

Festkörpertheorie

A. Klümper

Bergische Universität Wuppertal

Inhaltsverzeichnis

Festkörpertheorie

A. Klümper	1
1 Struktur von Festkörpern	6
1.1 Periodische Strukturen	6
1.2 Das reziproke Gitter	8
1.3 Kristallsymmetrien	12
2 Bandelektren	22
2.1 Ein-Elektron Näherung und periodisches Gitterpotential	22
2.2 Geschwindigkeit und effektive Masse ($\vec{k}\vec{p}$ -Näherung)	26
2.3 Zeitumkehr und Inversion	27
2.4 Punktgruppensymmetrie	29
2.5 Wannier-Funktionen	31
2.6 Dynamik von Bandelektren	33
2.7 Zustandsdichte	39
2.8 Fermiflächen	41
2.9 Bandberechnung	43
3 Gitterschwingungen	51
3.1 Born-Oppenheimer-Näherung	51
3.2 Transformation auf Normalschwingungen	54
3.3 Allgemeine Eigenschaften der Dispersion	59
3.4 Phononenzustände, Zustandsdichte	60
3.5 Elektrodynamik optischer Phononen	62
3.6 Streuung an Gitterschwingungen	66
4 Supraleitung	71
4.1 Experimenteller Befund, historische Anfänge	71
4.2 Thermodynamik und Elektrodynamik	76
4.3 Ginzburg-Landau-Theorie (1950, phänomenologisch)	78
4.4 Mikroskopische Theorie der Supraleitung	84
5 Vielteilchentheorie	96
5.1 Zweite Quantisierung	96
5.2 Lineare-Antwort-Theorie	101
5.3 Kubo-Theorie, Leitfähigkeiten (in WS 12/13 übersprungen)	103
5.4 Green-Funktionen	105
5.5 Streuexperimente in Bornscher Näherung	114

6	Diagrammatische Störungsrechnung	118
6.1	Diagrammatische Störungsrechnung	118
6.2	Wicksches Theorem und Rechenregeln	119
6.3	Graphische Darstellung, Verbundene Graphen	122

Inhalt der theoretischen Festkörperphysik sind die *Struktur* und die *elementaren Anregungen* sowie diejenigen Eigenschaften fester Körper, die sich damit verstehen lassen. Diese Vorlesung wird die Betonung auf die *theoretischen Konzepte* legen, die eine Beschreibung von Festkörpern gestatten.

Es ist klar, daß Festkörper ebenso wie Atome und Moleküle nur im Rahmen einer *Quantentheorie* verstanden werden können. Insbesondere garantieren erst Quanteneffekte die *Stabilität der Materie*.

- endliche Grundzustandsenergie E_0 ,
- thermodynamische Stabilität $E_0 \simeq N$, nur wenn schwere Teilchen mit leichten Fermionen wechselwirken (Dyson, Lieb, Thirring)

Ferner erklärt die Quantentheorie die (chemische) Bindung.

Hin und wieder können manche Eigenschaften kondensierter Materie auch mit klassischer Mechanik und Statistik behandelt werden. Über die Legitimität solcher Zugänge wird man sich im einzelnen Gedanken machen müssen.

Zunächst befindet man sich in der Festkörperphysik wie in der Atomphysik, aber anders als in der Kernphysik, in der glücklichen Lage, den *Hamiltonoperator*, der die *Dynamik* und *Statistik* beschreibt, genau zu kennen. Jeder Festkörper besteht aus Elektronen der Masse m und der Ladung $-e$ sowie aus Kernen der Massen M_k und der Ladungen $Z_k e$. Die Wechselwirkung zwischen den einzelnen Teilchen ist rein *elektromagnetisch*. Der überwiegende Teil dieser Wechselwirkung ist die Coulomb-Wechselwirkung

$$H = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + \sum_k \frac{P_k^2}{2M_k} + e^2 \sum_{i < j} \frac{1}{|r_i - r_j|} + e^2 \sum_{k < l} \frac{Z_k Z_l}{|R_k - R_l|} - e^2 \sum_{i,k} \frac{Z_k}{|r_i - R_k|} \quad (0.1)$$

Andere Anteile (relativistischen Ursprungs) können gelegentlich für gewisse Details von Bedeutung sein [Spin-Bahn-Wechselwirkung, bei schweren Kernen Massenformel].

Die einzigen nichttrivialen Parameter, die sich durch eine Skalentransformation nicht beseitigen lassen, sind die Kernladungszahlen Z_k und die Massenverhältnisse m/M_k . Tatsächlich hängen die Massen M_k , von einer meist kleinen Isotopiebreite abgesehen, nur von Z_k ab. Es ist faszinierend, daß so wenige Parameter das ganze Spektrum der Erscheinungsformen von Festkörpern überstreichen. Der Einfluß der Z_k ist wie bei den Atomen bizarr. Aus den gleichen Gründen (Schaleneffekte) hängt nicht nur die Chemie, sondern auch die FK-Physik empfindlich von Z_k ab.

Aufbau der Vorlesung:

Kapitel I wendet sich dem ersten Problem, nämlich der *Kristallisation*, zu. Sicherlich setzt die Kristallbildung eine Lokalisierung der Kerne voraus, was für kleine Massenverhältnisse m/M_k gesichert scheint. Für $m \simeq M_k$ würde kondensierte Materie sehr wahrscheinlich keine feste räumliche Struktur annehmen. Eine *einheitliche Begründung* der Tendenz zur Kristallbildung ist *nicht bekannt*. Sie erfordert die Lösung der Schrödingergleichung für $\sim 10^{23}$ wechselwirkende Teilchen, aus denen typischerweise makroskopische Objekte aufgebaut sind. Dies ist ein äußerst schwieriges Problem. Für “kleine” Systeme ($\sim 10^3$ Teilchen) sind Computersimulationen möglich (Molekulardynamik, ...).

Es gehen jedoch nicht alle Substanzen bei tiefen Temperaturen in einen kristallinen Zustand über. Ausnahmen sind

- He (Nullpunktschwankungen)
- Gläser (eingefrorene Unordnung)
- Quasikristalle

Kapitel II Bandelektronen

Kapitel III Gitterschwingungen

Kapitel IV Supraleitung

Kapitel V Dielektrische Formulierung des Elektronengases

Anhang Vielteilchentheorie (2. Quantisierung, Greensche Funktionen)

Literatur

N. W. Ashcroft, N. D. Mermin: Solid State Physics (1976)

C. Kittel: Einführung in die Festkörperphysik (1968)

W. Harrison: Solid State Theory (1970)

J. M. Ziman: Prinzipien der Festkörpertheorie (1975)

C. Kittel: Quantentheorie der Festkörper (1964)

G. Czyczoll: Theoretische Festkörperphysik 1+2 (2015)

1 Struktur von Festkörpern

1.1 Periodische Strukturen

Aus den in der Einleitung genannten Gründen wollen wir uns nicht mit der eigentlichen Frage der Kristallbildung beschäftigen. Vielmehr wenden wir uns den geometrischen Eigenschaften des idealen Kristalls zu. Wir führen einige Begriffe ein:

Bravais-Gitter: bezeichnet das Periodizitätsgitter R an dessen Punkten Kopien von elementaren Bausteinen (bestehend aus Atomen, Molekülen, ...) angehängt sind. R ist die Menge aller Translationsvektoren, unter denen ein betrachteter Kristall invariant ist. Dabei hat die Menge R folgende Eigenschaft ((a) und (b) sind äquivalent):

- (a) R ist eine (unendliche) Menge von diskreten Punkten, wobei Anordnungen und Orientierungen der Punkte gleich erscheinen, gleichgültig von welchem Punkt aus betrachtet.
- (b) R enthält genau die Punkte

$$\vec{R} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3, \quad n_1, n_2, n_3 \in \mathbf{Z} \quad (1.1)$$

und $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$, sind linear unabhängige Vektoren.

Die Vektoren $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ wie in (b) sind nicht eindeutig bestimmt. Jeder Satz $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$, der das Bravais-Gitter nach (b) *erzeugt* oder *aufspannt*, konstituiert sogenannte **primitive Vektoren** (Translationen).

Bemerkung:

- die Menge aller Translationen, unter denen ein Kristall invariant ist, bildet eine Vektorgruppe, die Translationsgruppe des Kristalls,
- sind $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ primitiv, so sind

$$\vec{a}'_i = \sum_j m_{ij} \vec{a}_j, \quad (1.2)$$

primitiv genau dann, wenn $m_{ij} \in \mathbf{Z}$ und $\det(m_{ij}) = \pm 1$.

[“ \Rightarrow ”: aus “primitiv” folgt: m^{-1} ganzzahlig, sodann sind $\det(m)$ und $\det(m^{-1})$ ganzzahlig, es folgt $\det(m) = \pm 1$.

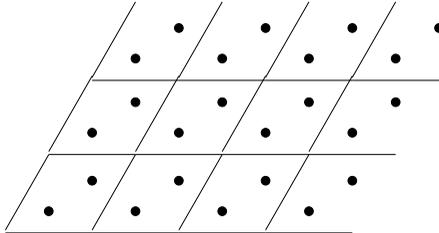
“ \Leftarrow ”: benutze zur Berechnung von m^{-1} die Cramersche Regel: mit $\det(m) = \pm 1$ folgt m^{-1} ist ganzzahlig.]

Das von den primitiven Gittervektoren aufgespannte Parallelepipid heißt **Elementarzelle** des Gitters. Ebenso wie primitive Gittervektoren nicht eindeutig bestimmt sind, so ist eine Elementarzelle nicht eindeutig. Das Volumen einer jeden Elementarzelle ist jedoch eindeutig gegeben durch

$$V = |\det(\vec{a}_1 \vec{a}_2 \vec{a}_3)|. \quad (1.3)$$

wobei a_i der Spaltenvektor zu \vec{a}_i bzgl. eines kartesischen Koordinatensystems ist.

Beispiel: Liegt mit dem Bienenwabengitter ein Bravaisgitter vor? Phys. Beispiel: Graphen.



Nein, aber ein Bravaisgitter mit zweiatomiger Basis!

Wir wollen nun den Begriff der **Elementarzelle** weiterfassen und auch allgemeinere Geometrien als Parallelepipede zulassen. Einzige Bedingung ist: durch wiederholte Anwendungen von Gittertranslationen muß der gesamte Raum überlappungsfrei ausgefüllt werden.

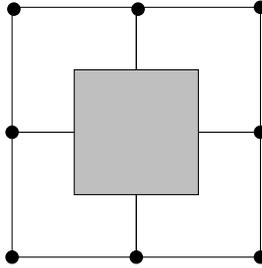
Es gibt eine ausgezeichnete Form der Elementarzelle (unabhängig von Basisvektoren), die

Wigner-Seitz-Zelle

Als Mittelpunkt wählen wir einen Gitterpunkt (des Bravaisgitters). Zur Zelle gehören alle Punkte, die näher an dem Mittelpunkt liegen als an irgendeinem anderen. Offenbar kann die Zelle dadurch konstruiert werden, daß zur Verbindungslinie des Mittelpunktes zu jedem anderen Punkt die mittelsenkrechte Ebene konstruiert wird. Diese paarweise parallelen Ebenen schneiden die Wigner-Seitz-Zelle aus. Offenbar spielen nur die näheren Nachbarn bei dieser Konstruktion eine Rolle. In zwei Dimensionen erfolgt die Abgrenzung durch bis zu 3 Geradenpaare (s. Hexagonalgitter), in drei Dimensionen von bis zu 7 Ebenenpaaren.

Vorteile der Wigner-Seitz-Zelle: zeigt maximale Gittersymmetrie.

Beispiel: Quadratgitter, Hexagonalgitter



Weitere Einheitszellen: **nichtprimitive Einheitszelle**, sog. **konventionelle Einheitszelle**; Ausfüllen des Raumes durch Anhängen an Untergruppe des Bravais-Gitters. Das Volumen einer solchen Zelle ist ein Vielfaches des Elementarvolumens.

Koordinationszahl = Anzahl der nächsten Nachbarn eines Bravais-Gitters zu vorgegebenem Punkt.

1.2 Das reziproke Gitter

Zu einem vorgegebenen Bravais-Gitter R wollen wir das sog. reziproke Gitter R^* definieren. Verschiedene Anwendungen führen zu diesem Begriff, so z.B.

- Fouriertransformation von gitterperiodischen Funktionen
- Studium der “Überreste der Impulserhaltung” im diskreten Gitter (keine kontinuierliche Translationsinvarianz!)
- Beugung (Röntgen- etc.) an Kristallen

Definition: das zu R reziproke Gitter R^* besteht aus genau den Vektoren \vec{G} , für die

$$e^{i\vec{G}\vec{R}} = 1, \quad \text{mit } \vec{R} \text{ beliebig } \in \text{Bravais-Gitter } R \quad (1.4)$$

Äquivalent hierzu ist die Forderung

$$\vec{G}\vec{a}_i = 2\pi p_i, \quad p_i \in \mathbf{Z} \quad (1.5)$$

wobei $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ eine primitive Basis ist von R .

Die letzte Beziehung ist äquivalent zu

$$\vec{G} = \sum_i p_i \vec{b}_i, \quad (1.6)$$

mit Vektoren

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{V} \vec{a}_2 \times \vec{a}_3, \quad (1.7)$$

und zyklisches Durchpermutieren für \vec{b}_2, \vec{b}_3 . Beachte

$$\vec{a}_i \vec{b}_j = 2\pi \delta_{ij}. \quad (1.8)$$

Bemerkung: Offenbar ist das reziproke Gitter selbst ein Bravais-Gitter. Das reziproke des reziproken Gitters ist natürlich das Ausgangsgitter: $R^{**} = R$. Sind die Winkel zwischen den \vec{a}_i gleich 90° (orthorhombisch, tetragonal, kubisch), d.h. $\vec{a}_i = a_i \vec{e}_i$ dann gilt $\vec{b}_i = \frac{2\pi}{a_i} \vec{e}_i$.

$$(1.9)$$

Anwendungen

1) **Fouriertransformation** ortsabhängiger physikalischer Größen $f(\vec{r})$:

$$f(\vec{r}) = f(\vec{r} + \vec{R}), \quad \text{gitterperiodisch.} \quad (1.9)$$

Fourierdarstellung:

$$f(\vec{r}) = \sum_{\vec{G} \in R^*} f_{\vec{G}} e^{i\vec{G}\vec{r}} \quad (1.10)$$

$$f_{\vec{G}} = \frac{1}{V} \int_V d^3r f(\vec{r}) e^{-i\vec{G}\vec{r}} \quad (1.11)$$

2) Impulserhaltung

Wir wenden uns nun Erhaltungsgrößen zu, die für elektronische Prozesse oder für Streuexperimente gültig sind. Natürlich wird für das Gesamtsystem, d.h. Elektron+Gitter bzw. Photon/Neutron+Gitter, der Gesamtimpuls erhalten sein. Wir interessieren uns hier jedoch für das Teilsystem Elektron bzw. das einfallende Photon/Neutron. Für ein derartiges Teilsystem ist die kontinuierliche Translationssymmetrie gebrochen. Allerdings liegt noch eine diskrete Translationssymmetrie vor. Wir fragen zunächst nach den möglichen Eigenzuständen ψ simultan zu allen Translationsoperatoren $T_{\vec{R}}$ ($\vec{R} \in \text{Gitter}$) und den Eigenwerten $c(\vec{R})$

$$(T_{\vec{R}}\psi)(\vec{r}) = \psi(\vec{r} - \vec{R}) = c(\vec{R}) \cdot \psi(\vec{r}) \quad (1.12)$$

Da R eine additive Gruppe ist, muß $c(\vec{R}_1 + \vec{R}_2) = c(\vec{R}_1) \cdot c(\vec{R}_2)$ und damit $c(\vec{R}) = e^{-i\vec{k}\vec{R}}$ für einen geeigneten Vektor \vec{k} sein (reell, da $T_{\vec{R}}$ unitär), s. Übungen.

Beachte: da nur diskrete Translationen erlaubt sind, ist der Wellenvektor \vec{k} nur modulo Vektoren des reziproken Gitters bestimmt. M.a.W.: Impulserhaltung im Gitter gilt i.a. nur bis auf additive Beiträge $\hbar\vec{G}$, wobei \vec{G} ein reziproker Gittervektor ist, der sog. Gitterimpuls.

3) Röntgen-, Neutronen-Beugung

Zur Strukturanalyse wird ein Kristall mit Photonen oder Neutronen bestrahlt. Das einfallende Teilchen wird durch eine ebene Welle $e^{i\vec{k}\vec{r}}$ beschrieben. Nach der Wechselwirkung mit dem Kristall liegt ein Gemisch von ebenen Wellen der Form $e^{i\vec{k}'\vec{r}}$ vor, wobei

$$\vec{k}' = \vec{k} + \vec{G}, \quad (1.13)$$

gilt. Ob jeder derartige Reflex zu beobachten ist und mit welcher Intensität, läßt sich natürlich nur unter Berücksichtigung des konkreten Wechselwirkungs-Potentials entscheiden. (Für elastische Streuung wissen wir natürlich a priori schon $\vec{k}'^2 = \vec{k}^2$).

Die Übergangsrate von $|\vec{k}\rangle$ in $|\vec{k}'\rangle$ ist in 1. Bornscher Näherung proportional zum Quadrat des Matrixelementes

$$\langle \vec{k}' | U | \vec{k} \rangle = \int d^3r e^{-i\vec{k}'\vec{r}} U(r) e^{i\vec{k}\vec{r}} = \sum_{\vec{G}} u_{\vec{G}} \int d^3r e^{i(\vec{k} + \vec{G} - \vec{k}')\vec{r}} \quad (1.14)$$

$$= (2\pi)^3 \sum_{\vec{G}} u_{\vec{G}} \delta^3(\vec{k} + \vec{G} - \vec{k}') \quad (1.15)$$

Streuexperimente liefern folglich nicht nur Information über das Kristallgitter, sondern auch über die Dichteverteilung der Kerne ($u_{\vec{G}}$), d.h. über die Kristallstruktur.

Wir haben hier die Laue-Formulierung der Beugung am Kristall kennengelernt. Zum Verständnis der (äquivalenten) Bragg-Formulierung benötigen wir den Begriff der Netzebenen.

Netzebenen

Hierunter verstehen wir bei vorgegebenem (Bravais-) Gitter jede Ebene, die mindestens drei nichtkollineare Gitterpunkte enthält. Damit enthält jede solche Ebene schon unendlich viele Punkte.

Kurzcharakterisierung **Familie von Netzebenen**: Menge von parallelen, äquidistanten Netzebenen, die zusammen alle Punkte des Bravais-Gitters enthalten. Jede Netzebene gehört zu einer solchen (von ihr aufgespannten) Familie. Der Abstand der Netzebenen wird weiter unten mit d bezeichnet (und ist familienabhängig).

Korrespondenz von Netzebenen und reziproken Gittervektoren

(a) Für jede Netzebenenfamilie gibt es einen reziproken Gittervektor ($\in R^*$), der orthogonal zu den Ebenen steht; der kürzeste derartige Vektor \vec{K} hat Länge $|\vec{K}| = 2\pi/d$.

(b) Für jeden reziproken Gittervektor ($\in R^*$) gibt es eine Familie von zu ihm orthogonalen Netzebenen, wobei Längen- und Abstands-Beziehung wie unter (a) gelten.

Beweis:

(a) Sei \vec{K} ein Vektor orthogonal zu den Netzebenen mit Länge $|\vec{K}| = 2\pi/d$. Die Netzebene durch den Ursprung wird durch $\vec{K} \cdot \vec{r} = 0$ beschrieben, die anderen durch $\vec{K} \cdot \vec{r} = n \cdot 2\pi$, mit beliebigem ganzzahligem n , wobei alle

derartigen n auftauschen. Damit erfüllen alle Punkte von R die Gleichung $e^{i\vec{K}\cdot\vec{r}} = 1$, folglich ist $\vec{K} \in R^*$. Ferner: Es gibt keinen kürzeren reziproken Vektor \vec{Q} in Richtung von \vec{K} , da sonst die Punkte \vec{r} des Bravais-Gitters $\vec{Q}\cdot\vec{r} = n\cdot 2\pi$ mit ganzzahligem n erfüllen müssten, was aber diejenigen mit $\vec{K}\cdot\vec{r} = 1\cdot 2\pi$ nicht können.

(b) Sei $\vec{K} \in R^*$. Betrachte die Gleichung

$$e^{i\vec{K}\cdot\vec{R}} = 1 \text{ bzw. } \vec{K}\cdot\vec{R} = n\cdot 2\pi \quad (1.16)$$

wobei n ganzzahlig ist. Diese Gleichung wird von allen Punkten des Bravais-Gitters erfüllt. Folglich liegen die Punkte auf Ebenen orthogonal zu \vec{K} mit Abstand $d = 2\pi/|\vec{K}|$, sofern \vec{K} minimal gewählt ist.

Herleitung der **Bragg-Bedingung** für elastische Streuung am Gitter aus der Laue-Bedingung und Energieerhaltung

$$\vec{k}' = \vec{k} + \vec{G} \quad \Rightarrow \quad 2\vec{k}\vec{G} + \vec{G}^2 = 0 \quad (1.17)$$

$$k'^2 = k^2 \quad (1.18)$$

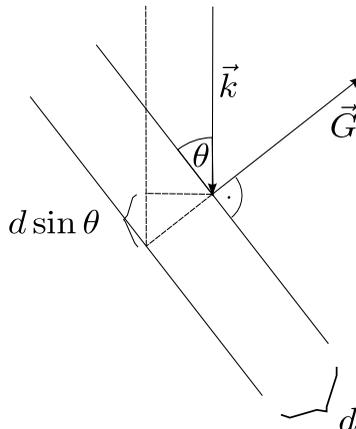
Ersetzen:

$$k = \frac{2\pi}{\lambda} \quad (1.19)$$

$$G = n \cdot \frac{2\pi}{d} \quad (1.20)$$

liefert (mit Winkel $\pi/2 + \theta$ zwischen \vec{k} und \vec{G})

$$-2k \sin \theta + G = 0 \quad \Leftrightarrow \quad 2d \sin \theta = n\lambda \quad (1.21)$$



Experimentell:

1. Laue Methode: Einkristall, nicht-monochromatische Welle
2. Rotierender Einkristall, monochromatische Strahlen

3. Pulvermethode nach Debye-Scherrer

Miller-Indizes einer Netzebenenfamilie sind die Koeffizienten (h, k, l) des kürzesten reziproken Gittervektors \vec{K} wie oben bzgl. einer primitiven Basis $\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3$ des reziproken Bravais-Gitters:

$$\vec{K} = h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3. \tag{1.22}$$

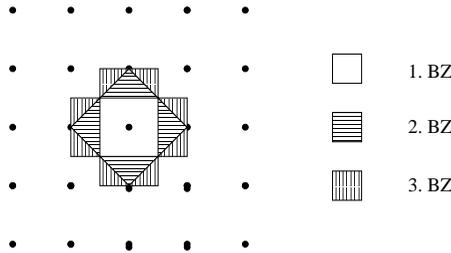
Beachte: Die Miller-Indizes hängen nicht nur von den Netzebenen, sondern auch der Wahl der primitiven Vektoren ab.

Wir definieren die **1. Brillouin-Zone** eines Kristalls als die Wigner-Seitz-Zelle zum *reziproken Gitter*. Genauer:

Punkte im reziproken Raum bezeichnen wir mit \vec{k} , Punkte \vec{k} und $\vec{k} + \vec{G}$ nennen wir äquivalent.

1. **BZ** Gesamtheit aller \vec{k} , die im Vergleich zu ihren äquivalenten Punkten den geringsten Abstand von $\vec{G} = 0$ haben
2. **BZ** Außerhalb der 1. BZ: Gesamtheit aller \vec{k} , die im Vergleich zu ihren äquivalenten Punkten den geringsten Abstand von $\vec{G} = 0$ haben
3. **BZ** Außerhalb der 1. und 2. BZ: Gesamtheit aller \vec{k} , die im Vergleich...
- .
- .
- (rekursiv weiter)

Beispiel:



Das Volumen der Brillouin-Zonen ist $(2\pi)^3/V$, denn:

$$(a_1 a_2 a_3)^T (b_1 b_2 b_3) = 2\pi \text{ Id} \quad \Rightarrow \quad \det(a_1 a_2 a_3) \cdot \det(b_1 b_2 b_3) = (2\pi)^3. \tag{1.23}$$

1.3 Kristallsymmetrien

Kondensierte Materie zeigt nicht nur das Bestreben, gitterperiodische Strukturen (Kristalle) anzunehmen, sondern auch die Tendenz zu weiteren Symmetrien, d.h. zu bestimmten Winkeln und Abständen der Gittervektoren. Aus verschiedenen Gründen ist es notwendig, alle möglichen Symmetrien von Kristallen zu kennen. Wir können uns dem Klassifikationsproblem hier nicht

zuwenden. In der kurzen Zeit sollen jedoch Begriffe wie Kristallsystem, Gittertyp und Kristallklasse erläutert werden.

Grundlegend ist die Betrachtung der **starren Operationen** (abstandstreue Abb.) die das Gitter in sich überführen: Translationen, Drehungen, Spiegelungen,... . Diese Operationen definieren die **Raumgruppe**, die Untergruppe, die einen ausgezeichneten Gitterpunkt festhält, ist die sog. **Punktgruppe**.

Wir überlegen uns zuerst, daß nur eingeschränkte Drehsymmetrien vorliegen, nämlich nur **2-, 3-, 4-, oder 6-zählige Drehachsen**:

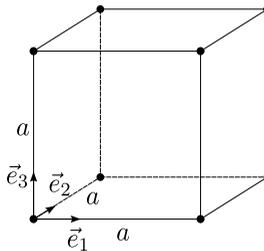
Die Spur einer Dreh-(Spiegelungs)-Matrix ist durch $2 \cos \phi \pm 1$ gegeben, wobei ϕ der Drehwinkel ist (in kartesischen Koordinaten leicht einzusehen). Die Spur ist eine affine Größe, d.h. unabhängig vom Koordinatensystem. Im K'system bzgl. einer primitiven Basis des Gitters hat die Drehung eine Matrix mit ganzzahligen Einträgen \rightarrow Spur ist ganzzahlig $\rightarrow 2 \cos \phi$ ganzzahlig, d.h. $2 \cos \phi = 2, 1, 0, -1, -2$ mit zugehörigem $\phi = 0, \pi/3, \pi/2, 2\pi/3, \pi$.

