}+\vec{q}} - \varepsilon_{\vec{k}}} \ . \qquad (9.16b)$$

Um zu dieser Form zu kommen, haben wir ausgenutzt, dass $\omega_{\vec{q}} = \omega_{-\vec{q}}$ gilt und haben an einzelnen Stellen $\vec{q} \rightarrow -\vec{q}$ und $\vec{k} \rightarrow \vec{k} + \vec{q}$ substituiert.

Man beachte, dass auf Grund der Antihermizität von S und der Hermitizität von H^F die Gleichung (9.15b) keine andere Information als (9.15a) und (9.16b) nicht mehr als (9.16b) enthält. Um im weiteren Verlauf Schreibarbeit zu sparen, definieren wir

$$\alpha_{\vec{k}, \vec{q}} := \omega_{-\vec{q}} + \varepsilon_{\vec{k}+\vec{q}} - \varepsilon_{\vec{k}} \qquad (9.17a)$$

$$\beta_{\vec{k}, \vec{q}} := \varepsilon_{\vec{k}+\vec{q}} - \varepsilon_{\vec{k}} - \omega_{\vec{q}} \qquad (9.17b)$$

Bemerkungen

- Die Entwicklung bricht für $\alpha_{\vec{k}, \vec{q}} = 0$ oder $\beta_{\vec{k}, \vec{q}} = 0$ zusammen. Dies wird *Resonanzbedingung* genannt

$$\varepsilon_{\vec{k}+\vec{q}} - \varepsilon_{\vec{k}} = \pm \omega_{\vec{q}} \ .$$

Man beachte die Inversionssymmetrie $\omega_{\vec{q}} = \omega_{-\vec{q}}$ und $\varepsilon_{\vec{k}} = \varepsilon_{-\vec{k}}$.

- S ist stark singular, für $\omega > \Delta\varepsilon$ treten jedoch keine Probleme auf.

Nun widmen wir uns wieder unserem eigentlichen Ziel, der Ableitung der effektiven Wechselwirkung. Folgende Terme kompensieren sich zur Hälfte

$$[S, H_{e\text{-ph}}] + \frac{1}{2} [S, \underbrace{[S, H_D]}_{-H_{e\text{-ph}}}] = \frac{1}{2} [S, H_{e\text{-ph}}] . \quad (9.18)$$

Betrachten wir nun den verbliebenen Kommutator

$$\frac{1}{2} [S, H_{e\text{-ph}}] = \frac{1}{2} \sum_{\substack{\vec{k}, \vec{q} \\ \vec{k}', \vec{q}' \\ \sigma, \sigma'}} \left[\left(A_{\vec{k}', \vec{q}'} b_{-\vec{q}'}^\dagger - A_{\vec{k}', +\vec{q}', -\vec{q}'}^* b_{\vec{q}'} \right) f_{\vec{k}', +\vec{q}', \sigma'}^\dagger f_{\vec{k}', \sigma'} , \left(M_{\vec{q}} b_{-\vec{q}}^\dagger + M_{-\vec{q}}^* b_{\vec{q}} \right) f_{\vec{k} + \vec{q}, \sigma}^\dagger f_{\vec{k}, \sigma} \right] . \quad (9.19)$$

Wir haben es mit einem Problem der Art $[BF, B'F']$ zu tun, wobei B (F) bosonische (fermionische) Operatoren repräsentieren, die miteinander kommutieren $[B, F] = 0$. Hier hilft uns die Nebenüberlegung

$$[BF, B'F'] = [BF, B'] F' + B' [BF, F'] = \underbrace{[B, B'] FF'}_{T_1} + \underbrace{B'B [F, F']}_{T_2} . \quad (9.20)$$

Der Term T_2 in der letzten Gleichung enthält einen Term, der bilinear in Bosonenoperatoren und bilinear in den Fermionenoperatoren ist. Er beschreibt daher die Wechselwirkung eines Phonons mit einem Elektron, nicht die zweier Elektronen untereinander. Der Term T_1 hingegen ist quadrilinear in den fermionischen Erzeugern und Vernichtern und beschreibt daher die gewünschte Elektron–Elektron–Wechselwirkung.