Einschub: Einfache Kristallstrukturen

Bevor wir uns systematischer mit Kristallsymmetrien befassen, wollen wir einige einfache, aber wichtige Strukturen behandeln, in die die meisten Festkörper kristallisieren.

a) **Kubisch-einfach** (simple cubic, sc, Bravais-Gitter, kaum verwirklicht)

primitive Vektoren $\vec{a}_i = a\vec{e}_i$
 Elementarvolumen $V = a^3$
 primitive reziproke Vektoren
 $\vec{b}_i = \frac{2\pi}{a}\vec{e}_i$

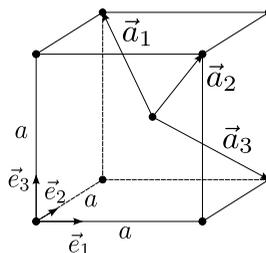


b) **Kubisch-raumzentriert**

(body centered cubic, bcc, Bravais-Gitter, viele Metalle)

primitive Vektoren
 $\vec{a}_1 = \frac{a}{2}(-\vec{e}_1 + \vec{e}_2 + \vec{e}_3)$
 $\vec{a}_2 = \frac{a}{2}(\vec{e}_1 - \vec{e}_2 + \vec{e}_3)$
 $\vec{a}_3 = \frac{a}{2}(\vec{e}_1 + \vec{e}_2 - \vec{e}_3)$

Elementarvolumen $V = \frac{1}{2}a^3$



Zur Berechnung des Elementarvolumens:

In Elementarzelle: 1 Atom

Im Kubus: 1 Atom (“als Start”) plus 1 Atom im Zentrum = 2 Atome

Es gibt

8 nächste Nachbarn bei $\frac{a}{2}(\pm\vec{e}_1 \pm \vec{e}_2 \pm \vec{e}_3)$

6 übernächste Nachbarn bei $\pm a\vec{e}_i$

Wigner-Seitz-Zelle

Mittelsenkrechte Ebenen zu den 8+6 = 14 Nachbar-Verbindungslinien schneiden einen 14-Flächner aus.

Reziprokes Gitter, primitive Vektoren

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{a}(\vec{e}_2 + \vec{e}_3), \quad \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{a}(\vec{e}_1 + \vec{e}_3), \quad \vec{b}_3 = \frac{2\pi}{a}(\vec{e}_1 + \vec{e}_2) \quad (1.24)$$

Dies ist ein kubisch-flächenzentriertes Gitter!

c) Kubisch-flächenzentriert

(face centered cubic, fcc, Bravais-Gitter, viele Festkörper spez. Metalle)

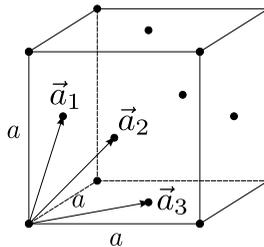
primitive Vektoren

$$\vec{a}_1 = \frac{a}{2}(\vec{e}_2 + \vec{e}_3)$$

$$\vec{a}_2 = \frac{a}{2}(\vec{e}_3 + \vec{e}_1)$$

$$\vec{a}_3 = \frac{a}{2}(\vec{e}_1 + \vec{e}_2)$$

$$\text{Elementarvolumen } V = \frac{1}{4}a^3$$



Zur Berechnung des Elementarvolumens:

In Elementarzelle: 1 Atom

Im Kubus: 1 Atom (“als Start”) plus 3 Atom auf Flächen = 4 Atome

Es gibt

12 nächste Nachbarn bei $\frac{a}{2}(\pm\vec{e}_1 \pm \vec{e}_2), \frac{a}{2}(\pm\vec{e}_2 \pm \vec{e}_3), \frac{a}{2}(\pm\vec{e}_3 \pm \vec{e}_1)$

Wigner-Seitz-Zelle

Mittelsenkrechte Ebenen zu den 12 Nächst-Nachbar-Verbindungslinien schneiden einen 12-Flächner aus.

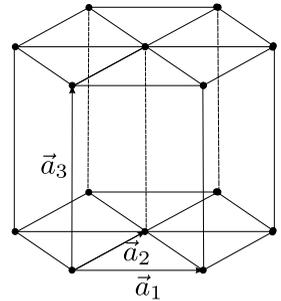
Bemerkung: fcc \longleftarrow reziprok \longrightarrow bcc

d) **Hexagonal** (Bravais-Gitter, kommt kaum vor, Graphit)

primitive Vektoren

$$\begin{aligned} \vec{a}_1 &= a\vec{e}_1 & \vec{b}_1 &= \frac{4\pi}{\sqrt{3}a} \left(\frac{\sqrt{3}}{2}\vec{e}_1 - \frac{1}{2}\vec{e}_2 \right) \\ \vec{a}_2 &= \frac{a}{2}\vec{e}_1 + \frac{\sqrt{3}}{2}a\vec{e}_2 & \vec{b}_2 &= \frac{4\pi}{\sqrt{3}a}\vec{e}_2 \\ \vec{a}_3 &= c\vec{e}_3 & \vec{b}_3 &= \frac{2\pi}{c}\vec{e}_3 \end{aligned}$$

Elementarvolumen $V = \frac{\sqrt{3}}{2}a^2c$



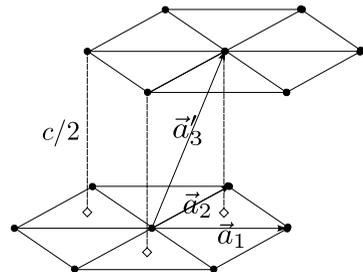
In Elementarzelle: 1 Atom

Bemerkung: hexagonal \leftarrow reziprok \rightarrow hexagonal

e) **Hexagonal-dichtgepackt** (hexagonal closed packed, hcp, kein Bravais-Gitter, sehr häufig Metalle)

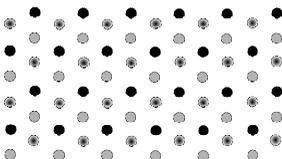
Entsteht aus 2 ineinandergesetzten hexagonalen Gittern, d.h. hexagonales Gitter mit 2-atomiger Basis

1. Atom bei 0
2. Atom bei $\frac{1}{3}(\vec{a}_1 + \vec{a}_2) + \frac{c}{2}\vec{e}_3 =: \vec{a}'_3$
 $\vec{a}_1 = a\vec{e}_1, \quad \vec{a}_2 = \frac{a}{2}(\vec{e}_1 + \sqrt{3}\vec{e}_2)$



Wenn speziell $c = \sqrt{\frac{8}{3}}a \rightarrow$ hexagonal dichteste Kugelpackung.

Es gibt viele dichteste Kugelpackungen. In Zusammenhang mit dieser Vorlesung sind zwei Versionen relevant. Es handelt sich in beiden Fällen um Schichtungen von hexagonalen Gittern ähnlich wie oben zu sehen. In Projektion:



1. Lage bei
2. Lage bei
3. Lage bei \rightarrow hcp
- \rightarrow fcc

Das hcp-Gitter geht aus der Grundebene hervor, wenn diese für die nächste Ebene um \vec{a}'_3 verschoben wird, die übernächste Ebene geht aus der Grunde-

bene durch Verschieben um \vec{a}_3 hervor. Alles weitere erfolgt dann mit Periodizität. Dies liefert das hcp-Gitter, welches jedoch kein Bravaisgitter ist.

Alternativ kann man die jeweils nächste Ebene durch ausschließliches Verschieben um \vec{a}'_3 konstruieren. Dies liefert insbesondere ein Bravaisgitter. Da ferner $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}'_3$ gleich lang und paarweise gleiche Winkel (60°) einschließen, handelt es sich um das fcc-Gitter.

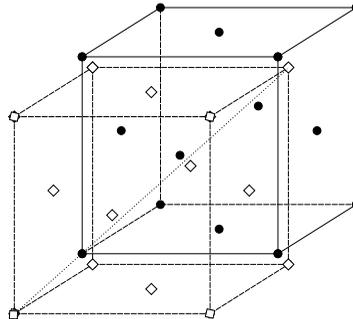
In allen Fällen wird der Raum zu $\frac{\pi}{3\sqrt{2}} = 74\%$ durch Kugeln ausgefüllt.

f) **Diamant-Struktur** (C, Si, Ge, Sn, ...)

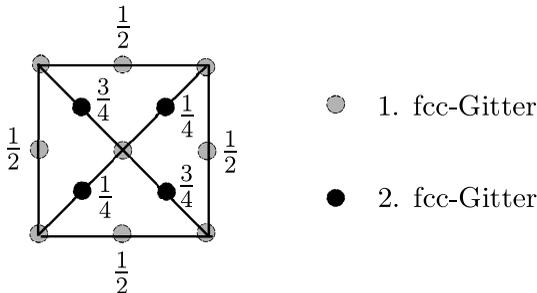
2 fcc-Gitter ineinandergestellt, verschoben um $1/4$ der Raumdiagonalen

d.h. fcc-Gitter mit Basis

1. Atom bei $(0, 0, 0)$
2. Atom bei $\frac{a}{4}(1, 1, 1)$



“Leeres” Gitter, da mit Kugeln nur 34% des Raumes ausgefüllt werden. Projektion auf Würfel­flächen:



Beispiel NaCl: fcc-Gitter mit Basis $NaCl$:

Na bei $(0, 0, 0)$, Cl bei $(1/2, 0, 0)$

Einzelatome auf sc-Gitter

Beispiel CsCl: sc-Gitter mit Basis $CsCl$:

Cs bei $(0, 0, 0)$, Cl bei $(1/2, 1/2, 1/2)$

Kubus aus Cs mit einem Cl in der Mitte, Einzelatome auf bcc-Gitter

Beispiel Zinkblendestruktur: fcc-Gitter mit Basis ZnS :

Zn bei $(0, 0, 0)$, S bei $(1/4, 1/4, 1/4)$

Einzelatome auf Diamant-Gitter

aber: Diamant hat Inversionssymmetrie, ZnS nicht.

Allgemeine Behandlung

Je nachdem, ob man den vollständigen Kristall oder nur das Bravais-Gitter bzgl. der vollen Raumgruppe oder der eingeschränkten Punktgruppe untersucht, ergeben sich verschiedene Klassifikationen. So gibt es in Dimension = 3 insgesamt 7 verschiedene Punktgruppen für Bravais-Gitter, synonym der Begriff **Kristallsystem**, auch **Holoedrie**.

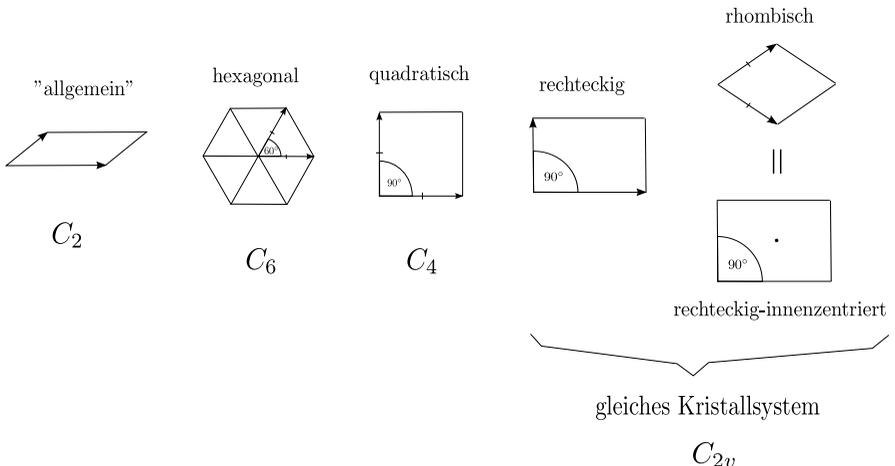
	Bravais-Gitter	Kristall-Struktur
Punkt-Gr.	Kristallsysteme 7 (4)	Kristallklassen 32 (13)
Raum-Gr.	Bravaisklassen/Gittertypen 14 (5)	Raumgruppen 230 (17)

angegeben: Anzahl in 3d (2d)

Beispiel: Zum Kristallsystem "orthorhombisch" gehören 4 Bravaisklassen "primitive", base centered, bc, fc

Zum Kristallsystem "kubisch" gehören 3 Bravaisklassen sc, bcc, fcc

Die 5 Bravaisklassen und 4 Kristallsysteme in 2 Dimensionen



Zur Klassifikation der Kristallsysteme und insbesondere zu Beweisen siehe die Literatur.

Wir wollen jedoch begründen, warum das C_{2v} Kristallsystem zwei verschiedene Bravaisklassen umfaßt. Zunächst wollen wir festhalten, daß die beiden Fälle 1 (Rechteck) und 2 (innenzentriertes Rechteck=rhombisch) invariant sind bezüglich der Punktgruppe mit 180 Drehung um den Ursprung und

Spiegeln an den x - und y -Achsen ($\sigma_{x,y}$).

Die Gruppen der Translationssymmetrien der beiden Fälle sind nicht gleich, aber isomorph. (Die Translationsgruppe zu Fall 1 ist eine echte Untergruppe zu der des Falles 2, aber isomorph zu dieser).

Wir wollen zeigen, da die Bravaisklassen, also die Raumgruppen der Fälle 1 und 2 weder gleich noch isomorph sind. Denn gäbe es einen Isomorphismus, dann gäbe es eine Entsprechung von Translationen $T_{\vec{v}_1}^{(1)}$, $T_{\vec{v}_2}^{(1)}$ im Fall 1 zu Translationen $T_{\vec{a}_1}^{(2)}$, $T_{\vec{a}_2}^{(2)}$ im Falle 2, wobei \vec{a}_1 und \vec{a}_2 primitive Vektoren im Fall 2 sind mit der Eigenschaft $\sigma_x \vec{a}_1 = \vec{a}_2$. Zu \vec{v}_1 und \vec{v}_2 wissen wir zunächst nur, daß diese primitive Vektoren und wegen der Gruppen-Isomorphie aus $\sigma_x T_{\vec{a}_1}^{(2)} \sigma_x^{-1} = T_{\vec{a}_2}^{(2)}$ schon $\sigma_x T_{\vec{v}_1}^{(1)} \sigma_x^{-1} = T_{\vec{v}_2}^{(1)}$ folgt. Dann muß aber auch $\sigma_x \vec{v}_1 = \vec{v}_2$ gelten. Wenn n , m die (ganzahligen) Koordinaten von \vec{v}_1 bzgl. \vec{a}_1 , \vec{a}_2 (alles im Falle 1), dann gilt $\vec{v}_{1/2} = n\vec{a}_1 \pm m\vec{a}_2$ und die von \vec{v}_1, \vec{v}_2 aufgespannte Fläche ist $2nm$ mal das Volumen der Einheitszelle im Widerspruch zur Primitivität von $\vec{v}_{1/2}$.

Schoenflies-Notation:

C_n : n -fache Rotationsachse vorhanden

C_{nv} : n -fache Rotationsachse plus Spiegelebene(n), die die Rotationsachse enthält

C_{nh} : ähnlich, Spiegelebene senkrecht zur Rotationsachse

S_n : n -fache Rotations-Reflexions-Achse

(Rotieren kombiniert mit anschließendem Spiegeln an Ebene senkr. zur Achse)

D_n : n -fache Rotationsachse + n viele 2-fache Rotationsachsen senkrecht dazu

D_{nh} : D_n plus Spiegelebene senkrecht dazu

($\rightarrow n$ Spiegelebenen, die die 2-Achsen enthalten)

D_{nd} : D_n plus n Spiegelebenen, die die n -fache Achse enthalten und die Winkel zwischen den 2-fachen Achsen halbieren

Die 14 Bravaisklassen und 7 Kristallsysteme in 3 Dimensionen

http://images2.wikia.nocookie.net/___cb20081229102753/physik/de/images/d/d9/Bravais.jpg

triklin (S_2) (1)

monoklin (C_{2h}) (2)

(ortho-) rhombisch bzw. orthogonal (D_{2h}) (4)

tetragonal oder quadratisch (D_{4h}) (2)

rhomboedrisch oder trigonal (D_{3d}) (1)

hexagonal (D_{6h}) (1)

kubisch oder regulär (O_h) (3)

Das *reziproke Gitter* gehört demselben Kristallsystem an wie das ursprüngliche. Eine analoge Aussage gilt natürlich nicht für Bravais-Klassen (siehe fcc \leftrightarrow bcc).

Achtung: es gibt Raumgruppen, die kombinierte Gleitspiegelungen oder Schraubungen als Symmetrieelemente enthalten. Der Dreh-(Spiegelungs-) Anteil mag zur Punktgruppe gehören oder auch nicht. Man spricht in diesem Zusammenhang von einer symmorphen bzw. nichtsymmorphen Raumgruppe.

Anwendungen

Wir wenden uns den Implikationen der Kristallsymmetrien zu. Betrachten wir die **elektrische Leitfähigkeit**, beschrieben durch einen Tensor $\hat{\sigma}$:

$$j_i = \sum_j \sigma_{ij} E_j. \quad (1.25)$$

Man überlegt sich, daß $\hat{\sigma}$ die Symmetrie der Punktgruppe des Kristalls hat (evtl. größer für nichtsymmorphen Raumgruppen).

$$D^{-1} \hat{\sigma} D = \hat{\sigma} \quad \text{bzw.} \quad [D, \hat{\sigma}] = 0 \quad (1.26)$$

Bei kubischer Symmetrie gilt

$$\hat{\sigma} = \sigma \cdot \hat{1} \quad (1.27)$$

Beweis:

wir benutzen die Symmetrieelemente 180°-Drehungen um x -, y -, z - Achsen, sowie 120°-Drehungen um die Raumdiagonalen

1)

$$\begin{aligned} D &= \begin{pmatrix} -1 & & \\ & -1 & \\ & & 1 \end{pmatrix} = D^{-1} \\ D^{-1} \begin{pmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{pmatrix} D &= \begin{pmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & -\sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & -\sigma_{23} \\ -\sigma_{31} & -\sigma_{32} & \sigma_{33} \end{pmatrix} \\ \Rightarrow \sigma_{13} = \sigma_{23} = \sigma_{31} = \sigma_{32} &= 0 \end{aligned} \quad (1.28)$$

Analog :

$$\sigma_{ij} = 0 \quad \text{für } i \neq j. \quad (1.29)$$

Zwischenbilanz

$$\hat{\sigma} = \begin{pmatrix} \sigma_{11} & & \\ & \sigma_{22} & \\ & & \sigma_{33} \end{pmatrix} \quad (1.30)$$

2) 120°-Rotation um Raumdiagonale $\rightarrow \sigma_{11} = \sigma_{22} = \sigma_{33} =: \sigma$.

Als zweites Beispiel betrachten wir den **piezoelektrischen Tensor** \hat{c} , der die elektrische Polarisation P_k durch den Verzerrungstensor ϵ_{ij} liefert

$$P_k = \sum_{ij} c_{kij} \epsilon_{ij}. \quad (1.31)$$

Auch \hat{c} ist invariant bzgl. der Punktgruppe. Für alle Kristallklassen mit Inversionssymmetrie haben wir $\hat{c} = 0$ [Inversion: $P \rightarrow -P$, $\hat{\epsilon} \rightarrow +\epsilon \Rightarrow \hat{c} \rightarrow -\hat{c} = \hat{c}(!) \Rightarrow \hat{c} = 0$].

(2.V)

Multiplizitäten elektronischer Niveaus

Da im Kristall die (kontinuierliche) Isotropie verletzt ist, können elektronische Zustände nicht mehr nach Drehimpulsquantenzahlen klassifiziert werden. Auch treten allgemein Energieniveaus nicht mit Multiplizitäten $2J + 1$ auf, wobei $J = 0, 1/2, 1, \dots$ der Gesamtdrehimpuls ist und beliebig große Werte annehmen kann.

Wir müssen uns damit zufrieden geben, daß im Kristall Zustände nach Quantenzahlen der diskreten Punktgruppen klassifiziert werden. Mathematischer: gleiche Energien treten in Unterräumen des Hilbertraumes auf, in denen irreduzible Darstellungen der Gruppe realisiert sind. Für diskrete Gruppen gibt es nur endlich viele "verschiedene" irreduzible Darstellungen, die alle endlichdimensional sind. Genauer:

$$\# \text{ irreduzible Darstellungen} = \# \text{ Konjugationsklassen} =: s \quad (1.32)$$

wobei zwei Elemente g_1, g_2 zueinander konjugiert heißen, wenn es ein g gibt, so daß $g_1 = gg_2g^{-1}$.

Seien n_ν die Dimensionen der s verschiedenen irreduziblen Darstellungen ($\nu = 1, 2, \dots, s$), so gilt

$$\sum_{\nu=1}^s n_\nu^2 = \text{Ordnung der Gruppe} := \text{Anzahl der Elemente} \quad (1.33)$$

Beispiel: Wir betrachten einen Kristall mit Tetraeder-Symmetrie (ohne Spiegelungen). Die Gruppe enthält 12 Elemente

1 mal id

3 mal Drehungen um π (bzgl. Achse durch Mitten gegenüberliegender Kanten)

4 mal Drehungen um $2\pi/3$ (um "Spitzen")

4 mal Drehungen um $4\pi/3$ (um "Spitzen")

Dies sind auch die 4 Konjugationsklassen.

Die Gleichung $\sum_{\nu=1}^4 n_\nu^2 = 12$ hat nur die ganzzahlige Lösung $n_1 = n_2 = n_3 = 1, n_4 = 3 \rightarrow$ Entartung der Energieniveaus in Multiplizitäten 1, 3.

Literatur:

- J.J. Burckhardt, Die Bewegungsgruppen der Kristallographie
- van der Waerden: Algebra (I) + II

Quasikristalle

Es gibt auch nichtgitterperiodische Strukturen, die “scharfe” Beugungsreflexe zeigen. (Gitterperiodische Anordnungen liefern exakte Deltazacken.) So zum Beispiel der Quasikristall (“Shechtmanit”) $Al_{86}Mn_{14}$, siehe D. Shechtman et al. Phys. Rev. Lett. 53, 1951 (1984)! Daß keine Gitterperiodizität vorliegt, sieht man an der Ikosaeder-Symmetrie des Beugungsmusters! (5-zählige Drehachsen für Gitter nicht erlaubt).

http://www.pro-physik.de/SpringboardWebApp/userfiles/prophy/image/Panorama/111005_sciback_2011-5.jpg

http://www.wissenschaft-online.de/spektrum/projekt/q17_2.gif

Erklärung: Al_nMn_m liegt in einer fast-periodischen Struktur vor mit einer 5-zähligen “fast-Drehachse”. (Langreichweitige Orientierungs- und Abstands-Ordnung).

Strukturen dieser Art können mathematisch konstruiert werden (Penrose-Gitter) durch Projektion aus höherdimensionalen Räumen.

Physikalisches Problem: Stabilitätsuntersuchungen.

Nun sind wir zum Ausgangsproblem dieses Kapitels zurückgekehrt und wollen es direkt schließen.

2 Bandelekttronen

2.1 Ein-Elektron Näherung und periodisches Gitterpotential

Aus dem ursprünglichen Vielteilchenproblem wechselwirkender Atomkerne und Elektronen haben wir die Kerne als freibewegliche Objekte bereits eliminiert durch Positionierung auf einem (idealen) Gitter. Dabei haben wir uns durch empirische Beobachtungen leiten lassen, nach denen Festkörper Kristalle bilden. Wir werden in Kapitel III Anregungen des Gitters, d.h. Abweichungen von der idealen Kristall-Form (-Positionierung) behandeln.

Hier gehen wir von Elektronen vor dem Hintergrund eines Gitters aus positiven Atomkernen aus, das festgehalten wird. Der Hamiltonoperator, der die Dynamik beschreibt, besteht aus einem **Ein-Elektron-Anteil** (kinetische Energie, Coulomb-Wechselwirkung mit Atomkernen) und einem **Zwei-Elektron-Anteil** (Coulomb-Wechselwirkung der Elektronen untereinander). Wir werden uns erst später mit echten Vielteilchen-Effekten beschäftigen. Zunächst sollen elektronische Eigenschaften der Festkörper behandelt werden, die sich auf ein Einteilchenproblem reduzieren lassen. Dies geschieht durch:

Ersetzen der auf ein (herausgegriffenes) Teilchen wirkenden Kräfte durch ein effektives (äußeres Potential).

Ein konzeptionell zufriedenstellendes Verfahren (wenn auch in der Praxis zu komplex) ist das **Hartree-Fock**-Verfahren:

Die Gesamtwellenfunktion (des Grundzustandes) wird als Slaterdeterminante aus Einteilchenwellenfunktionen ψ_i geschrieben

$$\Psi = \det((\psi_i(r_j, s_j))_{ij}) \quad (2.1)$$

womit wir der Fermistatistik genüge tun. Sodann haben wir das Variationsproblem des minimalen Energieerwartungswertes zu lösen, d.h. die ψ_i so zu bestimmen, daß $\frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle}$ minimal ist. Dies führt auf einen Satz nichtlinearer, gekoppelter Integro-DGL für die Funktionen ψ_i (können orthogonal gewählt werden, verschieden ohnehin).

In ähnlicher Weise läßt sich die Thermodynamik behandeln. Hier geht man von einem vollständigen Satz orthogonaler Funktionen ψ_i aus, konstruiert die Einteilchen-Dichteoperatoren ρ_i und stellt den Gesamtdichteoperator ρ als Produkt $\prod_i \rho_i$ dar (alles in großkanonischer Gesamtheit). Nun ist zu minimieren die freie Energie

$$F[\rho] = \text{Sp}[\rho(H + T \ln \rho)] \quad (2.2)$$

auf der Menge der ψ_i in selbstkonsistenter Weise.

Wir wollen die Bestimmung von effektiven Wechselwirkungen auf später verschieben und zunächst die Eigenschaften von einzelnen Elektronen in einem effektiven Gitterpotential verstehen. Unter Mitnahme der Spin-Bahn-Kopplung ist der Hamilton-Operator gegeben durch

$$H = \frac{\vec{p}^2}{2m} + V(r) + \frac{1}{4m^2c^2} \left(\vec{\sigma} \times \vec{\nabla}V(r) \right) \cdot \vec{p} \quad (2.3)$$

wobei $\vec{\sigma}$ der Pauli-Spin-Vektor ist. Das Potential $V(r)$ ist gitterperiodisch

$$V(\vec{r} - \vec{R}) = V(\vec{r}) \quad (2.4)$$

Die Spin-Bahn-Kopplung ist häufig vernachlässigbar, bei den allgemeinen Betrachtungen nehmen wir sie mit, da sie nichts verkompliziert.

Bezeichnen wir mit T_R den Translationsoperator, der räumliche Verschiebungen um \vec{R} beschreibt, d.h.

$$(T_{\vec{R}}\psi)(\vec{r}) = \psi(\vec{r} - \vec{R}), \quad T_{\vec{R}} = e^{-i\vec{p}\vec{R}}, \quad (2.5)$$

so gilt

$$[H, T_R] = 0 \quad \text{und} \quad [T_R, T_{R'}] \quad (2.6)$$

Daher haben H und alle T_R ein gemeinsames System von Eigenfunktionen.

Bloch-Theorem Alle Eigenfunktionen von T_R haben die Gestalt

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\vec{r}} u_{\vec{k}}(\vec{r}), \quad (\text{Blochfunktion}) \quad (2.7)$$

charakterisiert durch einen Wellenvektor \vec{k} und mit gitterperiodischem $u_{\vec{k}}(\vec{r})$.

Beachte: \vec{k} ist durch die Eigenwerte $e^{-i\vec{k}\vec{R}}$ der T_R -Operatoren bestimmt. Wir können ohne weitere Einschränkung in der Substanz der Betrachtung annehmen, daß \vec{k} in der 1. Brillouin-Zone liegt.

Mit obigem Ansatz gilt:

$$\vec{p}\psi_{\vec{k}} = \vec{p} \left(e^{i\vec{k}\vec{r}} u_{\vec{k}}(\vec{r}) \right) = e^{i\vec{k}\vec{r}} (\vec{p} + \vec{k}) u_{\vec{k}}(\vec{r}) \quad (2.8)$$

Damit geht die Schrödingergleichung für $\psi(r)$ über in eine für $u(r)$

$$\left[\frac{(\vec{p} + \vec{k})^2}{2m} + V(r) + \frac{1}{4m^2c^2} \left(\vec{\sigma} \times \vec{\nabla}V(r) \right) \cdot (\vec{p} + \vec{k}) \right] u_{\vec{k}}(r) = E(k) u_{\vec{k}}(r) \quad (2.9)$$

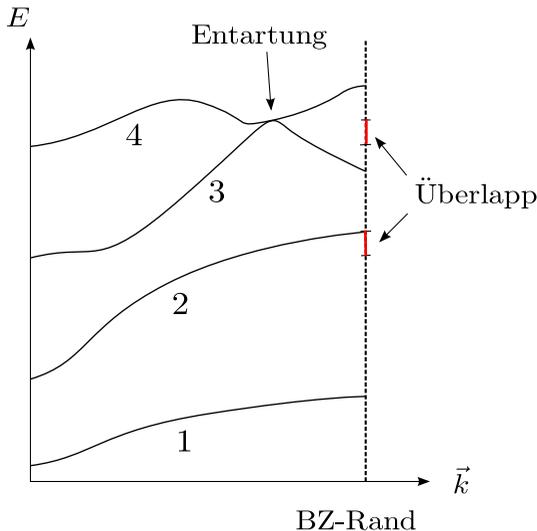
Diese Gleichung ist nur in einer Elementarzelle des Gitters (Parallel-Epipiped bzw. Wigner-Seitz-Zelle) zu lösen, da $u_{\vec{k}}(r)$ gitterperiodisch ist. Wir erhalten

einen Satz $u_{\vec{k},n}(r)$ von Lösungen mit Energien $E_n(\vec{k})$, $n = 1, 2, 3, \dots$, $E_1(\vec{k}) \leq E_2(\vec{k}) \leq \dots$.

Man kann zeigen (und es entspricht der üblichen Situation der Quantenmechanik), daß für festes \vec{k} das Spektrum $E_n(\vec{k})$ diskret ist und jeder Eigenwert höchstens endlich entartet ist. Weiterhin ist das Spektrum stetig von \vec{k} abhängig, der Eigenwert $E_n(\vec{k})$ ist sogar beliebig häufig nach \vec{k} differenzierbar, sofern der Eigenwert bei \vec{k} nicht entartet ist. Alle Energien $E_n(\vec{k})$ für festes n und beliebiges \vec{k} aus der BZ ergeben ein Energieband. Es gibt unendlich viele Bänder.

Bänder können überlappen bzw. entartet sein.

- Bandüberlapp: gleiche Energie zu verschiedenen \vec{k} (Bänder 2 und 3)
- Bandentartung: gleiche Energie zu gleichem \vec{k} (Bänder 3 und 4)



Im bisher betrachteten reduzierten Zonenschema, d.h. \vec{k} aus der 1. BZ, haben wir unendliche viele übereinander liegende Bänder. Oft betrachtet man auch das ausgedehnte Zonenschema:

$E_1(\vec{k})$ in 1. BZ

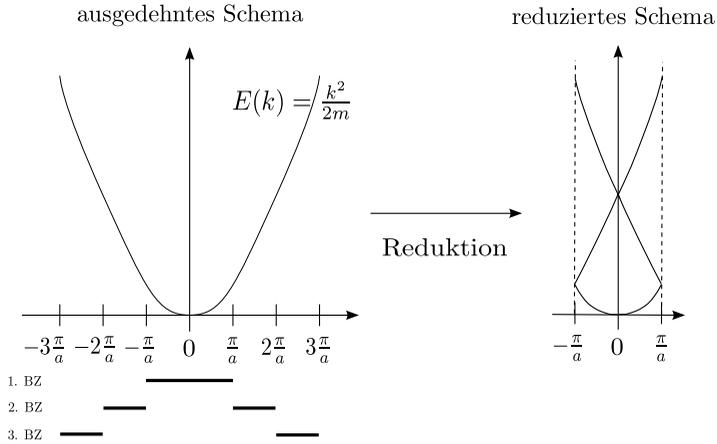
$E_2(\vec{k})$ in 2. BZ

⋮

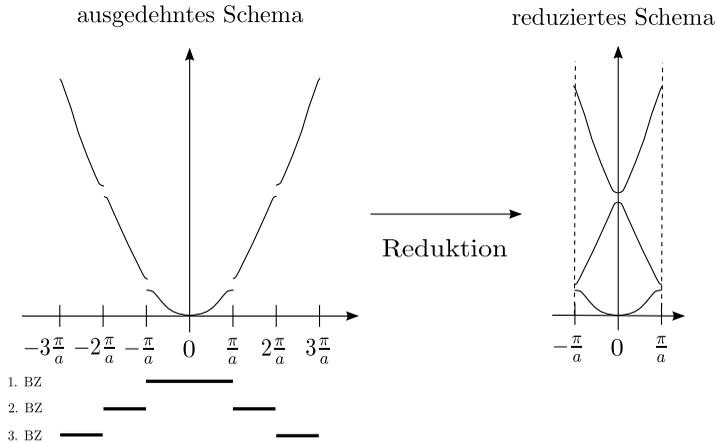
$E_n(\vec{k})$ in n . BZ

d.h. zu \vec{k} äquivalente Punkte werden mit den Werten $E_n(\vec{k})$ belegt.

Beispiel: freie Elektronen in 1-Dim. in einem leeren Gitter der Länge a :



Ein periodisches Potential erzeugt Lücken (“Gaps”) an den Zonen-Rändern:



Das Auftreten dieser Lücken läßt sich allgemein störungstheoretisch plausibel machen (Details später): es treten dann immer Lücken an Zonenrändern auf, wenn der \vec{G} -te Fourierkoeffizient des Potentials $V(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} V_{\vec{G}} e^{i\vec{G}\vec{r}}$ nicht verschwindet.

Schrödingergleichung in Fouriertransformation $\psi(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} \psi_{\vec{k}-\vec{G}} e^{i(\vec{k}-\vec{G})\vec{r}}$:

$$\begin{aligned}
 0 &= \left[\left(-\frac{\nabla^2}{2m} - E \right) + V(\vec{r}) \right] \psi(\vec{r}) \\
 &= \sum_{\vec{G}} \left[\left(\frac{(\vec{k}-\vec{G})^2}{2m} - E \right) \psi_{\vec{k}-\vec{G}} + \sum_{\vec{G}'} V_{\vec{G}'-\vec{G}} \psi_{\vec{k}-\vec{G}'} \right] e^{i(\vec{k}-\vec{G})\vec{r}} \quad (2.10)
 \end{aligned}$$

d.h. $V_{\vec{G}}$ verknüpft $\psi_{\vec{k}}$ mit $\psi_{\vec{k}-\vec{G}}$ und ist i.a. energetisch ein Effekt 2. Ordnung. Im Falle $e(\vec{k}) = e(\vec{k} - \vec{G})$, wobei $e(\vec{k}) = k^2/2m$, liefert entartete Störungstheorie Aufspaltungen, die linear in V sind.

2.2 Geschwindigkeit und effektive Masse ($\vec{k}\vec{p}$ -Näherung)

Wir fragen nun für ein beliebiges Blochelektron nach dem Erwartungswert der Geschwindigkeit

$$\vec{v} := \langle \psi_{\vec{k}} | \frac{\vec{p}}{m} | \psi_{\vec{k}} \rangle, \quad \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\vec{r}} u_{\vec{k}}(r) \quad (2.11)$$

für $|u_{\vec{k}}\rangle$ schreiben wir kurz $|\vec{k}\rangle$ und erhalten

$$\vec{v} = \langle u_{\vec{k}} | \frac{\vec{p} + \vec{k}}{m} | u_{\vec{k}} \rangle = \langle \vec{k} | \frac{\vec{p} + \vec{k}}{m} | \vec{k} \rangle \quad (2.12)$$

Diese Größe wollen wir durch $E(\vec{k})$ (ohne explizite Kenntnis von $|\vec{k}\rangle$) ausdrücken:

$$\begin{aligned} E(\vec{k}) &= \langle \vec{k} | H_k | \vec{k} \rangle, \quad H_k = \frac{(\vec{p} + \vec{k})^2}{2m} + V, \quad \langle \vec{k} | \vec{k} \rangle = 1 \\ \frac{\partial E(\vec{k})}{\partial \vec{k}} &= \underbrace{\left(\frac{\partial}{\partial \vec{k}} \langle \vec{k} | \right) H_k | \vec{k} \rangle + \langle \vec{k} | H_k \left(\frac{\partial}{\partial \vec{k}} | \vec{k} \rangle \right)}_{E \frac{\partial}{\partial \vec{k}} \langle \vec{k} | \vec{k} \rangle = 0} + \langle \vec{k} | \frac{\partial H_k}{\partial \vec{k}} | \vec{k} \rangle \\ &= \langle \vec{k} | \frac{\vec{p} + \vec{k}}{m} | \vec{k} \rangle = \vec{v} \end{aligned} \quad (2.13)$$

Also folgt

$$\vec{v}(\vec{k}) = \frac{\partial E(\vec{k})}{\partial \vec{k}} \quad (2.14)$$

Insbesondere: $\vec{v}(\vec{k})$ stetige Funktion von \vec{k}

$\vec{v}(\vec{k})$ = Erwartungswert der Geschwindigkeit entspricht der Gruppengeschwindigkeit des Blochelektrons

Den effektiven Massen-Tensor definieren wir durch die zweiten Ableitungen von $E(\vec{k})$

$$\left(\frac{1}{m^*} \right)_{ij}(\vec{k}) \equiv \frac{\partial}{\partial k_i} \frac{\partial}{\partial k_j} E(\vec{k}) \quad (2.15)$$

Zur Berechnung der effektiven Masse bei $\vec{k} = 0$ geht man wie folgt vor:

$$\left[\frac{(\vec{p} + \vec{k})^2}{2m} + V \right] u_{\vec{k}_n}(r) = E_n(\vec{k}) u_{\vec{k}_n}(r)$$

$$\left[\frac{\vec{p}^2}{2m} + V + \frac{\vec{k}\vec{p}}{m} \right] u_{\vec{k}n}(r) = \left(E_n(\vec{k}) - \frac{\vec{k}^2}{2m} \right) u_{\vec{k}n}(r) \quad (2.16)$$

Die Störungstheorie 2. Ordnung nach H' ($\vec{k}\vec{p}$ -Störungstheorie) liefert

$$E_n(\vec{k}) - \frac{\vec{k}^2}{2m} = E_n(0) + \frac{\vec{k}}{m} \langle \vec{0}n | \vec{p} | \vec{0}n \rangle + \frac{1}{m^2} \sum_{n'(\neq n)} \frac{\langle \vec{0}n | \vec{k}\vec{p} | \vec{0}n' \rangle \langle \vec{0}n' | \vec{k}\vec{p} | \vec{0}n \rangle}{E_n(0) - E_{n'}(0)} \quad (2.17)$$

Folglich

$$\left(\frac{1}{m^*} \right)_{ij} = \frac{\delta_{ij}}{m} + \frac{1}{m^2} \sum_{n'(\neq n)} \frac{\text{Re}(\langle \vec{0}n | p_i | \vec{0}n' \rangle \langle \vec{0}n' | p_j | \vec{0}n \rangle)}{E_n(0) - E_{n'}(0)} + (i \leftrightarrow j) \quad (2.18)$$

Meistens genügen nur wenige n' zur Berechnung von m_n^* . Im Falle von Inversionssymmetrie gilt $\langle \vec{p} \rangle = 0$, so daß in der Entwicklung

$$E_n(\vec{k}) = E_n(0) + \left(\frac{1}{2m^*} \right)_{ij} k_i k_j + O(k^4) \quad (2.19)$$

Terme ungerader Ordnung fehlen.

Bemerkung: Bei kubischer Symmetrie gilt $(1/m^*)_{ij} = 1/m^* \delta_{ij}$. Also $E_n(\vec{k}) = E_n(0) + k^2/2m^* + O(k^4)$. Für Alkalimetalle hat man *bcc*-Gitter

Metall	Li	Na	K	Rb	Cs
Band	2s	3s	4s	5s	6s
m^*/m	1.33	0.96	0.86	0.78	0.73

2.3 Zeitumkehr und Inversion

Wir behandeln zunächst die Bewegungs- oder Zeitumkehr-Invarianz T , die in einer Vorzeichenumkehr der dynamischen Variablen besteht: Impuls $\vec{p} \rightarrow -\vec{p}$ und Spin $\vec{\sigma} \rightarrow -\vec{\sigma}$ ($\vec{r} \rightarrow +\vec{r}$). In der Standarddarstellung (Paulimatrizen) wird die Operation durch komplexe Konjugation ($\vec{p} \rightarrow -\vec{p}$, $\sigma_y \rightarrow -\sigma_y$) und Spinrotation um Winkel π um die y -Achse ($\sigma_x, \sigma_z \rightarrow -\sigma_x, -\sigma_z$) erreicht:

$$T = -i\sigma_y K = \begin{pmatrix} & -1 \\ +1 & \end{pmatrix} K, \quad (K : \text{komplexe Konjugation}) \quad (2.20)$$

Also

$$T \begin{pmatrix} \psi(r, +) \\ \psi(r, -) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\psi^*(r, -) \\ \psi^*(r, +) \end{pmatrix} \quad (2.21)$$

bzw.

$$(T\psi)(r, s) = -s\psi^*(r, -s) \quad (2.22)$$

Beachte:

$$\begin{aligned} T \text{ ist antilinear:} & \quad T(\lambda|\psi\rangle + \mu|\phi\rangle) = \lambda^*T|\psi\rangle + \mu^*T|\phi\rangle \\ T \text{ ist antiunitär:} & \quad \langle T\psi|T\phi\rangle = \langle\psi|\phi\rangle^* \\ T^2 = -\text{id} \quad \text{bzw.} & \quad T^{-1} = -T \end{aligned} \quad (2.23)$$

Mit

$$H = \frac{\vec{p}^2}{2m} + V(r) + \frac{1}{4m^2c^2} \left(\vec{\sigma} \times \vec{\nabla}V(r) \right) \cdot \vec{p} \quad (2.24)$$

folgt

$$TH = HT \quad (\text{Zeitumkehrsymmetrie}) \quad (2.25)$$

Nur bei Auftauchen von Termen mit Produkt von ungerader Anzahl von dynamischen Variablen ist die T -Symmetrie gebrochen (Magnetfelder). T ist tatsächlich eher Bewegungsumkehr als Zeitumkehr.

Im allgemeinen sind die Eigenfunktionen von H von der Gestalt

$$\psi_{k\uparrow} = \begin{pmatrix} \psi_{k,+}^{(\uparrow)} \\ \psi_{k,-}^{(\uparrow)} \end{pmatrix}, \quad \text{und} \quad \psi_{k\downarrow} = \begin{pmatrix} \psi_{k,+}^{(\downarrow)} \\ \psi_{k,-}^{(\downarrow)} \end{pmatrix}, \quad (2.26)$$

[ohne Spin-Bahn-Kopplung nur obere bzw. untere Komponente \rightarrow Bezeichnung $\psi_{k\uparrow}$ bzw. $\psi_{k\downarrow}$; näheres zur Struktur folgt unten, keine direkte Beziehung der Komponenten von $\psi_{k\uparrow}$ und $\psi_{k\downarrow}$ zu gleichem k .]

Wegen $TH = HT$ sind $T\psi_{k\uparrow}$ und $\psi_{k\uparrow}$ energetisch entartet. Ferner: $T\psi_{k\uparrow}$ ist Blochfunktion zum Wellenvektor $-\vec{k}$:

Beweis: zunächst

$$T_{\vec{R}}\psi_{\vec{k}\uparrow} = e^{-i\vec{k}\vec{R}}\psi_{\vec{k}\uparrow} \quad \text{mit} \quad T_{\vec{R}} = e^{-i\vec{p}\vec{R}} \quad (2.27)$$

Anwenden von T :

$$TT_{\vec{R}} = Te^{-i\vec{p}\vec{R}}T^{-1}T = e^{iT\vec{p}T^{-1}\vec{R}}T = e^{-i\vec{p}\vec{R}}T = T_{\vec{R}}T \quad (2.28)$$

Damit folgt

$$T_{\vec{R}}(T\psi_{\vec{k}\uparrow}) = e^{i\vec{k}\vec{R}}(T\psi_{\vec{k}\uparrow}) \quad (2.29)$$

Offenbar gilt

$$T\psi_{\vec{k}\uparrow} = \psi_{-\vec{k}\downarrow} \Rightarrow E_{\uparrow}(\vec{k}) = E_{\downarrow}(-\vec{k}) \quad (2.30)$$

(5.V)

Aus der Zeitumkehrinvarianz folgt, daß $\vec{k}\uparrow$ mit $-\vec{k}\downarrow$ entartet ist. Setze

$$E_1(k) = \begin{cases} E_{\uparrow}, & k \text{ im pos. Halbraum,} \\ E_{\downarrow}, & k \text{ im neg. Halbraum,} \end{cases} \quad (2.31)$$

und analog E_2 dann sind alle $E(k)$ -Funktionen symmetrisch $E(k) = E(-k)$. Dabei sind E_\uparrow und E_\downarrow bei $k = 0$ entartet.

Inversion: Der Kristall habe ein Inversionszentrum $V(r) = V(-r)$. Wirkung des Paritätsoperators P : $\vec{r} \rightarrow -\vec{r}$, $\vec{p} \rightarrow -\vec{p}$, $\vec{\sigma} \rightarrow +\vec{\sigma}$. Es folgt: $PH = HP$, also $P\psi_{\vec{k}\uparrow}$ und $\psi_{\vec{k}\uparrow}$ entartet $[(P\psi_{\vec{k}\uparrow})(r, s) = \psi_{\vec{k}\uparrow}(-r, s)]$.

$P\psi_{\vec{k}\uparrow}$ ist Blochfunktion zu $-\vec{k}$, denn

$$PT_{-\vec{R}} = Pe^{-i\vec{p}\vec{R}}P^{-1}P = e^{-iP\vec{p}P^{-1}\vec{R}}P = e^{i\vec{p}\vec{R}}P = T_{-\vec{R}}P \quad (2.32)$$

Offenbar gilt:

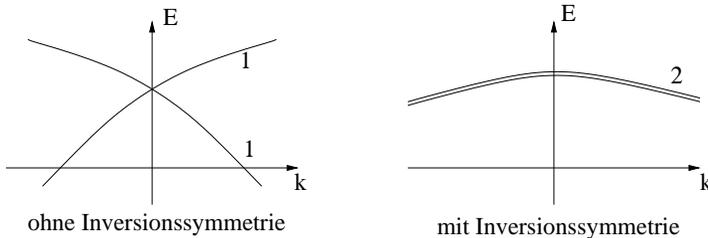
$$\begin{aligned} T_{-\vec{R}}(P\psi_{\vec{k}\uparrow}) &= e^{-i\vec{k}\vec{R}}P\psi_{\vec{k}\uparrow} \\ P\psi_{\vec{k}\uparrow} &= \psi_{-\vec{k}\uparrow} \Rightarrow E_\uparrow(\vec{k}) = E_\uparrow(-\vec{k}) \end{aligned} \quad (2.33)$$

Mit Inversionssymmetrie und Zeitumkehr: alle Bänder sind

- spinentartet: $E_\uparrow(\vec{k}) = E_\downarrow(\vec{k})$
- symmetrisch: $E_\sigma(\vec{k}) = E_\sigma(-\vec{k})$

Bei vielen Kristallen hat man diese Situation und wir können in jedem Band jeden \vec{k} -Zustand doppelt besetzen.

Allgemein: 2 Möglichkeiten



2.4 Punktgruppensymmetrie

Wir wollen nun untersuchen, wie sich Kristallsymmetrien in Bändern wieder spiegeln. Sei also $B : \vec{r} \rightarrow D\vec{r} + \vec{a}$ ein Element der Raumgruppe des Kristalls; D ist dann eine Dreh(-Spiegelung). (In der Anwendung weiter unten brauchen wir tatsächlich den Punktgruppenfall mit $\vec{a} = 0$.) Das Ein-Elektron-Potential $V(r)$ ist wieder invariant bei der Bewegung B . Angewandt auf Wellenfunktionen erzeugt die Bewegung B einen unitären Operator \hat{B} im Hilbertraum ($\psi \rightarrow \hat{B}\psi$) definiert durch:

$$(\hat{B}\psi)(\vec{r}) = \psi(B^{-1}\vec{r}) = \psi(D^{-1}(\vec{r} - \vec{a})) \quad (2.34)$$

Die Invarianz des Gitterpotentials läßt sich damit als

$$HB = BH \quad (2.35)$$

ausdrücken. Wir brauchen im folgenden noch die wegen

$$\begin{aligned} (\hat{B}T_{\vec{R}}\psi)(\vec{r}) &= (T_{\vec{R}}\psi)(D^{-1}(\vec{r} - \vec{a})) = \psi(D^{-1}(\vec{r} - \vec{a}) - \vec{R}) \\ (T_{D\vec{R}}\hat{B}\psi)(\vec{r}) &= (\hat{B}\psi)(\vec{r} - D\vec{R}) = \psi(D^{-1}(\vec{r} - D\vec{R} - \vec{a})) \end{aligned} \quad (2.36)$$

einsichtige Relation:

$$\hat{B}T_{\vec{R}} = T_{D\vec{R}}\hat{B} \quad (2.37)$$

Sei nun weiter $\psi_{\vec{k}}$ eine Blochfunktion:

$$\begin{aligned} H\psi_{\vec{k}} &= E(k)\psi_{\vec{k}} \\ T_{D\vec{R}}\psi_{\vec{k}} &= e^{-i\vec{k}\vec{R}}\psi_{\vec{k}} \end{aligned} \quad (2.38)$$

dann gilt

$$\begin{aligned} H(\hat{B}\psi_{\vec{k}}) &= \hat{B}H\psi_{\vec{k}} = E(k)(\hat{B}\psi_{\vec{k}}) \\ T_{D\vec{R}}(\hat{B}\psi_{\vec{k}}) &= \hat{B}(T_{D\vec{R}}\psi_{\vec{k}}) = e^{-i(D\vec{k})(D\vec{R})}(\hat{B}\psi_{\vec{k}}). \end{aligned} \quad (2.39)$$

Wenn B ein Element der Punktgruppe ist, dann ist mit \vec{R} auch $D\vec{R}$ ein beliebiges Element des Bravaisgitters und somit $\hat{B}\psi_{\vec{k}}$ eine Blochfunktion zum Wellenvektor $D\vec{k}$ und der Energie $E(D\vec{k})$. Daraus folgt für jedes Band n

$$E_n(D\vec{k}) = E_n(\vec{k}) \quad (2.40)$$

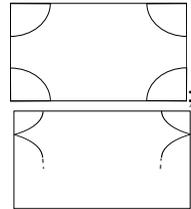
Die $E(\vec{k})$ -Funktion hat die Symmetrie des ursprünglichen Gitters.

Das hat Konsequenzen für das Verhalten von $E(k)$ auf den Zonenrändern. Zunächst gilt per def.: $E_n(\vec{k}) = E_n(\vec{k} + \vec{G})$. Wenn der Zonenrand parallel zu einer Spiegelebene läuft, stehen die Niveaulflächen $E(k) = \text{const.}$

2 Dimensionen:

– senkrecht auf Zonenrand, falls keine Entartung

– im allgemeinen nicht senkrecht, falls Entartung



Bei einem allgemeinen Gitter in 2 Dimensionen kann keine derartige Aussage getroffen werden. In 3 Dimensionen sind die $E(\vec{k}) = \text{const.}$ -Flächen üblicherweise senkrecht auf den Zonenrandebenen, da in den üblichen Gittern (bcc, fcc, hcp etc.) Symmetrieebenen vorhanden sind.