Der Ausdruck T_1 erfordert, dass $\vec{q}' = -\vec{q}$ ist. Wir berechnen

$$T_1 = \frac{1}{2} \sum_{\substack{\vec{k}, \vec{k}', \vec{q} \\ \sigma, \sigma'}} \left(-A_{\vec{k}', -\vec{q}} M_{-\vec{q}}^* - A_{\vec{k}', -\vec{q}, \vec{q}}^* M_{\vec{q}} \right) f_{\vec{k}', -\vec{q}, \sigma'}^\dagger f_{\vec{k}', \sigma'} f_{\vec{k} + \vec{q}, \sigma}^\dagger f_{\vec{k}, \sigma} . \quad (9.21)$$

Der geklammerte Vorfaktor in der Summe sieht wie folgt aus

$$-A_{\vec{k}', -\vec{q}} M_{-\vec{q}}^* - A_{\vec{k}', -\vec{q}, \vec{q}}^* M_{\vec{q}} = - \left(\frac{|M_{-\vec{q}}|^2}{\omega_{\vec{q}} + \varepsilon_{\vec{k}', -\vec{q}} - \varepsilon_{\vec{k}'}} + \frac{|M_{\vec{q}}|^2}{\omega_{-\vec{q}} + \varepsilon_{\vec{k}'} - \varepsilon_{\vec{k}', -\vec{q}}} \right) . \quad (9.22)$$

Unter Ausnutzung der Inversionsymmetrie $M_{\vec{q}} = M_{-\vec{q}}$ und $\omega_{\vec{q}} = \omega_{-\vec{q}}$ definieren wir das Matrixelement der Wechselwirkung

$$V_{\vec{k}, \vec{k}', \vec{q}} = \frac{|M_{\vec{q}}|^2 \omega_{\vec{q}}}{\Delta \varepsilon^2 - \omega_{\vec{q}}^2} \quad (9.23)$$

mit $\Delta \varepsilon = \varepsilon_{\vec{k}'} - \varepsilon_{\vec{k}', -\vec{q}}$, was *nicht* von \vec{k} abhängt. Damit können wir die effektive Wechselwirkung als

$$\boxed{W^F = \sum_{\substack{\vec{k}, \vec{k}', \vec{q} \\ \sigma \sigma'}} V_{\vec{k}, \vec{k}', \vec{q}} f_{\vec{k} + \vec{q}, \sigma}^\dagger f_{\vec{k}', -\vec{q}, \sigma'}^\dagger f_{\vec{k}', \sigma'} f_{\vec{k}, \sigma} .} \quad (9.24)$$

schreiben.

Nach Cooper beschreibt dieser Term eine Anziehung. Geht man davon aus, dass zwei Teilchen nahe der Fermikante gestreut werden, ergibt sich nur eine kleine Energiedifferenz (siehe auch Abb. 9.3).

Dann ist das entsprechende Matrixelement negativ wegen $|\Delta\varepsilon| < \omega_{\vec{q}}$, was eine **Anziehung** impliziert (negatives Vorzeichen in (9.23)). Das bedeutet Paarbildung und letztlich Supraleitung nach Bardeen, Cooper und Schrieffer (BCS).

Allerdings führt W^F für größere Energiedifferenzen zu Abstoßung. Dies wird in den Rechnungen meist „von Hand“ abgeschnitten. Es bleibt aber unklar, warum die Anziehung außer bei sehr kleinen Energien gewinnen sollte. Außerdem ist die Entwicklung singulär und daher nicht sehr vertrauenswürdig, weil wir die Transformation doch perturbativ begründet haben.

Wir erwähnen hier nur, dass man die unitäre Transformation **kontinuierlich** wesentlich kontrollierter durchführen kann (Lenz/Wegner 1996 und Uhrig 2001), so dass keine Singularitäten auftreten. Es resultiert eine rein anziehende Wechselwirkung ohne Singularität.

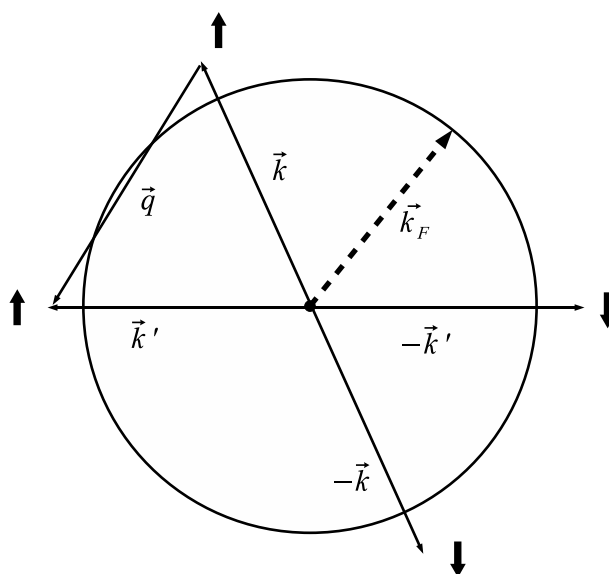


Abbildung 9.3: Illustration des relevanten BCS-Prozesses. Ein Elektronenpaar bei $(\vec{k}, -\vec{k})$ mit antiparallelem Spin wird nach $(\vec{k}', -\vec{k}')$ gestreut. Relevant sind die Prozesse in der Nähe der Fermioberfläche.

Ende