2.5 Wannier-Funktionen

Für ein endliches, aber großes Gitter wollen wir zu einem vollständigen Satz von orthonormierten Blochfunktionen $\psi_{\vec{k}n}$ bzw. $|\vec{k}n\rangle$

$$\langle \vec{k}'n' | \vec{k}n \rangle = \int d^3r \psi_{\vec{k}'n'}^*(r) \psi_{\vec{k}n}(r) = \delta_{\vec{k}\vec{k}'} \delta_{nn'} \quad (2.41)$$

die Fouriertransformation in \vec{k} betrachten (beachte: endliches Volumen mit $N :=$ Anzahl Gitterpunkte)

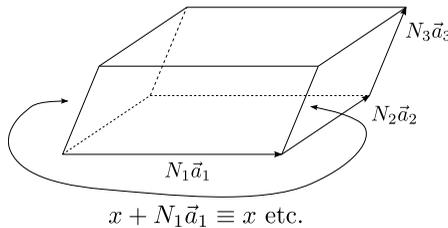
$$\begin{aligned} |w_{\vec{R}n}\rangle &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{k} \in \text{BZ}} e^{-i\vec{k}\vec{R}} |\psi_{\vec{k}n}\rangle & \left(T_{\vec{R}'} |\psi_{\vec{R}n}\rangle = |\psi_{\vec{R}+\vec{R}'}\rangle \right) \\ |\psi_{\vec{k}n}\rangle &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}} e^{+i\vec{k}\vec{R}} |w_{\vec{R}n}\rangle \end{aligned} \quad (2.42)$$

wobei die Summen über alle Impulsvektoren \vec{k} wie unten spezifiziert bzw. über alle Gittervektoren \vec{R} des "endlichen Bravaisgitters" laufen. $|w_{\vec{R}n}\rangle$ heißt Wannierzustand, bzw. $w_{\vec{R}n}(r)$ Wannierfunktion charakterisiert durch n und \vec{R} . Natürlich sind die $|w_{\vec{R}n}\rangle$ orthonormiert

$$\langle w_{\vec{R}'n'} | w_{\vec{R}n} \rangle = \frac{1}{N} \sum_{\vec{k}, \vec{k}'} e^{i(\vec{k}'\vec{R}' - \vec{k}\vec{R})} \langle \vec{k}'n' | \vec{k}n \rangle = \delta_{nn'} \delta_{\vec{R}\vec{R}'} \quad (2.43)$$

Einschub: Impulsdiskretisierung bei endlichem Gesamtvolumen V

Wir wollen bei endlichem Volumen die Translationsinvarianz nicht verlieren. Betrachte daher ein Parallelepiped und identifiziere entsprechende Oberflächen.



Sei dazu N_i die Anzahl der Gitterpunkte entlang der Achse i ($= 1, 2, 3$), Gesamtzahl $N = N_1 N_2 N_3$. Nun erfüllen die Translationsoperatoren $(T_{\vec{a}_i})^{N_i} = T_{N_i \vec{a}_i} = \text{id}$, d.h. es gibt N_i verschiedene Eigenwerte. Folglich tragen die Blochfunktionen N nichtäquivalente Wellenvektoren

$$\vec{k} = \sum_i \frac{n_i}{N_i} \vec{b}_i, \quad \text{wobei } n_i = 0, 1, 2, \dots, N_i - 1, \quad (2.44)$$

und $\vec{a}_i \vec{b}_j = 2\pi \delta_{ij}$, d.h. $\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3$ primitive Basis des reziproken Gitters wie in Kapitel I. Zu jedem diskreten Impulsvektor \vec{k} gehört im Impulsraum ein Volumen

$$\frac{\text{Vol}(b_1, b_2, b_3)}{N_1 N_2 N_3} = \frac{1}{N} \frac{(2\pi)^3}{\text{Vol}(a_1, a_2, a_3)} = \frac{(2\pi)^3}{V} \quad (2.45)$$

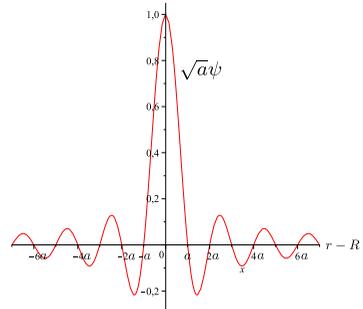
Häufig sind viele Summenausdrücke für endliche Gitter wohldefiniert, aber im thermodynamischen Limes bequem auf Integrale umschreibbar

$$\sum_{\vec{k} \text{ diskret in BZ, d.h. wie in (2.44)}} f(\vec{k}) = \frac{V}{(2\pi)^3} \int_{\text{BZ}} d^3 k f(\vec{k}) \quad (2.46)$$

Wir haben bei dieser Behandlung periodische Randbedingungen vorausgesetzt, die uns eine einfache mathematische Behandlung ermöglichen. Die physikalischen Eigenschaften der physikalischen Systeme sind insbesondere im thermodynamischen Limes unabhängig von der konkreten Wahl der Randbedingungen (experimentell eher realisiert: offene Randbedingung).

Beispiel: Wannierfunktionen in 1d, $L = Na$ (Elektronen im Potential $V \equiv 0$, wobei "Band" so definiert ist, daß $E_n(k)$ glatt ist; in Übungen wird die konventionellere Form behandelt)

$$\begin{aligned} \psi_{\vec{k}n} &= \frac{1}{\sqrt{L}} e^{i(k+n\frac{2\pi}{a})r} \\ \psi_{Rn} &= \frac{1}{\sqrt{NL}} \sum_{k \in \text{BZ}} e^{i(k+n\frac{2\pi}{a})(r-R)} \\ &= \frac{1}{\sqrt{NL}} \frac{L}{2\pi} \int_{-\frac{\pi}{a}}^{\frac{\pi}{a}} dk e^{i(k+n\frac{2\pi}{a})(r-R)} \\ &= \frac{\sqrt{a}}{2\pi} \frac{1}{i(r-R)} e^{i(k+n\frac{2\pi}{a})(r-R)} \Big|_{k=-\frac{\pi}{a}}^{\frac{\pi}{a}} \\ &= \frac{\sqrt{a}}{\pi} \frac{\sin \frac{\pi}{a}(r-R)}{r-R} e^{in\frac{2\pi}{a}(r-R)} \quad (2.47) \end{aligned}$$



Man sieht, daß Wannier-Funktionen im Gegensatz zu Blochfunktionen lokalisiert sind. Beachte, daß Blochzustände nur bis auf einen Phasenfaktor definiert sind, so daß die $\psi_{\vec{k}n}$ erst geeignet konstruiert werden müssen (Minimierungsprogramm zur Ortsunschärfe in den Wannierzuständen). Dies ist allgemein möglich, den Beweis wollen wir nicht bringen. Im obigen Beispiel ist der Abfall algebraisch. Für einen exponentiellen Abfall brauchen wir Bandfunktionen mit Lücke.

Die Wannier-Zustände sind keine Energie-Eigenzustände

$$\begin{aligned} H|w_{\vec{R}n}\rangle &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{k}} e^{-i\vec{k}\vec{R}} H|\psi_{\vec{k}n}\rangle \\ &= \frac{1}{N} \sum_{\vec{R}', \vec{k}} e^{-i\vec{k}(\vec{R}-\vec{R}')} E_n(\vec{k}) |w_{\vec{R}'n}\rangle \end{aligned}$$

$$= \sum_{\vec{R}'} \tilde{E}_n(\vec{R} - \vec{R}') |w_{\vec{R}'n}\rangle \quad (2.48)$$

wobei

$$\tilde{E}_n(\vec{R}) = \frac{1}{N} \sum_{\vec{k}} e^{-i\vec{k}\vec{R}} E_n(\vec{k}) \quad (2.49)$$

Bemerkung: Überlappen die Wannier-Funktionen nur wenig ($\langle w_{\vec{R}'n} | H | w_{\vec{R}n} \rangle$ schnell abfallend mit $|\vec{R}' - \vec{R}|$), so fallen die $\tilde{E}_n(\vec{R})$ schnell ab.

2.6 Dynamik von Bandelektroden

Bei Anwesenheit eines elektromagnetischen Feldes, beschrieben durch ein Skalarpotential $\Phi(\vec{r})$ und ein Vektorpotential $\vec{A}(\vec{r})$, haben wir

$$H = \frac{1}{2m} \left(\vec{p} - \frac{e}{c} \vec{A} \right)^2 + V(\vec{r}) + e\Phi(\vec{r}). \quad (2.50)$$

wobei $\vec{k} = \vec{p} - \frac{e}{c} \vec{A}$ der sog. eichinvariante Impuls ist. Im allgemeinsten Fall haben wir es nun mit einem völlig neuartigen Problem zu tun, da Φ und \vec{A} nicht gitterperiodisch sind

$$\vec{E} = -\vec{\nabla}\Phi - \frac{1}{c} \dot{\vec{A}}, \quad \vec{B} = \vec{\nabla} \times \vec{A}. \quad (2.51)$$

Für kleine Felder E , B sollte man jedoch annehmen, daß deren Einfluß zumindest in Störungsrechnung behandelt werden kann. Leider werden die Potentiale nicht global klein bleiben! Wir geben hier die Behandlung von zeitunabhängigen Potentialen an.

Man zeigt, daß die Matrixelemente von H (wie oben) bezüglich der Basis der "gleichgezeichneten" Wannierfunktionen

$$\tilde{w}_{\vec{R}n}(\vec{r}) := e^{+i\frac{e}{c}\vec{r}\vec{A}(\vec{R})} w_{\vec{R}n}(\vec{r}) \quad (2.52)$$

identisch sind zu den Matrixelementen von

$$H_n = E_n \left(\vec{p} - \frac{e}{c} \vec{A}(\vec{r}) \right) + e\Phi(\vec{r}) \quad (2.53)$$

bezüglich der Basis

$$\hat{w}_{n\vec{R}}(\vec{r}) := e^{+i\frac{e}{c}\vec{R}\vec{A}(\vec{R})} w_{n\vec{R}}(\vec{r}). \quad (2.54)$$

Der effektive Hamiltonoperator H_n ist bekannt als Ersatzoperator nach Wannier und Peierls.

Wir halten fest, daß Übergänge zwischen verschiedenen Bändern nicht vorkommen, wenn die Felder klein sind. Elektrischer bzw. magnetischer Durchbruch erfolgt bei starken Feldern ($eE = \text{Lücke/Gitterkonstante}$, Größenordnung 10^8 Volt pro cm), oder bei kleinen Lücken als Zener-Tunneln bekannt.

Nachtrag: Beweis (nicht in Vorlesung gebracht)

$$\Phi(\vec{r}) := -\vec{E} \cdot \vec{r}, \quad \vec{A}(\vec{r}) := \frac{1}{2}\vec{B} \times \vec{r} \quad (2.55)$$

Wir bezeichnen die gleichgeichteten Wannierzustände mit $|\widetilde{nR}\rangle$. Skalarprodukt:

$$\begin{aligned} \langle \widetilde{n'R'} | \widetilde{nR} \rangle &= e^{i\frac{e}{c}[\vec{A}(\vec{R}) - \vec{A}(\vec{R}')] \cdot \vec{R}} \int d^3r w_{n'R'}^*(\vec{r}) w_{n\vec{R}}(\vec{r}) e^{i\frac{e}{c}[\vec{A}(\vec{R}) - \vec{A}(\vec{R}')] \cdot (\vec{r} - \vec{R})} \\ &= \delta_{nn'} \delta_{RR'} + e^{i\frac{e}{c}[\vec{A}(\vec{R}) - \vec{A}(\vec{R}')] \cdot \vec{R}} \int d^3r w_{n'R'}^*(\vec{r}) w_{n\vec{R}}(\vec{r}) \left\{ e^{i\frac{e}{c}[\vec{A}(\vec{R}) - \vec{A}(\vec{R}')] \cdot (\vec{r} - \vec{R})} - 1 \right\} \end{aligned}$$

Da für nicht zu große $R - R'$ die geschweifte Klammer $\sim B \cdot |\vec{r} - \vec{R}|$ ist, für große $r - R'$ jedoch das Produkt der Wannierfunktionen abfällt, gilt

$$\langle \widetilde{n'R'} | \widetilde{nR} \rangle = \delta_{nn'} \delta_{RR'} + \mathcal{O}(aB). \quad (2.56)$$

Unter Beachtung von

$$\left(\vec{p} - \frac{e}{c} \vec{A}(\vec{r}) \right) e^{i\frac{e}{c} \vec{r} \cdot \vec{A}(R)} = e^{i\frac{e}{c} \vec{r} \cdot \vec{A}(R)} \left(\vec{p} - \frac{e}{c} [\vec{A}(\vec{r}) - \vec{A}(\vec{R})] \right) \quad (2.57)$$

erhält man

$$\begin{aligned} \langle \widetilde{n'R'} | H | \widetilde{nR} \rangle &= e^{i\frac{e}{c}[\vec{A}(\vec{R}) - \vec{A}(\vec{R}')] \cdot \vec{R}'} \\ &\cdot \int d^3r w_{n'R'}^*(\vec{r}) \underbrace{e^{i\frac{e}{c}[\vec{A}(\vec{R}) - \vec{A}(\vec{R}')] \cdot (\vec{r} - \vec{R}')}}_{\rightarrow 1 + \mathcal{O}(aB)} \\ &\cdot \left[\frac{1}{2m} \left(\vec{p} - \frac{e}{c} [\vec{A}(\vec{r}) - \vec{A}(\vec{R})] \right)^2 + V(\vec{r}) + e\Phi(\vec{R}) + e \underbrace{(\Phi(\vec{r}) - \Phi(\vec{R}))}_{\rightarrow \mathcal{O}(aE)} \right] w_{n\vec{R}}(\vec{r}) \\ &= \delta_{nn'} e^{i\frac{e}{c}[\vec{A}(\vec{R}) - \vec{A}(\vec{R}')] \cdot \vec{R}'} \left\{ \tilde{E}_n(R - R') + e\Phi(R) \delta_{RR'} \right\} + \mathcal{O}(aE, aB) \quad (2.58) \end{aligned}$$

Die gleichen Matrixelemente hat der Operator $E_n \left(p - \frac{e}{c} \vec{A}(\vec{r}) \right) + e\Phi(\vec{r})$ bezüglich der Basis $\hat{\psi}_{nR}$

$$\begin{aligned} \langle \widetilde{n'R'} | E_n \left(p - \frac{e}{c} \vec{A}(\vec{r}) \right) | \widetilde{nR} \rangle \\ = e^{i\frac{e}{c}[\vec{A}(\vec{R}) \cdot \vec{R} - \vec{A}(\vec{R}') \cdot \vec{R}']} \langle n'R' | \underbrace{E_n \left(p - \frac{e}{c} \vec{A}(\vec{r}) \right)}_{= \sum_{\vec{R}} \tilde{E}_n(\vec{R}) e^{i(p - \frac{e}{c} \vec{A}(\vec{r})) \cdot \vec{R}}} | nR \rangle \quad (2.59) \end{aligned}$$

wobei $|nR\rangle$ die alten, unmodifizierten Wannierzustände sind und im Exponenten in der letzten Zeile die Operatoren $p\tilde{R}$ und $A(r)\tilde{R} \sim r \cdot (\tilde{R} \times B)$ vertauschen (beachte: B und \tilde{R} sind klein). Da ferner

$$e^{i(p - \frac{e}{c}\vec{A}(\vec{r}))\tilde{R}}|nR\rangle = e^{-i\frac{e}{c}\vec{A}(\vec{r})\tilde{R}}e^{i\tilde{p}\tilde{R}}|nR\rangle = e^{-i\frac{e}{c}\vec{A}(\vec{r})\tilde{R}}|n(R - \tilde{R})\rangle \quad (2.60)$$

ergibt sich nach einer Verschiebung der Summationsvariablen $\tilde{R} \rightarrow R - \tilde{R}$:

$$\begin{aligned} & \langle n'\widehat{R}'|E_n\left(p - \frac{e}{c}\vec{A}(\vec{r})\right)|n\widehat{R}\rangle \\ &= e^{i\frac{e}{c}[\vec{A}(\tilde{R})\tilde{R} - \vec{A}(\tilde{R}')\tilde{R}']} \langle n'R'| \sum_{\tilde{R}} \tilde{E}_n(R - \tilde{R}) e^{i\frac{e}{c}\vec{A}(\vec{r})(\tilde{R} - R)} |n\tilde{R}\rangle \end{aligned} \quad (2.61)$$

Wegen der Lokalität der Wannierzustände kann in der letzten Zeile benutzt werden, daß nur \tilde{R} Werte beitragen, die nicht zu stark von R' und R abweichen. Sodann kann im Exponenten $A(r)$ durch $A(\tilde{R})$ ersetzt werden, der Fehler ist $\mathcal{O}(aB)$. Dann trägt aber nur der Term mit $(n\tilde{R})$ gleich $(n'R')$ bei:

$$\langle n'\widehat{R}'|E_n\left(p - \frac{e}{c}\vec{A}(\vec{r})\right)|n\widehat{R}\rangle = \delta_{nn'} e^{i\frac{e}{c}[\vec{A}(\tilde{R}) - \vec{A}(\tilde{R}')]\tilde{R}} \tilde{E}_n(R - R') + \mathcal{O}(aB). \quad (2.62)$$

Nun ist der Term in eckigen Klammern im Exponenten von $\mathcal{O}(aB)$, da $R - R'$ nicht groß werden kann. Sodann kann der Vorfaktor R durch R' ersetzt werden und wir erhalten die gewünschte Beziehung

$$\langle n'\widehat{R}'|H_n|n\widehat{R}\rangle = \langle n'\widetilde{R}'|H|n\widetilde{R}\rangle, \quad QED. \quad (2.63)$$

In Übung zu zeigen:

$$\begin{aligned} \dot{\vec{r}} &= \vec{\nabla}_{\vec{k}} E_n(\vec{k}) \\ \dot{\vec{k}} &= \frac{e}{c} (\vec{\nabla}_{\vec{k}} E_n(\vec{k})) \times \vec{B} + e\vec{E} \end{aligned} \quad (2.64)$$

[Ausgangspunkt sind die Bewegungsgleichungen im Heisenbergbild für einen Operator A :

$$i\dot{A}(t) = [A(t), H_n] \quad (2.65)$$

Die beiden fundamentalen Observablen \vec{r} und der eichinvariante Impuls $\vec{k} = \frac{1}{i}\vec{\nabla} - \frac{e}{c}\vec{A}(\vec{r})$ erfüllen die kanonischen Vertauschungsrelationen

$$[r_\alpha, k_\beta] = i\delta_{\alpha\beta}, \quad [k_\alpha, k_\beta] = i\frac{e}{c}\epsilon_{\alpha\beta\gamma}B_\gamma. \quad (2.66)$$

Es folgen die Bewegungsgleichungen

$$[\vec{r}, H_n] = i\vec{\nabla}_{\vec{k}} H_n = i\vec{\nabla}_{\vec{k}} E_n(\vec{k}) \longrightarrow \dot{\vec{r}} = \vec{\nabla} E_n(\vec{k}) \quad (2.67)$$

sowie

$$[k_\alpha, H_n] = i\frac{e}{c}\epsilon_{\alpha\beta\gamma} \frac{\partial E_n(\vec{k})}{\partial k_\beta} B_\gamma - ie \frac{\partial \Phi}{\partial r_\alpha},$$

$$\longrightarrow \dot{\vec{k}} = \frac{e}{c} \left(\vec{\nabla} E_n(\vec{k}) \right) \times \vec{B} + e\vec{E} \quad (2.68)$$

Aus diesen Beziehungen folgt

$$\dot{\vec{v}} = \frac{\partial}{\partial \vec{k}} \vec{v}(\vec{k}) \cdot \dot{\vec{k}} = \left(\frac{1}{m^*(\vec{k})} \right)_{ij} F_j. \quad (2.69)$$

Der eichinvariante Impulsoperator gehorcht also den klassischen Bewegungsgleichungen. Ein Elektron im Kristallfeld verhält sich ähnlich wie ein freies Elektron nach Ersetzen der Masse m durch m^* (Beschleunigungstheorem). Insbesondere hängt die Beschleunigung vom Zustand \vec{k} ab. Im allgemeinen erfolgt sie nicht in Richtung der Kraft.]

Wir diskutieren separat:

1) Homogenes elektrisches Feld

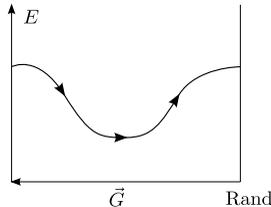
Die Bewegungsgleichung ist leicht gelöst

$$\vec{k}(t) = \vec{k}_0 + e\vec{E} \cdot t \quad (2.70)$$

Ferner ist die totale Energie

$$E_{\text{total}} = E(\vec{k}) - e\vec{E} \cdot \vec{r} \quad (2.71)$$

eine zeitliche Konstante, da identisch mit H . Unter der Wirkung von \vec{E} wandert das Elektron durch das Band ohne in ein anderes Band zu springen. Im Ortsraum führt das Elektron eine periodische Bewegung durch. Je nach Bedarf kann im Impulsraum mit dem wiederholten oder dem reduzierten Schema gearbeitet werden [im letzteren Fall springt das Elektron am Zonenrand mit einem Bragg-Reflex von \vec{k} nach $\vec{k} - \vec{G}$].



Wir ziehen unsere Schlußfolgerungen:

- Bei einem vollen Band bewegen sich alle einzelnen \vec{k} -Plätze, dies geschieht gleichmäßig, d.h. zu jeder Zeit haben wir ein volles Band

$$\vec{j}_{\text{Band}} = \sum_{\vec{k} \in \text{BZ}} e\vec{v}(\vec{k}) = \sum_{\vec{k} \in \text{BZ}} e\vec{v}(-\vec{k}) = - \sum_{\vec{k} \in \text{BZ}} e\vec{v}(\vec{k}) = 0 \quad (2.72)$$

Aus dieser Tatsache folgt die Klassifikation der Festkörper in Leiter und Nichtleiter.

Trägt jede Elementarzelle aus r Atomen r' Elektronen bei, können $r'/2$ Bänder voll besetzt werden.

- für $r' = 2m + 1$ liegt immer ein Metall vor (einfaches Metall: Alkali; Bandüberlapp (s und d -Bänder): Übergangsmetalle).
 - für $r' = 2m$ liegt ohne Bandüberlapp ein Nichtleiter vor (große Lücke: Isolator; kleine Lücke: Halbleiter); bei Bandüberlapp \rightarrow Metall ("echtes" Metall: z.B. Erdalkali; Halbmetall)
- Ein teilweise gefülltes Band müßte bei Abwesenheit von Streuprozessen periodisch durch das Band laufen \rightarrow starke periodische Ströme. Dies wird natürlich nicht beobachtet, da eine Fermifläche (Grenzfläche zwischen besetzten und unbesetzten Einteilchen-Zuständen), die nicht entlang von $E(\vec{k}) = \text{konstant}$ verläuft, instabil ist.
- Zumindest theoretisch folgt aus der periodischen Bewegung der Elektronen im Ortsraum mittels Korrespondenzprinzips, daß Energie-Niveaus diskret sind (Stark-Leitern). Die experimentelle Realisierung ist fraglich.

2. Homogenes Magnetfeld

Bewegungsgleichung

$$\dot{\vec{k}} = \frac{e}{c} \vec{v} \times \vec{B}, \quad \vec{v} = \nabla_{\vec{k}} E(\vec{k}) \quad (2.73)$$

Das Elektron läuft im k -Raum senkrecht zu \vec{v} und damit in einer $E(\vec{k}) = \text{konstant}$ -Fläche. Die Bahn im k -Raum ist als Schnitt von $E(\vec{k}) = E(\vec{k}_0)$ mit der Ebene senkrecht zu \vec{B} durch \vec{k}_0 eindeutig bestimmt. Diese Linien können (a) geschlossen oder (b) offen sein. Aus der Bewegungsgleichung folgt

$$\dot{\vec{k}}(t) - \vec{k}_0 = \frac{e}{c} (\vec{R}(t) - \vec{R}_0) \times \vec{B} \quad (2.74)$$

Die Bewegung im Ortsraum projiziert auf eine Ebene senkrecht zu \vec{B} hat dieselbe Gestalt wie im k -Raum um 90° gedreht und um $\frac{c}{e} \frac{1}{B}$ skaliert.

Fazit: Je nach Bandstruktur ist die Bahnkurve im Ortsraum (senkrecht zu \vec{B}) (a) geschlossen oder (b) offen, was von Bedeutung für Transporteigenschaften im Magnetfeld ist. Man beachte, daß für (a) und (b) i.a. eine überlagerte Bewegung parallel zu \vec{B} erfolgt.

Beispiel: (offene Flächen): Edelmetalle (Ag, Au, Cu), fcc -Gitter, Fermifläche berührt in (111)-Richtung die 8 Sechsecke auf $1/5$ der Sechseck-Fläche (Bild: s. Kittel).

Stichworte:

- Zyklotronfrequenz bestimmt durch Geometrie der Fermifläche, genauer

$$\frac{2\pi}{\omega_c} = \frac{c}{|e|B} \frac{dS}{dE} \quad (2.75)$$

wobei $S(E)$ der Flächeninhalt des Schnittes aus Niveaufläche zur Energie E im k -Raum mit Ebene senkrecht zu \vec{B} durch \vec{k}_0 ist.

- Die Zyklotronmasse ist $m_c := \frac{|e|B}{c\omega_c} = \frac{1}{2\pi} \frac{dS}{dE}$.
- Azbel-Kaner-Resonanz: Absorption eines Mikrowellenfeldes an Oberfläche eines Metalls bei Resonanz $\omega = \omega_c$.

In unserer halbklassischen Beschreibung fehlen

- Diamagnetismus
- Oszillationen, z.B. der Magnetisierung auf $1/B$ -Skala (de-Haas-van-Alphen-Effekt). Näherungsweise erhalten wir nach dem Korrespondenzprinzip:

$$\begin{aligned} \Delta E &= \hbar\omega_c = \frac{2\pi|e|B}{c\Delta S/\Delta E} \\ \Rightarrow \Delta S &= \frac{2\pi|e|B}{c} \end{aligned} \quad (2.76)$$

Damit zerfällt die BZ in Landau-Zylinder. Wenn die Zylinder bei Änderung des Magnetfeldes durch die Fermifläche treten, kommt es zu starken Änderungen der Magnetisierung etc. (Oszillationen).

Eine exakte Behandlung für freie Teilchen im B -Feld erfolgt in den Übungen.

Landau-Quantisierung

Freie Elektronen im homogenen Magnetfeld in Landau-Eichung:

$$\begin{aligned} H &= \frac{1}{2m} \left(\vec{p} - \frac{e}{c} \vec{A} \right)^2, \quad \vec{B} = (0, 0, B), \quad \vec{A} = (0, Bx, 0), \\ &= \frac{1}{2m} [p_x^2 + p_z^2 + (p_y + m\omega_c x)^2], \quad \omega_c = -\frac{eB}{cm} \quad (\text{Zyklotronfrequenz}) \end{aligned}$$

Ansatz für Eigenzustände: $\psi(x, y, z) = e^{i(k_y y + k_z z)} \phi(x)$

$$\longrightarrow \mathcal{H}\phi(x) = E\phi(x), \quad \mathcal{H} := \frac{k_z^2}{2m} + \frac{1}{2m} \left[p_x^2 + m^2\omega_c^2 \left(x + \frac{k_y}{m\omega_c} \right)^2 \right]. \quad (2.77)$$

Verbleibendes Problem: harmonischer Oszillator an der Stelle $x_0 = -\frac{k_y}{m\omega_c}$, Lösung mit $\phi_n(x)$ Hermite-Funktionen.

Spektrum ist:

$$E = \frac{k_z^2}{2m} + \hbar\omega_c(n + 1/2) \quad (2.78)$$

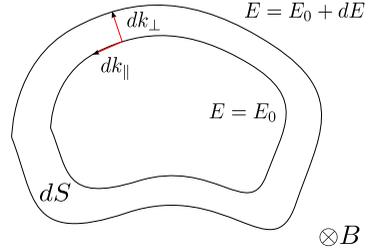
Beachte: der Energiewert hängt nicht explizit von k_y ab, daher gibt es eine nichttriviale Entartung. Legen wir das Volumen $V = L_x L_y L_z$ zu Grunde, so folgt aus $-\frac{L_x}{2} \leq x_0 \leq \frac{L_x}{2}$ die Bedingung $-\frac{m\omega_c}{2} L_x \leq k_y \leq \frac{m\omega_c}{2} L_x$. In der Wellenzahlfläche der Abmessung $k_y \times dk_z$ liegen

$$\frac{L_y}{2\pi} \frac{L_z}{2\pi} \left(\int_{-\frac{m\omega_c}{2} L_x}^{\frac{m\omega_c}{2} L_x} dk_y \right) dk_z = m\omega_c \frac{V}{(2\pi)^2} dk_z \quad (2.79)$$

viele Zustände, was der Entartung von E entspricht.]

[Zyklotronfrequenz

$$\begin{aligned}
 |\dot{\vec{k}}| &= \dot{k}_{\parallel} = \frac{|e|\hbar}{c} v_{\perp} B \\
 \text{Periode } T &= \frac{c}{|e|\hbar B} \oint \frac{dk_{\parallel}}{v_{\perp}} \\
 dE &= \frac{\partial E}{\partial \vec{k}} d\vec{k}_{\perp} = \vec{v} d\vec{k}_{\perp} = v_{\perp} dk_{\perp} \\
 \oint \frac{dk_{\parallel}}{v_{\perp}} &= \oint \frac{dk_{\parallel} dk_{\perp}}{dE} = \frac{dS}{dE} \\
 T &= \frac{c}{|e|\hbar B} \frac{dS}{dE}. \quad (2.80)
 \end{aligned}$$



Die Periodendauer ist durch die Geometrie der Fermifläche bestimmt, dies ermöglicht deren Ausmessung.

Speziell: Azbel-Kaner-Resonanz in Metallen

Hier werden B -Felder von 1 – 10 KGauss benutzt, Bahnradius ca. 10^{-3} mm. Das Mikrowellenfeld E dringt bis zu einer Länge δ ein, wobei starke Absorption auftritt bei Frequenz $\omega = n\omega_c$ (Resonanz).]

2.7 Zustandsdichte

Häufig steht man vor der Aufgabe, Summen über die elektronischen Zustände durchzuführen $Q_n = 2 \sum_{\vec{k}} Q_n(\vec{k})$ (Faktor 2 für Spin). Meist hängt die zu betrachtende Größe von \vec{k} nur über $E_n(\vec{k})$ ab, $Q_n(\vec{k}) = f(E_n(\vec{k}))$

$$\sum_{\vec{k}} f(E_n(\vec{k})) = \int \mathcal{D}_n(E) f(E) dE \quad (2.81)$$

wobei

$$\mathcal{D}_n(E) dE = \text{Anzahl der Einteilchenzustände im Intervall } [E, E + dE]. \quad (2.82)$$

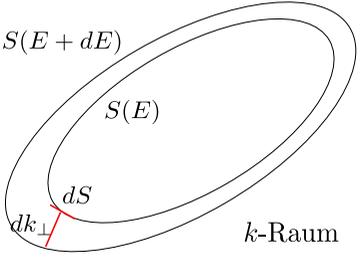
Da die Zustandsdichte volumenproportional ist, bietet es sich an, die Zustandsdichte $D_n(E)$ pro Volumeneinheit einzuführen

$$D_n(E) = \frac{\mathcal{D}_n(E)}{V} \quad (2.83)$$

Wir hatten gesehen, daß in drei Dimensionen jeder Wellenzahlvektor \vec{k} ein zugehöriges Volumen $(2\pi)^3/V$ besitzt, also ist die Zustandsdichte des n -ten Bandes gegeben durch

$$D_n(E)dE = \frac{1}{V} \cdot \frac{V}{(2\pi)^3} \int_{E < E_n(\vec{k}) < E+dE} d^3k = \frac{1}{(2\pi)^3} \int_{E < E_n(\vec{k}) < E+dE} d^3k \quad (2.84)$$

Oder ausgedrückt durch die $E_n(\vec{k}) = E$ -Niveaufläche:

$$\begin{aligned} d^3k &= dS dk_{\perp} \\ dE &= |\nabla_{\vec{k}} E_n| dk_{\perp} \Rightarrow d^3k = \frac{dS}{|\nabla_{\vec{k}} E_n|} dE \\ D_n(E) &= \frac{1}{(2\pi)^3} \int_{E(\vec{k})=E\text{-Niveau-F1.}} \frac{dS}{|\nabla_{\vec{k}} E_n|} \end{aligned} \quad (2.85)$$


Beachte

- Wegen Spinentartung können wir immer einen Faktor 2 anbringen
- in beliebigen Dimensionen gilt

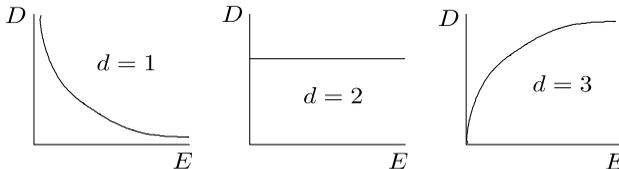
$$D_n(E) = \frac{1}{(2\pi)^d} \int_{E(\vec{k})=E} \frac{dS}{|\nabla_{\vec{k}} E_n|} \quad (2.86)$$

- in 1-dim:

$$D_n(E) = \frac{1}{2\pi} \sum_{E(\vec{k})=E} \frac{1}{|\nabla_{\vec{k}} E_n|} \quad (2.87)$$

Beispiel: freie Teilchen, $E = \frac{k^2}{2m}$, $\nabla E = \frac{\vec{k}}{m}$, $|k| = \sqrt{2mE}$

$$\begin{aligned} D_n(E) &= \frac{1}{(2\pi)^d} \frac{m}{\sqrt{2mE}} \int dS \\ \int dS &= \begin{cases} 2, & d=1 \\ 2\pi\sqrt{2mE}, & d=2 \\ 4\pi\sqrt{2mE}^2, & d=3 \end{cases} \\ D_n(E) &= \begin{cases} \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{m}{2}} \frac{1}{\sqrt{E}}, & d=1 \\ \frac{m}{2\pi}, & d=2 \\ \frac{1}{2\pi^2} \sqrt{2m^3 E}, & d=3 \end{cases} \end{aligned} \quad (2.88)$$



Beispiel: Halbleiter. Wir nehmen an, daß Valenzband und Leitungsband Maximum und Minimum bei $\vec{k} = 0$ haben (häufig erfüllt)

$$E_c = +\frac{\Delta}{2} + \left(\frac{k_1^2}{2m_{1c}^*} + \frac{k_2^2}{2m_{2c}^*} + \frac{k_3^2}{2m_{3c}^*} \right) + O(k^4)$$

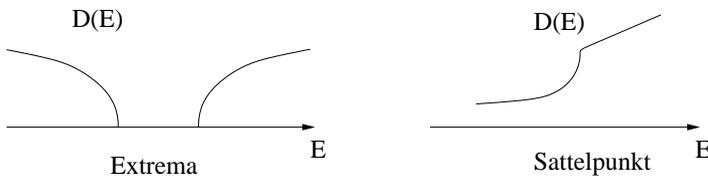
$$E_v = -\frac{\Delta}{2} + \left(\frac{k_1^2}{2m_{1v}^*} + \frac{k_2^2}{2m_{2v}^*} + \frac{k_3^2}{2m_{3v}^*} \right) + O(k^4) \quad (2.89)$$

Durch geeignetes Skalieren der Achsen im Integral folgt sofort

$$D(E) = \frac{1}{2\pi^2} \sqrt{2|m_1^*m_2^*m_3^*|} \begin{cases} \sqrt{E - \frac{\Delta}{2}} \\ \sqrt{-\frac{\Delta}{2} - E} \end{cases} \quad (2.90)$$

Allgemeine Definition **kritische Punkte**: stationäre Punkte von $E(\vec{k})$, d.h. $\nabla E(\vec{k}) = 0$. Diese ziehen in der Zustandsdichte **van-Hove-Singularitäten** nach sich, siehe oben. Vollständige Behandlung in Übungen.

In 3d:

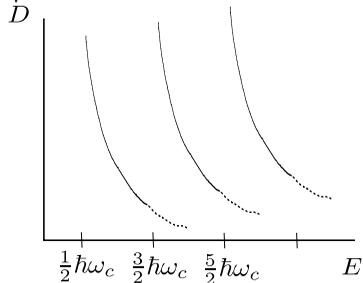


Beispiel: freies Elektron im Magnetfeld (Landau-Zylinder)

n . Band: $E = \frac{k_z^2}{2m} + E_n$, $E_n = \hbar\omega_c(n + 1/2)$

Entartung = $m\omega_c \frac{V}{(2\pi)^2} dk_z$, $dE = \frac{k_z}{m} dk_z = \sqrt{\frac{2(E-E_n)}{m}} dk_z$

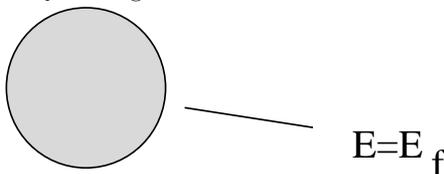
$$D_n(E) = \frac{1}{(2\pi)^2} (2m)^{3/2} \frac{\omega_c}{2} \frac{\Theta(E - E_n)}{\sqrt{E - E_n}} \quad (2.91)$$



2.8 Fermiflächen

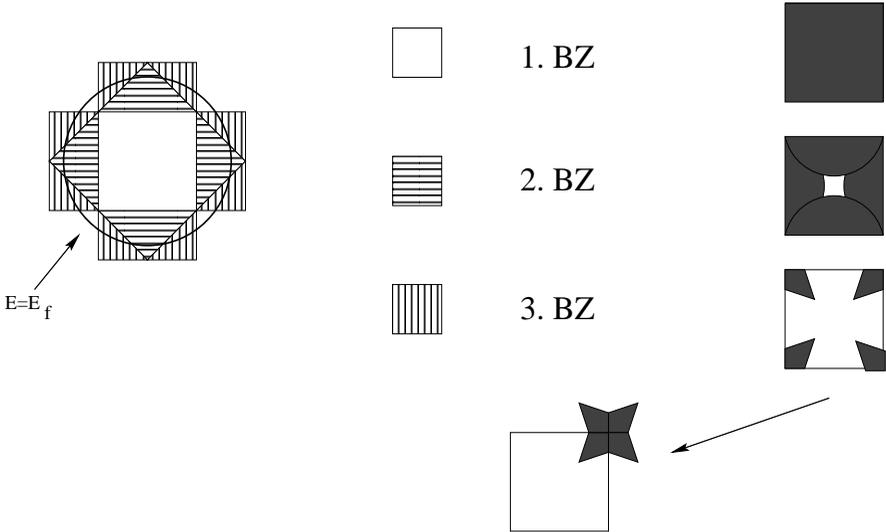
In Metallen mit teilweise gefüllten Bändern interessieren vor allem die Fermiflächen, d.h. $E(\vec{k}) = E_f$ -Flächen im k -Raum. Wir untersuchen die möglichen Strukturen in 2d.

a) freies Elektron im Quadratgitter



Kreis umschließt die besetzten Zustände; in 3-dim: Fermikugel

Arbeiten wir im reduzierten Bandschema statt des ausgedehnten Schemas, so müssen wir die Fermifläche auf die 1. BZ reduzieren und wir erhalten recht komplizierte Strukturen. Für 4 Elektronen pro Einheitszelle (2 volle Bänder):

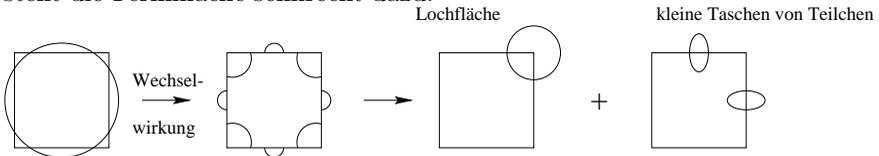


Das 4. Band enthält weitere kleine “Taschen” mit Rändern, die am Zonenrand spiegelsymmetrisch zum 3. Band verlaufen.

In 3-dim gibt es noch kompliziertere Gebilde, bekannt ist beim *fcc*-Gitter von freien Elektronen das Gebilde in der 3. BZ als Monster.

b) In realen Bändern treten an den Rändern Energielücken auf

→ die Normalkomponente von $\vec{\nabla}_{\vec{k}} E_n(\vec{k})$ bzgl. Zonenrand ist null, folglich steht die Fermifläche senkrecht dazu.



→ (ebenso) Tendenz zum Auffüllen einer Zone bzw. eines Bandes bevor man zum nächsten geht.

Bisher haben wir also: geschlossene Fermifläche um

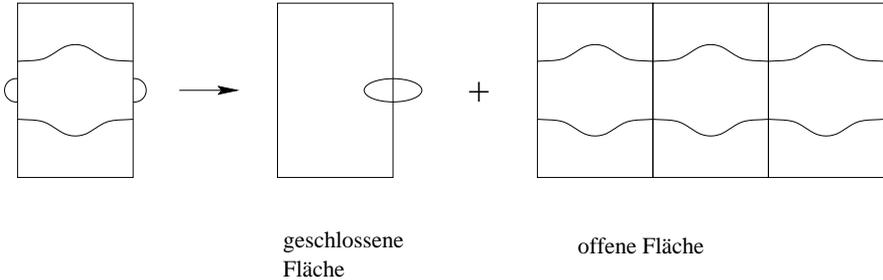
- Teilchen (∇E zeigt nach außen)
 - Löcher (∇E zeigt nach innen)
- Dynamik im Magnetfeld

$$\vec{k} = \frac{e}{c} \vec{v} \times \vec{B}, \quad \vec{v} = \nabla_{\vec{k}} E(\vec{k}) \tag{2.92}$$

Bandzustände umlaufen die Fermifläche in den obigen Fällen mit umgekehrten Sinn \rightarrow Beschreibung im 2. Fall angepaßter bei Übergang zu Löchern mit Ladung $(-e)$.

Daneben gibt es noch die offenen Flächen.

Beispiel: (Rechteckgitter)



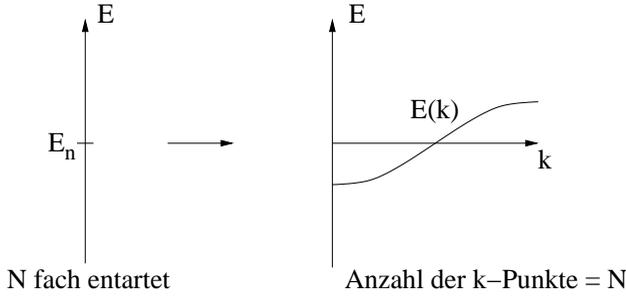
Der Magnetowiderstand, d.h. die Magnetfeldabhängigkeit von $\rho \parallel (H) = E_x/j_x$ und $\rho \perp (H) = E_y/j_x$, zeigt komplexes Verhalten (insbesondere im transversalen Fall): abhngig von der Geometrie der Fermifläche Wachsen über alle Schranken für $H \rightarrow \infty$ bzw. Sättigung (Literatur: offene Bahnen \rightarrow Wachsen, Geschlossene Bahnen \rightarrow Sättigung)

2.9 Bandberechnung

Stark gebundenes Elektron (Tight-Binding-Approximation, Linear Combination of Atomic Orbitals)

In Isolatoren bzw. tiefliegenden Bändern der Kristalle gehen wir von der Vorstellung aus, daß Elektronen im wesentlichen an den Atomen sitzen und nur mit sehr geringer Wahrscheinlichkeit im Zwischenbereich. Spätestens bei höherliegenden Zuständen müssen wir diese Vorstellung aufgeben. Wir versuchen Eigenzustände durch Überlagerung der atomaren Wellenfunktionen zu konstruieren.

Qualitativ erwarten wir, daß Atomorbitale zu verschiedenen Atomen überlappen. Die scharfen Energiewerte, d.h. die hohe Entartung, wird aufgehoben und Bänder bilden sich aus, deren Breiten mit wachsendem Überlapp der Orbitale steigen.



($N = \#\text{Kerne}$)

Es seien n Atomorbitale gegeben $\phi_i(\vec{r})$ ($i = 1, 2, \dots, n$). Wir wollen nun den Kristall aus vielen Einheitszellen zusammensetzen und nehmen der Einfachheit an, daß 1 Atom pro Einheitszelle vorliegt. Die Orbitale seien orthonormiert

$$\int d^3r \phi_i^*(r) \phi_j(r) = \delta_{i,j} \quad (2.93)$$

Die zugeordneten Blochfunktionen lauten

$$\psi_{\vec{k},j} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k}\vec{R}} \phi_j(\vec{r} - \vec{R}) \quad (2.94)$$

Diese Funktionen sind i.a. nicht orthonormiert (d.h. ϕ_i sind keine Wannierzustände). Es gilt

$$\begin{aligned} I_{i,j}(\vec{k}) &:= \langle \psi_{\vec{k},i} | \psi_{\vec{k},j} \rangle = \frac{1}{N} \sum_{\vec{R}, \vec{R}'} e^{i\vec{k}(\vec{R} - \vec{R}')} \int_V d^3r \phi_i^*(\vec{r} - \vec{R}') \phi_j(\vec{r} - \vec{R}) \\ &\longrightarrow \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k}\vec{R}} \tilde{I}_{i,j}(\vec{R}) \end{aligned} \quad (2.95)$$

im Limes $N \rightarrow \infty$, wobei definiert wurde

$$\tilde{I}_{i,j}(\vec{R}) = \int_{\mathbb{R}^3} d^3r \phi_i^*(\vec{r}) \phi_j(\vec{r} - \vec{R}), \quad (\tilde{I}_{i,j}(0) = \delta_{i,j}) \quad (2.96)$$

(V)

Die Zustände $\psi_{\vec{k},j}$ sind noch keine Eigenzustände des Hamiltonoperators, man hat vielmehr eine geeignete Überlagerung zu bilden. Praktisch muß die Zahl n der Orbitale beschränkt werden. Dies ist die Approximation der *LCAO*-Methode.

Wir werden auf das verallgemeinerte Diagonalisierungsproblem der Matrix h geführt

$$h_{i,j}(\vec{k}) := \langle \psi_{\vec{k},i} | H | \psi_{\vec{k},j} \rangle \longrightarrow \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k}\vec{R}} \tilde{h}_{i,j}(\vec{R}) \quad (2.97)$$

im Limes $N \rightarrow \infty$, wobei

$$\tilde{h}_{i,j}(\vec{R}) = \int_{\mathbb{R}^3} d^3r \phi_i^*(\vec{r}) H \phi_j(\vec{r} - \vec{R}) \quad (2.98)$$

Achtung: die zugrundeliegende Basis ist nicht orthonormiert! Ansatz:

$$\begin{aligned} \psi_{\vec{k}} &= \sum_j c_j \psi_{\vec{k},j} \\ H \psi_{\vec{k}} &= E(\vec{k}) \psi_{\vec{k}} \longrightarrow \sum_j h_{i,j}(k) c_j = E(\vec{k}) \sum_j I_{i,j}(k) c_j \end{aligned} \quad (2.99)$$

Säkulargleichung

$$\text{Det}(h(\vec{k}) - E(\vec{k})I(\vec{k})) = 0 \quad (2.100)$$

Man erhält daher nicht die Eigenwerte von h , sondern von $I^{-1/2}hI^{-1/2}$!

Eine Vereinfachung stellt sich ein, falls $\tilde{I}(\vec{R})$ schnell abfällt:

- nur Berücksichtigung der kleinsten $\vec{R} \neq 0$ (nächste Nachbarn),
- Entwicklung von $I^{-1/2}$

$$I^{-1/2} = \left(id + \sum_{\vec{R} \neq 0} e^{i\vec{k}\vec{R}} \tilde{I}(\vec{R}) \right)^{-1/2} = id - \frac{1}{2} \sum_{\vec{R} \neq 0} e^{i\vec{k}\vec{R}} \tilde{I}(\vec{R}) \quad (2.101)$$

Daher

$$I^{-1/2}hI^{-1/2} = \tilde{h}(0) + \sum_{\vec{R} \neq 0} e^{i\vec{k}\vec{R}} \left[\tilde{h}(\vec{R}) - \frac{1}{2} \left(\tilde{I}(\vec{R})\tilde{h}(0) + \tilde{h}(0)\tilde{I}(\vec{R}) \right) \right] \quad (2.102)$$

Hier wurde berücksichtigt, daß mit $\tilde{I}(\vec{R})$ auch $\tilde{h}(\vec{R})$ klein ist. Beachte: $\tilde{h}(\vec{R})$ und $\tilde{h}(0)\tilde{I}(\vec{R})$ sind von derselben Größenordnung; $\tilde{I}(\vec{R})$ -Beiträge können nicht vollständig ignoriert werden!

Beispiel: fcc -Gitter, Berücksichtigung von einem Orbital (s), d.h. $n = 1$, nur nächste Nachbarn $\vec{R} = \frac{a}{2}(0, \pm 1, \pm 1)$, $\frac{a}{2}(\pm 1, 0, \pm 1)$, $\frac{a}{2}(\pm 1, \pm 1, 0)$

Die Größen $\tilde{I}(\vec{R})$, $\tilde{h}(\vec{R})$ sind nur abhängig vom Abstand $|\vec{R}|$, da s -Orbitale sphärisch symmetrisch. Definiere:

$$\begin{aligned} f(\vec{k}) &= \sum_{\vec{R} \text{ n.Nachb.}} e^{i\vec{k}\vec{R}} \\ &= 4 \left(\cos \frac{ak_y}{2} \cos \frac{ak_z}{2} + \cos \frac{ak_x}{2} \cos \frac{ak_z}{2} + \cos \frac{ak_x}{2} \cos \frac{ak_y}{2} \right) \end{aligned} \quad (2.103)$$

Also lautet das s -Band $E(\vec{k}) = \tilde{h}(0) + [\tilde{h}(\vec{R}) - \tilde{h}(0)\tilde{I}(\vec{R})]f(\vec{k})$.

Schwach gebundenes Elektron Für kleines effektives Potential V (scheinbar unrealistisch, da immer divergentes Coulomb-Potential anwesend):

$$H = H_0 + V, \quad H_0 = \frac{p^2}{2m} \longrightarrow e(\vec{k}) = \frac{\vec{k}^2}{2m}$$

Eigenzustand zu H_0 : $|\vec{k}\rangle$ d.h. ebene Welle $\frac{e^{i\vec{k}\vec{r}}}{\sqrt{V}}$ (2.104)

Anwendung von Störungstheorie 2. Ordnung zur Bestimmung von $E(\vec{k})$

$$E(\vec{k}) = e(\vec{k}) + \langle \vec{k} | V | \vec{k} \rangle + \sum_{\vec{G}' \neq 0} \frac{|V_{\vec{G}'}|^2}{e(\vec{k}) - e(\vec{k} - \vec{G}')}, \quad V_{\vec{G}'} = \langle \vec{k} | V | \vec{k} - \vec{G}' \rangle \quad (2.105)$$

dabei vorausgesetzt: $V_{\vec{G}'}$ klein gegen $e(\vec{k}) - e(\vec{k} - \vec{G}') \neq 0$. Diese Störungsrechnung bricht zusammen, wenn $e(\vec{k}) = e(\vec{k} - \vec{G}')$. (Erinnerung: Entartungsbedingung führt auf Programm der elastischen Streuung am Kristall, Impuls- und Energie-Erhaltung: $\vec{k} \rightarrow \vec{k}' = \vec{k} - \vec{G}'$, $k^2 = k'^2$; Lösung: Bragg-Fläche = Brillouin-Zonen-Rand).

Hier behelfen wir uns mit entarteter Störungstheorie (Entartung auf Z-Rand mindestens 2, an speziellen Punkten auch höher.) Erinnerung an Schrödingergleichung in Fourierdarstellung (siehe (2.10) in Komponenten, d.h. Wellenvektor ist

$$\begin{pmatrix} \cdot \\ \cdot \\ \psi_{\vec{k}-\vec{G}} \\ \psi_{\vec{k}} \\ \psi_{\vec{k}+\vec{G}} \\ \cdot \\ \cdot \end{pmatrix}$$

und

$$[e(\vec{k} - \vec{G}') - E] \psi_{\vec{k}-\vec{G}'} + \sum_{\vec{G}'} V_{\vec{G}'-\vec{G}'} \psi_{\vec{k}-\vec{G}'} = 0 \quad (2.106)$$

Die Approximation für \vec{k} in Nähe von $e(\vec{k}) = e(\vec{k} - \vec{K})$

$$\begin{aligned} (G \rightarrow 0, G' \rightarrow 0, \vec{K}) \quad & [e(\vec{k}) + V_0 - E] \psi_{\vec{k}} + V_{\vec{K}} \psi_{\vec{k}-\vec{K}} = 0 \\ (G \rightarrow \vec{K}, G' \rightarrow 0, \vec{K}) \quad & V_{-\vec{K}} \psi_{\vec{k}} + [e(\vec{k} - \vec{K}) + V_0 - E] \psi_{\vec{k}-\vec{K}} = 0 \end{aligned} \quad (2.107)$$

Lösung:

$$E^\pm = \frac{1}{2} [e(\vec{k}) + e(\vec{k} - \vec{K})] + V_0 \pm \frac{1}{2} \sqrt{[e(\vec{k}) - e(\vec{k} - \vec{K})]^2 + 4|V_{\vec{K}}|^2} \quad (2.108)$$

Beachte: $V_{-\vec{K}} = V_{\vec{K}}^*$. Für $e(\vec{k}) = e(\vec{k} - \vec{K})$ gilt $E^\pm = e(\vec{k}) + V_0 \pm |V_{\vec{K}}|$. Störungsrechnung nach einer ebenen Welle bricht immer am Rand der BZ

zusammen.

Fazit: Bei noch so kleiner Störung benötigen wir in der Nähe der Randfläche mindestens 2 ebene Wellen, an den Eckpunkten 3; in 3 Dimensionen entsprechend mehr.

OPW-Methode (Orthogonalized Plane Wave)

Die Darstellung von Blochfunktionen durch ebene Wellen ist ungünstig, da wir sehr viele (mehrere hundert) mitnehmen müssen aus folgenden Gründen

- Störungsrechnung bricht am Rand zusammen,
- wichtiger: Potential $V(r)$ ist sehr stark in der Nähe der Atome.

Tatsächliches Verhalten der $\psi(r)$:

Im inneratomaren Bereich sind die $\psi(r)$ sehr ähnlich den atomaren Eigenfunktionen. Die entsprechenden starken Oszillationen können nur durch viele ebene Wellen approximiert werden. Wir nehmen an, daß die tiefliegenden Bänder bekannt sind, im einfachsten Fall durch atomare Orbitale $|\alpha\rangle = |\vec{R}, n\rangle$ gegeben sind. Wir wollen das Valenz- und Leitungs-Band (hochliegende Bänder) berechnen. Wir wissen: $\psi(\vec{k})$ ist orthogonal auf $|\alpha\rangle$. Definiere (nach Herring 1940) die orthogonalisierte ebene Welle:

$$|OPW\rangle_{\vec{k}} = |\vec{k}\rangle - \sum_{\alpha} |\alpha\rangle \langle \alpha | \vec{k}\rangle, \quad |\vec{k}\rangle \text{ ebene Welle} \quad (2.109)$$

Die $|OPW\rangle$ -Funktion ist orthogonal zu den tiefliegenden Zuständen, d.h. sie zeigt im inneratomaren Bereich starke Oszillationen $\rightarrow |\psi_{\vec{k}}\rangle$ läßt sich allgemein mit wenigen $|OPW\rangle$ gut approximieren.

Sei $P = \sum_{\alpha} |\alpha\rangle \langle \alpha|$ der Projektor auf die Rumpfzustände, d.h. $|OPW\rangle_{\vec{k}} = (1 - P)|\vec{k}\rangle$. Entwicklung der exakten Eigenfunktion $H|\psi_{\vec{k}}\rangle = E(\vec{k})|\psi_{\vec{k}}\rangle$ nach OPWs

$$|\psi_{\vec{k}}\rangle = \sum_{\vec{G}} c_{\vec{k}}(\vec{G}) |OPW\rangle_{\vec{k}+\vec{G}} = (1 - P) \sum_{\vec{G}} c_{\vec{k}}(\vec{G}) |\vec{k} + \vec{G}\rangle = (1 - P)|\phi_{\vec{k}}\rangle \quad (2.110)$$

wobei

$$|\phi_{\vec{k}}\rangle := \sum_{\vec{G}} c_{\vec{k}}(\vec{G}) |\vec{k} + \vec{G}\rangle \quad (2.111)$$

Die Entwicklung nach OPWs konvergiert sehr schnell, wir brauchen also auch in $|\phi_{\vec{k}}\rangle$ entsprechend wenige Terme. Es gilt

$$\begin{aligned} H(1 - P)|\phi_{\vec{k}}\rangle &= E(1 - P)|\phi_{\vec{k}}\rangle \\ \Leftrightarrow \left(\frac{p^2}{2m} + W \right) |\phi_{\vec{k}}\rangle &= E|\phi_{\vec{k}}\rangle \end{aligned} \quad (2.112)$$

mit

$$W(r) = V(r) + (E - H)P = V(r) + \sum_{\alpha} (E - E_{\alpha}) |\alpha\rangle \langle \alpha| \quad (2.113)$$

da $H|\alpha\rangle = E_{\alpha}|\alpha\rangle$.

$W(r)$ heißt **Pseudo-Potential**; $V(r)$ ist im allgemeinen negativ; da $E > E_{\alpha}$, ist der 2. Term positiv und W insgesamt ein schwaches Potential, aber energieabhängig (Beispiel: Al).

(V)

Da W schwach ist, ist $|\phi_{\vec{k}}\rangle$ in 0. Ordnung ebene Welle $|\phi_{\vec{k}}\rangle = |\vec{k}\rangle$.

Approximation: 1 OPW-Rechnung, $|\phi_{\vec{k}}\rangle^o = |\vec{k}\rangle$

$$\rightarrow E(\vec{k}) = e(\vec{k}) + \langle \vec{k} | W | \vec{k} \rangle + \sum_{\vec{G} \neq 0} \frac{|W_{\vec{G}}|^2}{e(\vec{k}) - e(\vec{k} - \vec{G})} \quad (2.114)$$

(Störungstheorie 2. Ordnung)

Bemerkung:

- Bei bekanntem E_{α} und $|\alpha\rangle$ bestimmt sich E aus einer transzendenten Gleichung
- für einfache Metalle läßt sich eine gute Rechnung schon mit wenigen OPWs durchführen (ca. 6-7, mehr ist heute kein Problem)

Neben den besprochenen Methoden gibt es noch

- Zellenmethode (Wigner-Seitz)
- APW-Methode (augmented plane wave): Alternative zu OPW; außen: ebene Wellen, innen: Orbital
- KKR-Methode (Korringa-Kohn-Rostoker: integrale Form der Schrödingergleichung mit Green-Funktion)

Anwendung: Übergangsmetalle und Pseudopotentialmethode Bei einem einfachen Metall haben wir ein einziges Leitungsband weit entfernt von den Energiezuständen der Rumpfelektronen. Bei Übergangsmetallen überlappen ein breites s -Band und schmale d -Bänder:

Auf Grund der Überlappung können wir die d -Zustände nicht so einfach behandeln wie zuvor die Rump fzustände, deren Energien weit unterhalb des Leitungsbandes liegen.

d -Zustand

- atomar: $\left(\frac{p^2}{2m} + v(r)\right) |d\rangle = E_d^0 |d\rangle$, $V(r) = \sum_R v(r - R)$

- Band: $\left(\frac{p^2}{2m} + V(r)\right)|d\rangle = (E_d - \Delta)|d\rangle$, definiert $E_d = \langle d|\frac{p^2}{2m} + V(r)|d\rangle$ mit nichtdiagonalen Operator Δ , d.h. $\langle d|\Delta|d\rangle = 0$ (und allgemeiner $\langle d|\Delta|d'\rangle = 0$). Achtung: $|d\rangle$ ist Blochzustand.

Der Operator Δ mißt die Abweichung, d.h. Überlapp mit s -Band. Exakte Zustände

$$\left(\frac{p^2}{2m} + V\right)|\psi_k\rangle = E(k)|\psi_k\rangle \quad (2.115)$$

Entwicklung (mittels übervollständiger Funktionensysteme):

$$|\psi\rangle = |\phi\rangle - \sum_{\alpha} |\alpha\rangle\langle\alpha|\phi\rangle + \sum_d a_d|d\rangle \quad (2.116)$$

(Da $\langle\alpha|d\rangle = 0$ folgt $\langle\alpha|\psi\rangle = 0$.) Einsetzen in die Schrödingergleichung $(H - E)|\psi\rangle = 0$:

$$\left(\frac{p^2}{2m} + V - E\right)|\phi\rangle + \sum_{\alpha} (E - E_{\alpha})|\alpha\rangle\langle\alpha|\phi\rangle + \sum_d a_d(E_d - E - \Delta)|d\rangle = 0 \quad (2.117)$$

Multiplizieren mit $\langle d|$ und Berücksichtigen von $\langle d|\alpha\rangle = 0$:

$$\langle d|E_d - E - \Delta|\phi\rangle + a_d(E_d - E) = 0 \rightarrow a_d = -\langle d|\phi\rangle + \frac{\langle d|\Delta|\phi\rangle}{E_d - E} \quad (2.118)$$

Damit folgt schließlich:

$$\left(\frac{p^2}{2m} + W - \sum_d \frac{\Delta|d\rangle\langle d|\Delta}{E_d - E}\right)|\phi\rangle = E|\phi\rangle \quad (2.119)$$

wobei

$$W = V + \sum_{\alpha} (E - E_{\alpha})|\alpha\rangle\langle\alpha| + \sum_d (E - E_d)|d\rangle\langle d| + \sum_d (|d\rangle\langle d|\Delta + \Delta|d\rangle\langle d|) \quad (2.120)$$

Wenn $\Delta = 0$ gesetzt wird, werden diese Gleichungen identisch zu den früheren: d -Zustände werden ebenfalls als Rumpfzustände aufgefaßt.

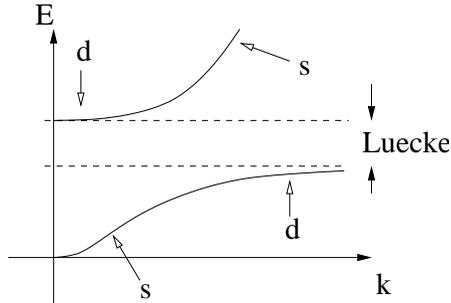
In der Schrödingergleichung haben wir jetzt neben dem Pseudopotential W einen in Δ quadratischen Term: **Hybridisierungs-Term**. Da W klein ist, können wir für $E_d \neq E$ Störungstheorie betreiben. Für $E \rightarrow E_d$ haben wir **Resonanz**. Qualitative Struktur: Multipliziere die Schrödingergleichung mit $\langle\phi|$ und nenne $E_k = \langle\phi|\frac{p^2}{2m} + W|\phi\rangle$ dann

$$E_k - E - \sum_d \frac{|\langle d|\Delta|\phi\rangle|^2}{E_d - E} = 0 \quad (2.121)$$

Im Sinne der Pseudopotentialmethode können wir $|\phi\rangle$ als ebene Welle mit $E_k \simeq e(k)$ annehmen. Sei weiterhin das d -Band flach, d.h. E_d N -fach entartet

$$\begin{aligned} \sum_d \frac{|\langle d|\Delta|\phi\rangle|^2}{E_d - E} &\simeq \frac{|\Delta_k|^2}{E_d - E}, & |\Delta_k|^2 &= \sum_d |\langle d|\Delta|k\rangle|^2 \\ \rightarrow (E - E_d)(E - e(k)) - |\Delta_k|^2 &= 0 \\ \rightarrow E &= \frac{1}{2} \left[E_d + e(k) \pm \sqrt{(E_d - e(k))^2 + 4|\Delta_k|^2} \right] \end{aligned} \quad (2.122)$$

Hybridisierung: “Kreuzung” (Mischung) von Energiebändern



Wir begnügen uns mit diesen qualitativen Betrachtungen.

3 Gitterschwingungen

3.1 Born-Oppenheimer-Näherung

Wir kehren zurück zu unserem Ausgangsproblem, die Eigenwerte des Systems von Elektronen und Kernen zu finden. Der Hamiltonoperator zerfällt in drei Terme

$$\begin{aligned}
 H &= H_A + H_e + H_{eA} = H_A + H_0, & H_0 &:= H_e + H_{eA} \\
 H_A &= \sum_k \frac{P_k^2}{2M_k} + e^2 \sum_{k<l} \frac{Z_k Z_l}{|R_k - R_l|} \\
 H_e &= \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + e^2 \sum_{i<j} \frac{1}{|r_i - r_j|} \\
 H_{eA} &= -e^2 \sum_{i,k} \frac{Z_k}{|r_i - R_k|}
 \end{aligned} \tag{3.1}$$

wobei H_A (H_e) rein atomare (elektronische) Anteile enthält und H_{eA} die Mischterme. Wir wollen nun in atomare Einheiten gehen (Länge, Energie):

$$a = \frac{\hbar^2}{me^2}, \quad E_a = \frac{e^2}{a} \tag{3.2}$$

wobei wir sofort wieder $\hbar = 1$ setzen. Wir führen nun ein

$$H = E_a H', \quad r = ar', \quad p = \frac{p'}{a}, \tag{3.3}$$

und finden $H' = H'_A + H'_e + H'_{eA} = H'_A + H'_0$ sowie

$$\begin{aligned}
 H'_A &= \frac{1}{2} \sum_k \frac{m}{M_k} P_k'^2 + \sum_{k<l} \frac{Z_k Z_l}{|R'_k - R'_l|} \\
 H'_e &= \frac{1}{2} \sum_i p_i'^2 + \sum_{i<j} \frac{1}{|r'_i - r'_j|} \\
 H'_{eA} &= - \sum_{i,k} \frac{Z_k}{|r'_i - R'_k|}
 \end{aligned} \tag{3.4}$$

Wir werden weiter unten häufig in atomaren Einheiten rechnen, evtl. auch ohne dies durch einen Strich anzudeuten.

Das Problem H_0 , in das die Kerne nur durch ihre Position eingehen, haben wir schon betrachtet (für $R_k \equiv R_k^0 :=$ Gleichgewichtslage)

$$H_0 \Phi_\alpha(r; R) = E_\alpha(R) \Phi_\alpha(r; R) \tag{3.5}$$

wobei r (R) eine Kurznotation zur Zusammenfassung aller r_i (R_k) ist. R geht in (3.5) nur als "äußerer" Parameter ein.)

Da die $\Phi_\alpha(r; R)$ für festes R ein vollständiges System von Funktionen in Abhängigkeit von r darstellen, gilt für die Gesamtwellenfunktion

$$\psi(r, R) = \sum_{\alpha} \chi_{\alpha}(R) \cdot \Phi_{\alpha}(r; R), \quad (3.6)$$

wobei $\chi_{\alpha}(R)$ ein eindeutig bestimmter Satz von Koeffizienten ist.

Wir wollen zunächst die **adiabatische Näherung** anschaulich motivieren: Sei das elektronische System zu einem gewissen Zeitpunkt durch ein bestimmtes (einziges) Niveau α charakterisiert (am wichtigsten ist $\alpha = 0$, Grundzustand), so bleibt es auch unter der Bewegung der Kerne immer in diesem Niveau, da

- die schnellen Elektronen sich zu jeder Zeit der momentanen Position der langsamen Kerne anpassen
- somit die Bewegung der Elektronen und Kerne entkoppelt

Dies wollen wir nun quantitativer verstehen. Wir haben

$$0 = (H - E)|\psi\rangle = (H_A + H_0 - E)|\psi\rangle = \sum_{\alpha} [H_A + E_{\alpha}(R) - E] |\chi_{\alpha}(R)\rangle |\Phi_{\alpha}(r; R)\rangle, \quad (3.7)$$

Wir haben ausgenutzt, daß $|\Phi\rangle$ bzgl. H_0 ein Eigenzustand ist. Wir wissen jedoch nichts dergleichen über die Wirkung von H_A . Der Coulomb-Anteil liefert nur einen R -abhängigen Faktor. Die kinetische Energie der Kerne wirkt aber auch als Ableitung auf $\Phi_{\alpha}(r; R)$, dessen Ergebnis nicht einfach einem R -abhängigen Faktor entspricht, also $\Phi_{\alpha}(r; R)$ “zerstört”.

$$\begin{aligned} H_A [\chi_{\alpha}(R) \Phi_{\alpha}(r; R)] &= \Phi_{\alpha}(r; R) H_A \chi_{\alpha}(R) \\ &\quad + \sum_k \frac{m}{M_k} [(P_k^2 \Phi_{\alpha}(r; R)) + 2(P_k \Phi_{\alpha}(r; R)) P_k] \chi_{\alpha}(R) \end{aligned}$$

Multiplizieren der Schrödingergleichung (wie angekündigt in atomaren Einheiten!) von links mit $\langle \Phi_{\beta} |$

$$\begin{aligned} \int d^{3N} r \Phi_{\beta}^*(r; R) \sum_{\alpha} H_A \chi_{\alpha}(R) \Phi_{\alpha}(r; R) &= H_A \chi_{\beta}(R) \\ + \sum_{\alpha k} \frac{m}{M_k} \int d^{3N} r \Phi_{\beta}^*(r; R) &[(P_k^2 \Phi_{\alpha}(r; R)) + 2(P_k \Phi_{\alpha}(r; R)) P_k] \chi_{\alpha}(R) \end{aligned}$$

Wir erhalten äquivalent zur Schrödingergleichung

$$0 = [H_A + E_{\beta}(R) - E] \chi_{\beta}(R) + \sum_{\alpha} \left[\sum_k \frac{m}{M_k} (A_{\beta\alpha} + B_{\beta\alpha} P_k) \right] \chi_{\alpha}(R) \quad (3.8)$$

Wir wollen nun die Größenordnungen der einzelnen Terme abschätzen (in atomaren Einheiten):

$$H_A + E_{\beta}(R) = \frac{1}{2} \sum_k \frac{m}{M_k} P_k^2 + U(R), \quad U(R) := \sum_{k < l} \frac{Z_k Z_l}{|R_k - R_l|} + E_{\beta}(R) \quad (3.9)$$

In Potenzen von $\kappa := (m/M)^{1/4}$ finden wir, daß die Integrale A , B und das **effektive Potential** $U(R)$ der Kerne von der Ordnung κ^0 sind (da in die betreffenden Größen das Massenverhältnis nie eingeht). Wir werden weiterhin benutzen, daß der wesentliche Beitrag zu $U(R)$ in einer Entwicklung um die Gleichgewichtslage der Kerne ein harmonisches Potential ist. Es folgt wie immer für den harmonischen Oszillator $H = \kappa^4 P^2 + (\Delta R)^2$

$$\begin{aligned} \langle \kappa^4 P^2 \rangle &\simeq \langle (\Delta R)^2 \rangle, & \text{Gleichverteilung} \\ \langle P^2 \rangle \langle (\Delta R)^2 \rangle &\simeq 1 & \text{Unschärfereleation} \end{aligned} \quad (3.10)$$

Folglich

$$\langle P^2 \rangle \simeq \kappa^{-2}, \quad \langle (\Delta R)^2 \rangle \simeq \kappa^2 \quad (3.11)$$

Damit sind die Terme, die α - und β -Komponenten in (3.8) verknüpfen von der Größenordnung κ^4 und $\kappa^4/\kappa = \kappa^3$, da $P_k \simeq \kappa^{-1}$.

In führender Ordnung können in (3.8) die Mischterme (nichtdiagonal) vernachlässigt werden. Diese nichtadiabatischen Terme tragen in Störungstheorie 2. Ordnung für Nichtmetalle (Energienenner ist Ordnung κ^0) mit $(\kappa^3)^2 = \kappa^6$ zur Energie bei. Das harmonische Potential trägt zur Energie mit Ordnung κ^2 bei. Wir sehen also, daß sogar innerhalb der adiabatischen Näherung noch systematisch Anharmonizitäten behandelt werden können!

Fazit: in adiabatischer Näherung ist die Gesamtwellenfunktion

$$\psi(r, R) = \chi_\alpha(R) \cdot \Phi_\alpha(r; R), \quad (3.12)$$

ohne Summation!

Für Metalle sind die elektronischen Anregungen lückenlos. Hier sind nichtadiabatische Terme wichtig: Elektron-Phonon-Wechselwirkung. (Näheres regelt das Migdal-Theorem 1958, s. später).

Die Gleichgewichtslage der Kerne definiert das periodische Gitter. Bedingung:

$$\vec{\nabla}_R U(R) = 0, \quad \text{für alle } \vec{R}_k \quad (3.13)$$

Bei geringen Abweichungen von R_k von R_k^0 entwickelt man U in eine Taylorreihe. Abbruch nach dem quadratischen Glied: **harmonische Näherung**.

Für eine Basis mit r Atomen indizieren wir: $\vec{R}_{n,\alpha} = \vec{R}_{n,\alpha}^0 + \vec{u}_{n,\alpha}$ wobei

- $n = 1, \dots, N$ zählt die Zellen ab,
- $\alpha = 1, \dots, r$ zählt die r Atome in jeder Zelle.

Mit der Definition der 3×3 -Matrix

$$G_{n\alpha,m\beta} := \frac{\partial^2}{\partial \vec{R}_{n\alpha} \partial \vec{R}_{m\beta}} U \quad (3.14)$$

erhalten wir für den "Phonon"-Hamilton-Operator

$$H_{Ph} = \sum_{n,\alpha} \frac{\vec{P}_{n\alpha}^2}{2M_{n\alpha}} + \frac{1}{2} \sum_{n\alpha, m\beta} \vec{u}_{n\alpha}^T G_{n\alpha, m\beta} \vec{u}_{m\beta}. \quad (3.15)$$

Bemerkung: (i) Wir haben eine unwichtige additive Energiekonstante gleich 0 gesetzt. (ii) Wir werden noch sehen, daß die harmonischen Konstanten nicht unabhängig voneinander sind, sondern eine positiv-semidefinite Form bilden mit

$$\sum_{m\beta} G_{n\alpha, m\beta} = 0 \quad (3.16)$$

3.2 Transformation auf Normalschwingungen

Vor der allgemeinen, quantenmechanischen Betrachtung des dreidimensionalen Gitters wollen wir uns mit einem typischen eindimensionalen Fall an Hand einer klassischen Behandlung vertraut machen.

Lineare Kette mit 2 Atomen Massen M_1 auf ungeraden, M_2 auf geraden Plätzen; Nächste-Nachbar-Wechselwirkung mit "Konstante C ":

$$H_{Ph} = \sum_i \frac{P_i^2}{2M_i} + \frac{1}{2} \sum_{i,j} G_{i-j} u_i u_j, \quad (3.17)$$

wobei die Notation zu $(n, \alpha) \equiv i$, $(m, \beta) \equiv j$ abgewandelt wurde. Bewegungsgleichung

$$M_i \ddot{u}_i = - \sum_j G_j u_{i-j} = C(u_{i-1} + u_{i+1} - 2u_i) \quad (3.18)$$

also $G_{\pm 1} = -C$, $G_0 = 2C$, Rest=0. (Beachte $\sum_i G_i = 0$.) Wir schreiben separat für ungerade und gerade Gitterplätze

$$\begin{aligned} M_1 \ddot{u}_{2s+1} &= C(u_{2s} + u_{2s+2} - 2u_{2s+1}) \\ M_2 \ddot{u}_{2s} &= C(u_{2s-1} + u_{2s+1} - 2u_{2s}) \end{aligned} \quad (3.19)$$

Ansatz

$$\begin{aligned} u_{2s+1} &= \xi e^{i[(2s+1)aq - \omega t]} \\ u_{2s} &= \eta e^{i[2saq - \omega t]} \end{aligned} \quad (3.20)$$

Es folgt

$$\begin{aligned} -M_1 \omega^2 \xi &= C \eta (e^{iqa} + e^{-iqa}) - 2C \xi \\ -M_2 \omega^2 \eta &= C \xi (e^{iqa} + e^{-iqa}) - 2C \eta \end{aligned} \quad (3.21)$$

Das homogene Gleichungssystem ist genau dann nichttrivial lösbar, wenn

$$\begin{vmatrix} 2C - M_1 \omega^2 & -2C \cos qa \\ -2C \cos qa & 2C - M_2 \omega^2 \end{vmatrix} = 0$$

$$\rightarrow \omega^2(q) = C \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) \pm C \sqrt{\left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right)^2 - \frac{4 \sin^2 qa}{M_1 M_2}} \quad (3.22)$$

Die Gitterkonstante ist hier $2a$, d.h. Impulse aus der 1. BZ liegen in $-\frac{\pi}{2a} \leq q \leq \frac{\pi}{2a}$.

Für kleine Impulse gilt die Entwicklung

$$\begin{aligned} \text{optisch: } \omega_1^2 &= 2C \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) + O(q^2) \\ \text{akustisch: } \omega_2^2 &= \frac{2C}{M_1 + M_2} a^2 q^2 \end{aligned} \quad (3.23)$$

Wir haben also 2 Zweige:

1) akustischer Zweig: $\omega \simeq cq$ ($q \rightarrow 0$), charakteristisch für Schallwellen; Bewegung der Atome in Elementarzelle: in Phase

2) optischer Zweig: $\omega \simeq \text{const.}$ ($q \rightarrow 0$), anregbar durch Photonen; Bewegung der Atome: gegenphasig

$$\left[2C - M_1 2C \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) \right] \xi - 2C\eta = 0 \Rightarrow \frac{\xi}{\eta} = -\frac{M_2}{M_1} \quad (3.24)$$

Bild: molekulare Schwingungsmode, ausgedehnt zu einem Band durch Kopplung der Elementarzellen.

Was passiert für $M_1 = M_2$?

Wir haben soeben (am Spezialfall) gesehen, wie die Anregungsmoden beschaffen sind: ebene Wellen bzgl. Gitterkoordinaten (und Zeit). Alternativ können wir sprechen von Normalkoordinaten u_q des quadratischen Potentialterms, die durch Fouriertransformation der u_n gegeben sind. (Normalkoordinaten: quadratische Form \rightarrow diagonal.)

Allgemeiner, quantenmechanischer Fall Wir wollen nun den alten Index α (r Werte) mit den kartesischen Koordinaten $i = 1, 2, 3$ zusammenfassen zu einem kombinierten Index a ($3r$ Werte) Der Hamiltonoperator lautet

$$H_{Ph} = \sum_{n,a} \frac{P_{na}^2}{2M_{na}} + \frac{1}{2} \sum_{na,mb} u_{na} G_{na,mb} u_{mb} \quad (3.25)$$

das sind 2 quadratische Formen, die durch Transformation auf Normalkoordinaten gemeinsam diagonalisiert werden können. Dies entspricht dem Übergang zu $3rN$ unabhängigen harmonischen Oszillatoren (Beachte: wir haben $3rN$ Freiheitsgrade.)

1. Schritt Setze

$$\begin{aligned}
P_{na} &= \sqrt{M_a \overline{P}_{na}} \\
u_{na} &= \frac{1}{\sqrt{M_a}} \overline{u}_{na} \rightarrow [\overline{P}_{na}, \overline{u}_{mb}] = [P_{na}, u_{mb}] = \frac{\hbar}{i} \delta_{nm} \delta_{ab}
\end{aligned} \tag{3.26}$$

Also ist H_{Ph} gegeben durch

$$\begin{aligned}
H_{Ph} &= \frac{1}{2} \left(\sum_{n,a} \overline{P}_{na}^2 + \sum_{na,mb} \overline{u}_{na} \overline{G}_{na,mb} \overline{u}_{mb} \right) \\
&= \frac{1}{2} (\overline{P}^+ \overline{P} + \overline{u}^+ \overline{G} \overline{u}), \quad \overline{G}_{na,mb} = \frac{G_{na,mb}}{\sqrt{M_a M_b}}
\end{aligned} \tag{3.27}$$

wenn man \overline{P} , \overline{u} als $3rN$ -dimensionale Spaltenvektoren auffaßt

$$\overline{P} = \begin{pmatrix} \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ \overline{P}_{na} \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \end{pmatrix} \quad \text{etc.} \tag{3.28}$$

2. Schritt Idee: finde unitäre Transformation U , die 2. quadratische Form diagonalisiert, wobei 1. quadratische Form unverändert bleibt sowie die kanonischen Kommutatorrelationen. Sei also $UU^+ = 1$. Dann folgt aus

$$\overline{P} = U^* \tilde{P}, \quad \overline{u} = U \tilde{u} \tag{3.29}$$

direkt

$$\begin{aligned}
\overline{P}^+ \overline{P} &= \tilde{P}^+ U^{*+} U^* \tilde{P} = \tilde{P}^+ \tilde{P} \\
\overline{u}^+ \overline{G} \overline{u} &= \tilde{u}^+ U^+ \overline{G} U \tilde{u} \\
[\tilde{P}_i, \tilde{u}_j] &= [U_{iI}^T \overline{P}_I, U_{jJ}^+ \overline{u}_J] = U_{iI}^T U_{jJ}^+ [\overline{P}_I, \overline{u}_J] \\
&= U_{iI}^T U_{jJ}^+ \frac{\hbar}{i} \delta_{IJ} = (U^+ U)_{ji} \frac{\hbar}{i} = \frac{\hbar}{i} \delta_{ij}
\end{aligned} \tag{3.30}$$

wobei die Summenkonvention für wiederholte Indizes benutzt wurde. Ziel ist die Diagonal-Gestalt von $U^+ \overline{G} U =: \tilde{G}$. Konstruktion durch Fouriertransformation:

$$\overline{u}_{na} = \sum_{\vec{q}s} U_{na, \vec{q}s} \tilde{u}_{\vec{q}s}; \quad U_{na, \vec{q}s} = \frac{e^{i\vec{q}\vec{R}_n^0}}{\sqrt{N}} e_a(\vec{q}s) \tag{3.31}$$

wobei N Werte von n angenommen werden bzw. vom Impuls \vec{q} (klar), und $3r$ Werte von a bzw. vom Bandindex s (noch zu zeigen). Die Größen (Polarisationsvektoren) $e_a(\vec{q}s)$ werden festgelegt durch die Bedingung: Spaltenvektoren von U sind Eigenvektoren von \overline{G} , oder

$$\overline{G} \cdot U_{\vec{q}s} = \omega^2(\vec{q}s) \cdot U_{\vec{q}s} \tag{3.32}$$

mit Eigenwerten, die wegen der Positiv-Semidefinitheit als ω^2 geschrieben wurden. Die letzte Bedingung lautet explizit

$$\sum_b \underbrace{\sum_m \overline{G}_{na,mb} e^{-i\vec{q}(\vec{R}_n^0 - \vec{R}_m^0)}}_{=: \widehat{G}_{ab}(\vec{q})} e_b(\vec{q}s) = \omega^2(\vec{q}s) e_a(\vec{q}s) \quad (3.33)$$

Definieren wir nun die Fouriertransformierte $\widehat{G}_{ab}(\dots)$ von $\overline{G}_{ab}(\dots)$, so folgt

$$\sum_b \widehat{G}_{ab}(\vec{q}) e_b(\vec{q}s) = \omega^2(\vec{q}s) e_a(\vec{q}s) \quad (3.34)$$

Diese Matrix ist als **dynamische Matrix** bekannt. Es gibt $3r$ Eigenwerte (bzw. Bänder s) und Eigenvektoren (Polarisationsvektoren) $e(\vec{q}s)$ für jedes q . Man überlegt sich, daß

$$[\widehat{G}(\vec{q})]^+ = \widehat{G}(\vec{q}), \quad [\widehat{G}(\vec{q})]^T = [\widehat{G}(\vec{q})]^* = \widehat{G}(-\vec{q}) \quad (3.35)$$

also folgt

$$\begin{aligned} \omega(\vec{q}s) &= \omega(-\vec{q}s), & e_a(\vec{q}s)^* &= e_a(-\vec{q}s) \\ \sum_a e_a^*(\vec{q}s') e_a(\vec{q}s) &= \delta_{ss'} & (\text{Orthonormalität der (Spalten-) Eigenvektoren}) \\ \sum_s e_b^*(\vec{q}s) e_a(\vec{q}s) &= \delta_{ab} \end{aligned} \quad (3.36)$$

(die 3. Zeile folgt aus der 2. Zeile, quadratische Matrizen mit orthonormalen Spalten haben auch orthonormale Zeilen). Hieraus folgt insbesondere die Unitarität von U .

Wir haben

$$\begin{aligned} H_{Ph} &= \frac{1}{2} \sum_{\vec{q}s} (\tilde{P}_{\vec{q}s}^+ \tilde{P}_{\vec{q}s} + \omega^2(\vec{q}s) \tilde{u}_{\vec{q}s}^+ \tilde{u}_{\vec{q}s}), \\ &= \frac{1}{2} \sum_{\vec{q}s} (\tilde{P}_{-\vec{q}s} \tilde{P}_{\vec{q}s} + \omega^2(\vec{q}s) \tilde{u}_{-\vec{q}s} \tilde{u}_{\vec{q}s}), \end{aligned} \quad (3.37)$$

Die Moden zu q und $-q$ sind gekoppelt. Wir führen Erzeuger und Vernichter (b^+ , b) ein

$$\begin{aligned} \tilde{u}_{\vec{q}s} &= \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega(\vec{q}s)}} (b_{\vec{q}s} + b_{-\vec{q}s}^+) \\ \tilde{P}_{\vec{q}s} &= \frac{1}{i} \sqrt{\frac{\hbar\omega(\vec{q}s)}{2}} (b_{-\vec{q}s} - b_{\vec{q}s}^+) \end{aligned} \quad (3.38)$$

(erfüllt $\tilde{u}_{\vec{q}s}^+ = \tilde{u}_{-\vec{q}s}$ etc.) Explizit

$$\begin{aligned}
b_{\vec{q}s} &= \frac{1}{2} \left(\sqrt{\frac{2\omega(\vec{q}s)}{\hbar}} \tilde{u}_{\vec{q}s} + i \sqrt{\frac{2}{\hbar\omega(\vec{q}s)}} \tilde{P}_{-\vec{q}s} \right) \\
b_{\vec{q}s}^+ &= \frac{1}{2} \left(\sqrt{\frac{2\omega(\vec{q}s)}{\hbar}} \underbrace{\tilde{u}_{\vec{q}s}^+}_{=\tilde{u}_{-\vec{q}s}} - i \sqrt{\frac{2}{\hbar\omega(\vec{q}s)}} \underbrace{\tilde{P}_{-\vec{q}s}^+}_{=\tilde{P}_{\vec{q}s}} \right)
\end{aligned} \tag{3.39}$$

Man überlegt sich

$$[b_{\vec{q}s}, b_{\vec{q}'s'}] = 0 \tag{3.40}$$

(nur interessant für $q = -q'$ und $s = s'$ zu überprüfen), dann auch

$$[b_{\vec{q}s}^+, b_{\vec{q}'s'}^+] = 0 \tag{3.41}$$

$$[b_{\vec{q}s}, b_{\vec{q}'s'}^+] = \delta_{\vec{q}\vec{q}'} \delta_{ss'} \tag{3.42}$$

(nur interessant für $q = +q'$ und $s = s'$ zu überprüfen:

$$\rightarrow -\frac{1}{2} \frac{i}{\hbar} ([\tilde{u}_{\vec{q}s}, \tilde{P}_{\vec{q}s}^+] - [\tilde{P}_{-\vec{q}s}, \tilde{u}_{-\vec{q}s}]) = 1).$$

Einsetzen in H_{Ph} :

$$\begin{aligned}
H_{Ph} &= \frac{1}{2} \sum_{\vec{q}s} \frac{\hbar\omega(\vec{q}s)}{2} [-(b_{\vec{q}s} - b_{-\vec{q}s}^+)(b_{-\vec{q}s} - b_{\vec{q}s}^+) + (b_{-\vec{q}s} + b_{\vec{q}s}^+)(b_{\vec{q}s} + b_{-\vec{q}s}^+)] \\
&= \frac{1}{2} \sum_{\vec{q}s} \frac{\hbar\omega(\vec{q}s)}{2} (b_{\vec{q}s} b_{\vec{q}s}^+ + b_{\vec{q}s}^+ b_{\vec{q}s} + (q \leftrightarrow -q)) \\
&= \frac{1}{2} \sum_{\vec{q}s} \hbar\omega(\vec{q}s) (b_{\vec{q}s} b_{\vec{q}s}^+ + b_{\vec{q}s}^+ b_{\vec{q}s})
\end{aligned} \tag{3.43}$$

Endlich auch

$$H_{Ph} = \sum_{\vec{q}s} \hbar\omega(\vec{q}s) \left(b_{\vec{q}s}^+ b_{\vec{q}s} + \frac{1}{2} \right) \tag{3.44}$$

Wir haben also $3rN$ harmonische Oszillatoren zu den Eigenschwingungen des Systems. Der Eigenwert von $n_{\vec{q}s} := b_{\vec{q}s}^+ b_{\vec{q}s} = 0, 1, 2, \dots$ gibt an, mit wievielen Quanten jeder Oszillator angeregt ist. (Im klassischen Sinn ist das ein Maß für die Amplitude jeder Eigenschwingung.)

$\omega_{\vec{q}s}$ gibt die Frequenzen an. Da q die 1. BZ durchläuft, haben wir $3r$ ($s = 1, \dots, 3r$) Zweige: Phononenbänder. (Beachte: es gibt hier endlich viele Bänder im Gegensatz zu den unendlich vielen Elektronenbändern.)

3.3 Allgemeine Eigenschaften der Dispersion

Wie bei den elektronischen Bändern bedingen Symmetrien des Gitters Eigenschaften des Frequenzspektrums

- 1) Zeitumkehrinvarianz: $\omega(\vec{q}) = \omega(-\vec{q})$
- 2) Punktgruppensymmetrie D : $\omega(\vec{q}) = \omega(D\vec{q})$
- 3) Translationsinvarianz: bedingt drei akustische Moden

Goldstone-Theorem: spontan gebrochene kontinuierliche Symmetrie der Dynamik \rightarrow elementare Anregungen ohne Lücke!

Hier: betrachte \vec{u}_{na} und $\vec{u}_{na} + \vec{\epsilon}$ (gleichmäßig verschoben) \rightarrow potentielle Energien gleich, d.h.

$$\begin{aligned} \sum_{n\alpha, m\beta} \vec{u}_{n\alpha} G_{n\alpha, m\beta} \vec{u}_{m\beta} &= \sum_{n\alpha, m\beta} (\vec{u} + \vec{\epsilon})_{n\alpha} G_{n\alpha, m\beta} (\vec{u} + \vec{\epsilon})_{m\beta} \\ &= (s.l.) + 2 \sum_{n\alpha, m\beta} \vec{u}_{n\alpha} G_{n\alpha, m\beta} \vec{\epsilon} + O(\epsilon^2) \end{aligned} \quad (3.45)$$

Also

$$\sum_{n\alpha, m\beta} \vec{u}_{n\alpha} G_{n\alpha, m\beta} \vec{\epsilon} = 0 \quad (3.46)$$

(V)

und da $\vec{u}_{n\alpha}$ und ϵ beliebig waren, folgt wie schon oben zitiert

$$\sum_{m,\beta} G_{n\alpha, m\beta} = 0 \quad (3.47)$$

(V)

Damit gilt für die Fouriertransformierte

$$\sum_{\beta} \tilde{G}_{\alpha\beta}(q) \rightarrow 0 \text{ für } q \rightarrow 0 \quad (3.48)$$

Folglich hat $\tilde{G}(0)$ als $3r \times 3r$ -Matrix betrachtet (mindestens) 3 Eigenvektoren zum Eigenwert 0 (Eigenvektoren: $(1,0,0,1,0,0,\dots)$ etc.) Dann hat auch $\hat{G}(0)$ dreimal den Eigenwert 0! Dies sind die **akustischen** (Phonon-) Zweige.

Deutung: In der Einheitszelle mit r Atomen haben wir $3r$ Freiheitsgrade. 3 davon entsprechen Schwingungen, bei denen sich die Zelle starr bewegt: Dichteschwankungen \rightarrow Schallwellen.

Es gilt für kleine q : $\omega_s = c_s(\vec{q})q$
für akustische Zweige $s = 1, 2, 3$, mit drei Schallgeschwindigkeiten c_s .

In vielen Kristallen lassen sich die drei Polarisierungen für ausgezeichnete \vec{q} -Richtungen als longitudinal ($\parallel \vec{q}$) und 2 transversale ($\perp \vec{q}$) Schwingungen

aufteilen. (Das gilt aber nicht immer).

z.B. kubischer Kristall: in (100), (110), (111) Richtung

Bei den $3r - 3$ übrigen Zweigen ist $\omega(0) \neq 0$: Schwingungen, bei denen sich die Basisatome gegeneinander bewegen. Wenn die Atome verschieden geladen sind, entstehen elektrische Dipole durch Verschiebung. Solche Schwingungen lassen sich also optisch (d.h. \vec{E} -Feld) anregen und heißen: **optische** Zweige (Phononen).

Experimentelle Methoden zur Untersuchung der Dispersion:

- Neutronenstreuung (insbes. für akustische Phononen)
- Lichtstreuung (insbes. für optische Phononen)

3.4 Phononenzustände, Zustandsdichte

Der harmonische Kristall hat das Anregungsspektrum eines idealen Bosegases

$$H_{Ph} = \sum_{\vec{q}s} \hbar\omega(\vec{q}s) \left(b_{\vec{q}s}^+ b_{\vec{q}s} + \frac{1}{2} \right) \quad (3.49)$$

mit $n_{\vec{q}s} = b_{\vec{q}s}^+ b_{\vec{q}s} = 0, 1, 2, \dots, \infty$. Eigenzustände in Besetzungszahldarstellung

$$|\dots n_{qs} \dots\rangle = \prod_{qs} \frac{(b_{qs}^+)^{n_{qs}}}{\sqrt{n_{qs}!}} |0\rangle \quad (3.50)$$

mit Vakuum $|0\rangle$ und Energieeigenwert

$$E\{\dots n_{qs} \dots\} = \sum_{qs} \omega_{qs} (n_{qs} + 1/2) \quad (3.51)$$

Bei endlicher Temperatur lautet der Erwartungswert der Besetzungszahl

$$\begin{aligned} \langle n_{qs} \rangle &= \frac{\text{Sp } n_{qs} e^{-\beta H_{Ph}}}{\text{Spe}^{-\beta H_{Ph}}} = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} n e^{-\beta\omega_{qs}n}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta\omega_{qs}n}} = \frac{\partial}{\partial(-\beta\omega)} \log \left(\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta\omega_{qs}n} \right) \\ &= -\frac{\partial}{\partial(-\beta\omega)} \log(1 - e^{-\beta\omega}) = \frac{1}{e^{\beta\omega_{qs}} - 1} \end{aligned} \quad (3.52)$$

Dies definiert die **Planck-Verteilung**. Für $T = 0$ sind keine Phononen angeregt: $n_{qs}(T = 0) = 0$.

Die Zustandsdichte von Phononen ist wie bei elektronischen Zuständen definiert durch:

$$\mathcal{D}_s(\omega)d\omega = \#\text{Zustände im Zweig } s \text{ zwischen } \omega, \omega + d\omega \quad (3.53)$$

Jeder Zweig enthält N Zustände $\int_{-\infty}^{\infty} \mathcal{D}_s(\omega)d\omega = N$, ferner

$$\mathcal{D}_s(\omega) = \frac{V}{(2\pi)^3} \int_{\omega_{qs}=\omega} \frac{dS}{|\nabla_q \omega_{qs}|} \quad (3.54)$$

d.h. eine Integration über die Fläche $\omega_{qs} = \omega$.

Beispiel: lineare Kette $\omega_q = \omega_0 \left| \sin \frac{qa}{2} \right|$

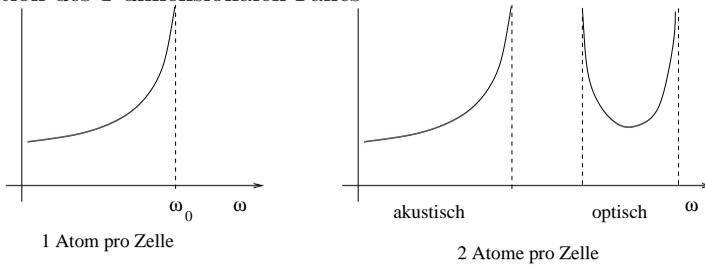
$$d\omega = \omega_0 \cos \frac{qa}{2} \cdot \frac{a}{2} dq \Rightarrow \frac{dn}{d\omega} = \frac{N}{\pi} \frac{1}{\sqrt{\omega_0^2 - \omega^2}} \quad (3.55)$$

bzw.:

$$\mathcal{D}(\omega) = \frac{2N}{\pi} \frac{1}{\sqrt{\omega_0^2 - \omega^2}} \quad (3.56)$$

mit $\int_0^{\omega_0} \mathcal{D}(\omega) d\omega = N$.

Illustration des 1-dimensionalen Falles



Näherungen für Zustandsdichten (3 dimensional)

akustischer Zweig (nach Debye)

hier interessiert das Verhalten bei $q = 0$: $\omega_{\vec{q}} = cq$ mit $c = \langle c(\vec{q}) \rangle$

$$\mathcal{D}(\omega) = \frac{V}{(2\pi)^3} \int_{\omega_{qs}=\omega} \frac{d^2q}{c} = \frac{V}{(2\pi)^3} \frac{4\pi q^2}{c} = \frac{V}{2\pi^2} \frac{\omega^2}{c^3} \quad (3.57)$$

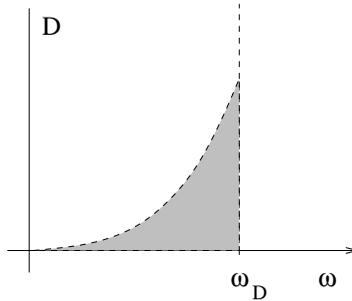
definiert das **Debye-Spektrum**.

Wegen der Näherung muß bei einer Frequenz ω_D abgeschnitten werden, so daß

$$N = \int_0^{\omega_D} \mathcal{D}(\omega) d\omega = V \frac{\omega_D^3}{6\pi^2 c^3} \Rightarrow \frac{N}{V} = n = \frac{\omega_D^3}{6\pi^2 c^3} = \frac{q_D^3}{6\pi^2} \quad (3.58)$$

d.h. man ersetzt die 1. BZ durch eine Kugel mit Radius $q_D = (6\pi^2 n)^{1/3}$.

Definition: **Debye-Temperatur:** $k_B \Theta_D = \hbar \omega_D$



Mittlere Energie bei Temperatur T für 3 akustische Zweige nach Debye (gemessen gegen die Grundzustandsenergie):

$$\begin{aligned}
 E &= 3 \sum \hbar \omega_q n_q(T) = 3 \int_0^{\omega_D} \mathcal{D}(\omega) \frac{\hbar \omega}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} d\omega = \frac{3V\hbar}{2\pi^2 c^3} \int_0^{\omega_D} \frac{\omega^3}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} d\omega \\
 &= \frac{3V(kT)^4}{2\pi^2 c^3 \hbar^3} \int_0^{\Theta/T} \frac{dx x^3}{e^x - 1} \quad (3.59)
 \end{aligned}$$

wobei zum Schluß umparametrisiert wurde $x = \beta \hbar \omega$, $x_D = \beta \hbar \omega_D = \Theta_D/T$.

Im **Limes** $T \rightarrow 0$: $\int_0^\infty \frac{dx x^3}{e^x - 1} = \pi^4/15 \rightarrow E \simeq T^4$, spez. Wärme $c \simeq T^3$ beobachtet!

Limes $T \rightarrow \infty$:

$$E = 3 \int_0^{\omega_D} \mathcal{D}(\omega) \frac{\hbar \omega}{\beta \hbar \omega} d\omega = 3NkT \quad (3.60)$$

Dulong-Petit-Gesetz. (Abweichungen durch anharmonische Korrekturen beobachtet).

Optischer Zweig (nach Einstein)

wenig Dispersion, d.h. $\omega_q \simeq \omega_0 \rightarrow \mathcal{D}(\omega) \simeq N\delta(\omega - \omega_0)$

$$\rightarrow E(\text{pro optischer Zweig}) = \frac{N\hbar\omega_0}{e^{\beta\hbar\omega_0} - 1} \rightarrow \begin{cases} N\hbar\omega_0 e^{-\beta\hbar\omega_0/kT}, & \text{für } T \text{ niedrig,} \\ NkT, & \text{für } T \text{ hoch} \end{cases} \quad (3.61)$$

3.5 Elektrodynamik optischer Phononen

Zur Untersuchung der Wechselwirkung von optischen Phononen mit elektromagnetischen Feldern betrachten wir ein einfaches klassisches, phänomenologisches Modell für ein 2-Ionen-System, z.B. $NaCl$. "Koordinaten" \vec{u}_n^+ , \vec{u}_n^- für die Ionen der Zelle n

$$H_{kin} = \frac{1}{2} \sum_n [M_1(\dot{u}_n^+)^2 + M_2(\dot{u}_n^-)^2]$$

$$\begin{aligned}
 &= \frac{1}{2} \sum_n M \left[\frac{1}{M} (M_1 \dot{u}_n^+ + M_2 \dot{u}_n^-) \right]^2 + \frac{1}{2} \sum_n \mu (\dot{u}_n^+ - \dot{u}_n^-)^2 \\
 &= H_{kin}^s + H_{kin}^r
 \end{aligned} \tag{3.62}$$

aufgespalten nach Schwerpunktbewegung und Relativbewegung, mit der Gesamtmasse $M = M_1 + M_2$ und der reduzierten Masse $1/\mu = 1/M_1 + 1/M_2$. Wir streben eine Kontinuumsbeschreibung an:

$$\vec{v}(\vec{r}) := \sqrt{\mu \frac{N}{V}} (\vec{u}_n^+ - \vec{u}_n^-), \tag{3.63}$$

dann folgt $\sum_n \rightarrow \frac{N}{V} \int d^3r$.
Also folgt für H_{kin}^r

$$H_{kin}^r = \frac{1}{2} \int d^3r \dot{v}^2(r) \tag{3.64}$$

Die phänomenologische Lagrange-Dichte lautet

$$\mathcal{L}(r) = \frac{1}{2} \dot{v}(r)^2 - \frac{1}{2} \omega_0^2 v^2(r) + \beta \vec{v} \vec{E} + \frac{1}{2} \gamma \vec{E}^2 + \mathcal{L}_{el} \tag{3.65}$$

mit phänomenologischen (d.h. durch mikroskopische Größen definierten, aber nicht abgeleiteten) Konstanten ω_0, β, γ . In den elektromagnetischen Term \mathcal{L}_{el} gehen E und B

$$\mathcal{L}_{el} = \frac{1}{8\pi} (E^2 - B^2) \tag{3.66}$$

ein. Beachte: wir haben keine Gradiententerme von $v(r)$ eingeführt, d.h. optische Schwingungen der angrenzenden Einheitszellen sind nicht gekoppelt, d.h. keine Dispersion. Ebenso haben wir keine akustischen Schwingungen berücksichtigt.

Indem wir nach den Feldern $\vec{v}(r), \vec{A}(r)$ ableiten, erhalten wir die Bewegungsgleichungen:

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\vec{v}}} = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \vec{v}} \Leftrightarrow \ddot{\vec{v}} = -\omega_0^2 \vec{v} + \beta \vec{E} \tag{3.67}$$

Falls also $\vec{E} = 0$ haben wir eine dispersionslose Frequenz für optische Schwingungen.

Variation nach dem elektromagnetischen Feld

$$\begin{aligned}
 \vec{\nabla} \times \vec{B} &= \frac{1}{c} (\dot{\vec{E}} + 4\pi \dot{\vec{P}}), & \vec{\nabla} \cdot \vec{B} &= 0 \\
 \vec{\nabla} \times \vec{E} &= -\frac{1}{c} \dot{\vec{B}} & \vec{\nabla} \cdot (\vec{E} + 4\pi \vec{P}) &= 0
 \end{aligned} \tag{3.68}$$

wobei

$$\vec{P} := \frac{\partial}{\partial \vec{E}} \mathcal{L}_{Mat-Feld} = \beta \vec{v} + \gamma \vec{E} \tag{3.69}$$

die Bedeutung der dielektrischen Polarisation hat. Ferner setzen wir als elektrische Verschiebung an

$$\vec{D} = \vec{E} + 4\pi\vec{P} \quad (3.70)$$

und führen für monochromes $\vec{E}(\simeq e^{-i\omega t})$ die Dielektrizitätskonstante $\epsilon(\omega)$ ein: $D = \epsilon E$, $P = \chi E$ mit $\chi(\omega) = (\epsilon(\omega) - 1)/4\pi$.

Wir unterscheiden die Fälle $\omega \rightarrow 0, \infty$

a) statischer Fall ($\omega = 0$): $\ddot{v} = 0 \rightarrow \vec{v} = \frac{\beta}{\omega_0^2}\vec{E}$

$$\vec{P} = \left(\gamma + \frac{\beta^2}{\omega_0^2} \right) \vec{E} \Rightarrow \frac{\epsilon_0 - 1}{4\pi} = \gamma + \frac{\beta^2}{\omega_0^2} \quad (3.71)$$

b) Hochfrequenzlimes ($\omega \rightarrow \infty$), $v \rightarrow 0$ da die Gitterpolarisation der Schwingungen des Feldes nicht mehr folgen kann

$$\vec{P} = \gamma\vec{E} \Rightarrow \frac{\epsilon_\infty - 1}{4\pi} = \gamma \quad (3.72)$$

Also

$$\gamma = \frac{\epsilon_\infty - 1}{4\pi}, \quad \beta = \omega_0 \sqrt{\frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{4\pi}} \quad (3.73)$$

Damit sind alle Konstanten durch meßbare Größen ausgedrückt.

Ansatz zur allgemeinen Lösung:

$$\begin{aligned} \vec{E} &= \vec{E}_0 e^{i(qr - \omega t)} \\ \vec{B} &= \vec{B}_0 e^{i(qr - \omega t)}, \quad \vec{v} = \vec{v}_0 e^{i(qr - \omega t)} \end{aligned} \quad (3.74)$$

d.h.

$$\begin{aligned} \vec{v}_0 &= \frac{\beta}{\omega_0^2 - \omega^2} \vec{E}_0, \quad \vec{q} \times \vec{B}_0 = -\frac{\omega}{c} (\vec{E}_0 + 4\pi\vec{P}_0), \quad \vec{q}\vec{B}_0 = 0 \\ \vec{P}_0 &= \underbrace{\beta\vec{v}_0 + \gamma\vec{E}_0}_{\left(\gamma + \frac{\beta^2}{\omega_0^2 - \omega^2} \right) \vec{E}_0}, \quad \vec{q} \times \vec{E}_0 = \frac{\omega}{c} \vec{B}_0, \quad \vec{q}(\vec{E}_0 + 4\pi\vec{P}_0) = 0 \end{aligned} \quad (3.75)$$

Wir fragen uns, ob es **longitudinale** Moden, d.h. $\vec{E}_0 \parallel \vec{q}$ gibt? Es folgt sofort: $B_0 = 0$, $E_0 + 4\pi P_0 = 0$

$$\begin{aligned} \rightarrow -\frac{1}{4\pi} &= \gamma + \frac{\beta^2}{\omega_0^2 - \omega^2} = \frac{\epsilon_\infty - 1}{4\pi} + \frac{\omega_0^2}{4\pi} \frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{\omega_0^2 - \omega^2} \\ \rightarrow \omega^2 &= \omega_0^2 \frac{\epsilon_0}{\epsilon_\infty} \end{aligned} \quad (3.76)$$

Die longitudinale Mode besitzt scharfe Frequenz $\omega_l = \omega_0 \sqrt{\frac{\epsilon_0}{\epsilon_\infty}}$ (Lyddane-Sachs-Teller Relation) für beliebiges \vec{q} (d.h. keine Dispersion).

Transversaler Fall $\vec{q} = (0, 0, q)$ und alle anderen \perp :

$$\vec{v}_0 = (v, 0, 0), \vec{E}_0 = (E, 0, 0), \vec{P}_0 = (P, 0, 0), \vec{B}_0 = (0, B, 0)$$

Lineare Gleichungen:

$$\begin{array}{rcccc} (\omega_0^2 - \omega^2)v & -\beta E & & & = 0 \\ \beta v & +\gamma E & -P & & = 0 \\ & qE & & -\frac{\omega}{c}B & = 0 \\ & -\frac{\omega}{c}E & -4\pi\frac{\omega}{c}P & +qB & = 0 \end{array} \quad (3.77)$$

Lösung: Det(Matrix)=0

$$\text{Det} \begin{pmatrix} \omega_0^2 - \omega^2 & -\beta & & \\ \beta & +\gamma & -1 & \\ & q & & -\frac{\omega}{c} \\ & -\frac{\omega}{c} & -4\pi\frac{\omega}{c} & +q \end{pmatrix} \quad (3.78)$$

Das ergibt:

$$\epsilon_\infty \omega^4 - \omega^2(\omega_0^2 \epsilon_0 + c^2 q^2) + c^2 q^2 \omega_0^2 = 0 \quad (3.79)$$

Mit Ergebnis

$$\omega_{\pm}^2(q) = \frac{1}{2\epsilon_\infty}(\omega_0^2 \epsilon_0 + c^2 q^2) \pm \sqrt{\frac{1}{4\epsilon_\infty^2}(\omega_0^2 \epsilon_0 + c^2 q^2)^2 - \frac{\omega_0^2}{\epsilon_\infty} c^2 q^2} \quad (3.80)$$

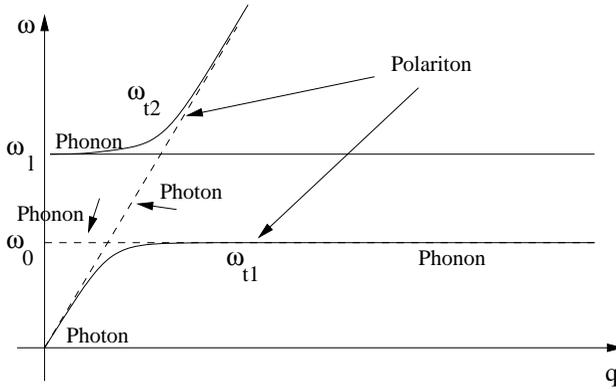
Für $q \rightarrow 0$:

$$\begin{array}{l} \omega_{t1}^2 = \omega_0^2 \frac{\epsilon_0}{\epsilon_\infty} = \omega_l^2 \quad (1.\text{Zweig}) \\ \omega_{t2}^2 = \frac{c^2 q^2}{\epsilon_0} \quad (2.\text{Zweig}) \end{array} \quad (3.81)$$

Für $q \rightarrow \infty$:

$$\begin{array}{l} \omega_{t1}^2 = \frac{c^2 q^2}{\epsilon_\infty} \quad (1.\text{Zweig}) \\ \omega_{t2}^2 = \omega_0^2 \quad (2.\text{Zweig}) \end{array} \quad (3.82)$$

Graphisch (Achtung: im Bild sollten zwei Geraden mit unterschiedlichen Steigungen zu sehen sein, warum?):



Wir haben

- 1 longitudinaler Zweig, der nicht an das E , B -Feld koppelt
- 2($\times 2$) transversale Zweige: Hybridisierung von je 1 transversalem Photon mit je 1 transversalem Phonon (= Polariton).

Zwischen ω_0 und ω_l gibt es eine verbotene Zone, d.h. es ist keine Anregung des Festkörpers für $\omega_0 < \omega < \omega_l$ möglich \rightarrow Totalreflexion von elektromagnetischer Strahlung in diesem Frequenzbereich.

3.6 Streuung an Gitterschwingungen

Wir wollen hier die Streuung von Neutronen an den Gitterschwingungen untersuchen und benutzen für den differentiellen Streuquerschnitt die Beziehung (5.118) des Anhanges. Dazu ist die Frequenz- und Impulsdarstellung einer Korrelationsfunktion

$$\langle W(r, t)W(r', 0) \rangle \quad (3.83)$$

auszurechnen, mit der Wechselwirkung zwischen Streuteilchen und Gitterbausteinen

$$W(r) = \sum_{i=1}^N a_i \delta(r - r_i) \quad (3.84)$$

wobei in die Koeffizienten a_i eine Spinabhängigkeit eingehen mag. Wir nehmen an, daß die Kernspins nur schwach miteinander wechselwirken und damit unkorreliert sind, so daß der Erwartungswert (nach Fouriertransformation) ergibt

$$\int d^3r d^3r' e^{-iq(r-r')} \langle W(r, t)W(r', 0) \rangle = \sum_{i,j} \langle a_i a_j \rangle \langle e^{-iqr_i(t)} e^{iqr_j(0)} \rangle = \dots \quad (3.85)$$

Wir drücken nun die Ortsoperatoren r_i durch ihre Gleichgewichtslage und dazu relative Ortsoperatoren aus

$$r_i(t) = R_i^0 + u_i(t), \quad (3.86)$$

und erhalten

$$\dots = \sum_{i,j} \langle a_i a_j \rangle e^{-iq(R_i^0 - R_j^0)} \langle e^{-iqu_i(t)} e^{iqu_j(0)} \rangle \quad (3.87)$$

wobei die u_i Terme linear in den Phonon-Erzeugern und -Vernichtern sind mit einer explizit bekannten Zeitabhängigkeit

$$\vec{u}_i(t) = \frac{1}{\sqrt{M}} \sum_{\vec{k}s} \sqrt{\frac{\hbar}{2N\omega(\vec{k}s)}} e^{ikR_i^0} \vec{e}_{\vec{k}s} (b_{\vec{k}s}(t) + b_{-\vec{k}s}^+(t)) \quad (3.88)$$

$$b_{\vec{k}s}(t) = e^{i\frac{\hbar}{\hbar}t} b_{\vec{k}s} e^{-i\frac{\hbar}{\hbar}t} = e^{-i\omega(\vec{k}s)t} b_{\vec{k}s} \quad (3.89)$$

Zur Auswertung des Erwartungswertes bemühen wir zwei kleine Theoreme

- Seien A, B Operatoren, die linear in b_{\dots} und b_{\dots}^+ ($\rightarrow [A, B] = \text{Zahl}$)

$$e^A e^B = e^{A+B} e^{\frac{1}{2}[A,B]} \quad (3.90)$$

- Sei A wieder bilinear und $\langle \dots \rangle$ bezeichne den thermischen Erwartungswert zu einem System von freien Teilchen, d.h. Hamiltonoperator $H = \sum(\dots)b^+b$, dann gilt

$$\langle e^A \rangle = e^{\frac{1}{2}\langle A^2 \rangle} \quad (3.91)$$

(Beweis: Übungen)

Wir wenden diese Theoreme an

$$\begin{aligned} & \langle e^{-iqu_i(t)} e^{iqu_j(0)} \rangle \\ &= \langle e^{-iq[u_i(t) - u_j(0)]} \rangle e^{\frac{1}{2}\langle [qu_i(t), qu_j(0)] \rangle} \\ &= e^{-\frac{1}{2}\langle (q[u_i(t) - u_j(0)])^2 \rangle} e^{\frac{1}{2}\langle [qu_i(t), qu_j(0)] \rangle} \\ &= e^{-\frac{1}{2}\langle (qu_i(t))^2 + (qu_j(0))^2 - (qu_i(t))(qu_j(0)) - (qu_j(0))(qu_i(t)) \rangle} e^{\frac{1}{2}\langle [qu_i(t), qu_j(0)] \rangle} \\ &= e^{-2W(q)} e^{\langle (qu_i(t))(qu_j(0)) \rangle} \end{aligned} \quad (3.92)$$

wobei

$$W(q) = \frac{1}{2}\langle (qu_i(t))^2 \rangle \quad (3.93)$$

der von i, t unabhängige sog. **Debye-Waller-Faktor** ist.

Wir schauen uns nun $\langle a_i a_j \rangle$ und erhalten für $i = j$ ($i \neq j$) das Ergebnis $\langle a_i^2 \rangle$ ($\langle a_i \rangle \langle a_j \rangle$), d.h.

$$\langle a_i a_j \rangle = \delta_{ij} [\langle a^2 \rangle - \langle a \rangle^2] + \langle a \rangle^2 \quad (3.94)$$

so daß aus

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} = \frac{M'^2}{\hbar^4} \frac{v'}{v} \frac{1}{(2\pi)^3} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega t} \int d^3r d^3r' e^{-iq(r-r')} \langle W(r, t) W(r', 0) \rangle \quad (3.95)$$

des Anhangs (s. nächstes Semester o.ä.) folgt

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} = \frac{d^2\sigma_c}{d\Omega d\omega} + \frac{d^2\sigma_i}{d\Omega d\omega} \quad (3.96)$$

wobei sich der kohärente Anteil (c) aus dem gleichartigen Anteil der Streuwellen berechnet und der inkohärente Anteil (i) durch die übrigen Anteile, d.h. die Selbstkorrelationsfunktion der einzelnen Atome gegeben durch den δ_{ij} -Term

$$\begin{aligned} \frac{d^2\sigma_c}{d\Omega d\omega} &= \sigma_c \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dt}{2\pi} e^{i\omega t} \sum_{i,j} e^{-iq(R_i^0 - R_j^0)} e^{-2W(q)} e^{\langle (qu_i(t))(qu_j(0)) \rangle} \\ \frac{d^2\sigma_i}{d\Omega d\omega} &= \sigma_i \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dt}{2\pi} e^{i\omega t} \sum_i e^{-2W(q)} e^{\langle (qu_i(t))(qu_i(0)) \rangle} \end{aligned} \quad (3.97)$$

mit

$$\sigma_c := \frac{M'^2}{\hbar^4(2\pi)^2} \frac{v'}{v} \langle a \rangle^2, \quad \sigma_i := \frac{M'^2}{\hbar^4(2\pi)^2} \frac{v'}{v} [\langle a^2 \rangle - \langle a \rangle^2] \quad (3.98)$$

Bevor wir uns an die Auswertung des Erwartungswertes $\langle (qu_i(t))(qu_j(0)) \rangle =: \alpha$ machen, wollen wir uns den Nutzen dieser Rechnungen klarmachen. Wir werden entwickeln

$$e^\alpha = \sum_i \frac{\alpha^n}{n!} = 1 + \alpha + \frac{1}{2}\alpha^2 + \dots \quad (3.99)$$

und den n . Term als n -Phonon-Term deuten. An dieser Stelle soll der (immer schon bekannte) 0-Phonon-Term behandelt werden, der elastische Streuung beschreibt.

$$\begin{aligned} \frac{d^2\sigma_c^0}{d\Omega d\omega} &= \sigma_c \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dt}{2\pi} e^{i\omega t} \sum_{i,j} e^{-iq(R_i^0 - R_j^0)} e^{-2W(q)} = \sigma_c N^2 \delta_q \delta(\omega) e^{-2W(q)} \\ \frac{d^2\sigma_i^0}{d\Omega d\omega} &= \sigma_i \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dt}{2\pi} e^{i\omega t} \sum_i e^{-2W(q)} = \sigma_i N \delta(\omega) e^{-2W(q)} \end{aligned} \quad (3.100)$$

wobei δ_q eine Kurznotation für $\delta_q = \sum_Q \delta_{q,Q}$ einer Kronecker-Funktion ist, die bei allen reziproken Gittervektoren Q gleich 1 ist. Der kohärente 0-Phonon-Beitrag beschreibt elastische Streuung mit Bragg-Peaks, die mit wachsendem Impulsübertrag gedämpft sind. Dies ist im 0-Phonon-Beitrag der qualitative Unterschied zum starren Gitter. Ferner haben wir einen inkohärenten elastischen Untergrund, d.h. ohne Impulserhaltung.

$$\begin{aligned} &\langle (qu_i(t))(qu_j(0)) \rangle = \\ &= \langle \frac{\hbar}{2MN} \sum_{\substack{\vec{k}_s \\ \vec{k}'_s'}} \frac{1}{\sqrt{\omega(\vec{k}_s)\omega(\vec{k}'_s')}} e^{ikR_i^0} (\vec{q}\vec{e}(\vec{k}_s)) (e^{-i\omega(\vec{k}_s)t} b_{\vec{k}_s}^- + e^{i\omega(\vec{k}_s)t} b_{-\vec{k}_s}^+) \end{aligned}$$

$$\cdot e^{ik'R_j^0}(\vec{q}\vec{e}'(\vec{k}'s'))(b_{\vec{k}'s'} + b_{-\vec{k}'s'}^+) \quad (3.101)$$

Da

$$\begin{aligned} & \langle (e^{-i\omega(\vec{k}s)t}b_{\vec{k}s} + e^{i\omega(\vec{k}s)t}b_{-\vec{k}s}^+)(b_{\vec{k}'s'} + b_{-\vec{k}'s'}^+) \rangle \\ &= \delta_{k,-k'}\delta_{s,s'} \left(e^{-i\omega(\vec{k}s)t}(1 + \langle n_{\vec{k}s} \rangle) + e^{i\omega(\vec{k}s)t}\langle n_{-\vec{k}s} \rangle \right) \end{aligned} \quad (3.102)$$

folgt

$$\begin{aligned} \langle (qu_i(t))(qu_j(0)) \rangle &= \frac{\hbar}{2MN} \sum_{\vec{k}s} \frac{|\vec{q}\vec{e}'(\vec{k}s)|^2}{\omega(\vec{k}s)} \\ & e^{ik(R_i^0 - R_j^0)} \left(e^{-i\omega(\vec{k}s)t}(1 + \langle n_{\vec{k}s} \rangle) + e^{i\omega(\vec{k}s)t}\langle n_{-\vec{k}s} \rangle \right) \end{aligned} \quad (3.103)$$

Es folgt $W(q)$ ($i = j$, $t = 0$):

$$W(q) = \frac{1}{2}(\text{r. Seite}) = \frac{\hbar}{4MN} \sum_{\vec{k}s} \frac{|\vec{q}\vec{e}'(\vec{k}s)|^2}{\omega(\vec{k}s)} (2\langle n_{\vec{k}s} \rangle + 1) \quad (3.104)$$

Für einen Kristall mit kubischer Symmetrie ergibt sich eine Vereinfachung ($\vec{e}'(\vec{k}1)$ in x -Richtung, $\vec{e}'(\vec{k}2)$ in y -Richtung, $\vec{e}'(\vec{k}3)$ in z -Richtung)

$$\sum_{s=1}^3 |\vec{q}\vec{e}'(\vec{k}s)|^2 = \sum_{s=1}^3 q_s^2 = q^2 \quad (3.105)$$

Benutzen wir die Zustandsdichte $D(\omega)$ der Phononen mit Normierung $\int d\omega D(\omega) = 1$, so erhalten wir

$$\begin{aligned} W(q) &= q^2 \frac{\hbar}{4M} \int_0^\infty \frac{d\omega}{\omega} D(\omega) (2\langle n(\omega) \rangle + 1) \\ &= q^2 \frac{\hbar}{4M} \int_0^\infty \frac{d\omega}{\omega} D(\omega) \coth \frac{\beta\hbar\omega}{2} \end{aligned} \quad (3.106)$$

wobei wir benutzt haben $2\langle n(\omega) \rangle + 1 = \frac{2}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} + 1 = \frac{e^{\beta\hbar\omega} + 1}{e^{\beta\hbar\omega} - 1}$.

Approximation: Debye-Spektrum

$$D(\omega) = \begin{cases} \frac{3\omega^2}{\omega_D^3}, & \omega \leq \omega_D \\ 0, & \omega > \omega_D \end{cases} \quad (3.107)$$

Führt auf

$$W(q) = q^2 \frac{3}{4} \frac{\hbar}{M} \int_0^{\omega_D} d\omega \frac{\omega}{\omega_D^3} \coth \frac{\beta\hbar\omega}{2} \quad (3.108)$$

und in den Limites hoher Temperatur und Grundzustand folgt (wobei die Debye-Temperatur definiert ist durch $\hbar\omega_D = k_B\Theta$)

$$\begin{aligned}
T \gg \Theta : W(q) &= q^2 \frac{3 k_B T}{2 M} \int_0^{\omega_D} \frac{d\omega}{\omega_D^3} = 3 \frac{\hbar^2 q^2}{2M} \frac{1}{\hbar \omega_D} \frac{T}{\Theta} = 3 \frac{E_r(q)}{E_{\text{Ph}}^{\text{max}}} \frac{T}{\Theta} \\
T = 0 : W(q) &= q^2 \frac{3 \hbar}{4 M} \int_0^{\omega_D} d\omega \frac{\omega}{\omega_D^3} = \frac{3 \hbar^2 q^2}{4} \frac{1}{2M \hbar \omega_D} = \frac{3 E_r(q)}{4 E_{\text{Ph}}^{\text{max}}} \quad (3.109)
\end{aligned}$$

Für $T = 0$ liegt $W(q) \neq 0$ an den Nullpunktschwankungen des Gitters.

Der 1-Phonon-Beitrag zum differentiellen Streuquerschnitt berechnet sich zu

$$\begin{aligned}
\frac{d^2 \sigma_c^1}{d\Omega d\omega} &= \sigma_c \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dt}{2\pi} e^{i\omega t} \sum_{i,j} e^{-iq(R_i^0 - R_j^0)} e^{-2W(q)} \frac{\hbar}{2MN} \sum_{\vec{k}_s} \frac{|\vec{q}\vec{e}(\vec{k}_s)|^2}{\omega(\vec{k}_s)} \\
&\quad e^{ik(R_i^0 - R_j^0)} \left(e^{-i\omega(\vec{k}_s)t} (1 + \langle n_{\vec{k}_s} \rangle) + e^{i\omega(\vec{k}_s)t} \langle n_{-\vec{k}_s} \rangle \right) \\
&= \sigma_c \frac{\hbar N}{2M} e^{-2W(q)} \sum_{\vec{k}_s} \frac{|\vec{q}\vec{e}(\vec{k}_s)|^2}{\omega(\vec{k}_s)} \\
&\quad (\delta_{q-k} \delta(\omega - \omega_{k_s}) (1 + \langle n_{\vec{k}_s} \rangle) + \delta_{k+q} \delta(\omega + \omega_{k_s}) \langle n_{\vec{k}_s} \rangle) \\
\frac{d^2 \sigma_i^1}{d\Omega d\omega} &= \sigma_i \frac{\hbar}{2M} e^{-2W(q)} \sum_{\vec{k}_s} \frac{|\vec{q}\vec{e}(\vec{k}_s)|^2}{\omega(\vec{k}_s)} \\
&\quad (\delta(\omega - \omega_{k_s}) (1 + \langle n_{\vec{k}_s} \rangle) + \delta(\omega + \omega_{k_s}) \langle n_{\vec{k}_s} \rangle) \quad (3.110)
\end{aligned}$$

Deutung:

kohärenter (inkohärenter) Streuanteil durch Abgabe bzw. Aufnahme eines Phonons wobei Impulserhaltung gilt (nicht gilt). Energieerhaltung ist immer gültig:

$$\delta(\omega - \omega_{k_s})$$

Emission eines Phonons, Rate $\simeq 1 + \langle n_{\vec{k}_s} \rangle$ = spontaner Anteil (auch bei $T = 0$) + induzierter Anteil (nur für $T > 0$)

$$\delta(\omega + \omega_{k_s})$$

Absorption eines Phonons, Rate $\simeq \langle n_{\vec{k}_s} \rangle$, d.h. nur induzierter Anteil (nur für $T > 0$, bei $T = 0$ kein Phonon angeregt)

Anwendung:

kohärente Streuung \rightarrow detailliertes Phononspektrum

inkohärente Streuung \rightarrow Phonon-Zustandsdichte

Schlußbemerkung: Modifizierung der Resultate durch

- Mehrphononprozesse (im obigen Formalismus enthalten)
 - Nicht-Bravais-Gitter, d.h. mehratomige Basis
 - anharmonische Effekte (Phononen nicht exakte Anregungen)
- $\rightarrow \delta(\omega - \omega_{k_s}) \Rightarrow \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma_{k_s}}{(\omega - \omega_{k_s})^2 + \Gamma_{k_s}^2}$ (Lorentzkurve).

4 Supraleitung

Das Phänomen der Supraleitung nimmt traditionell eine umfangreiche Darstellung in fortgeschrittenen Vorlesungen zur Theorie der kondensierten Materie ein. Der Grund hierfür ist recht einfach: neben den interessanten Phänomenen und den mikroskopischen (quantenmechanischen) Erklärung gibt es eine Fülle von technologischen Anwendungen (SQUIDs, ...), die hier jedoch nicht besprochen werden können. Seit 1986 ist das Gebiet der Supraleitung wieder hochaktuelles Forschungsgebiet, da mit der Entdeckung der Hochtemperatur-Supraleitung unerwartet hohe Sprungtemperaturen erreicht wurden (aber immer noch in der Nähe des Flüssig-Gas-Überganges von Stickstoff). Physikalisch interessanter vielleicht noch ist die Tatsache, daß die Klasse der Hoch- T_c -Materialien Keramiken sind, also bei Zimmertemperatur und ohne Dotierung Isolatoren darstellen. Ungeklärt sind die meisten fundamentalen Fragen, z.B. ob konventionelle BCS-Theorien auf die Hoch- T_c -Supraleitung anwendbar sind oder nicht. Dementsprechend werden wir die Behandlung der Supraleitung in dieser Vorlesung zerteilen. Wir werden zunächst ausführlich das Phänomen an sich besprechen, danach eine phänomenologische sowie eine mikroskopische Theorie der konventionellen Supraleiter vorstellen. Vielleicht werden wir im nächsten Semester Gelegenheit haben, auch Theorien zu den neuen Supraleitern zu besprechen. An dieser Stelle soll die Wichtigkeit und auch Aktualität der allgemein akzeptierten BCS-Theorie der konventionellen Supraleiter betont werden: zu Beginn des Jahres 2001 wurde in der Substanz MgB_2 Supraleitung unterhalb von ca. 39 Kelvin gefunden. Diese Substanz stellt damit einen bisher "vergessenen", und wahrscheinlich konventionellen Supraleiter dar, der erst in diesen Tagen gebührend untersucht wird.

4.1 Experimenteller Befund, historische Anfänge

Beginn Verflüssigung von Helium durch Heike Kammerling Onnes in Leiden (1908) \rightarrow Entwicklung der Tieftemperatur-Physik.

Drei Jahre später: Entdeckung des Abfalls des elektrischen Widerstandes auf null von Quecksilber unterhalb von $T_c = 4.19K$. (Nobel-Preis 1913).

unendliche Leitfähigkeit

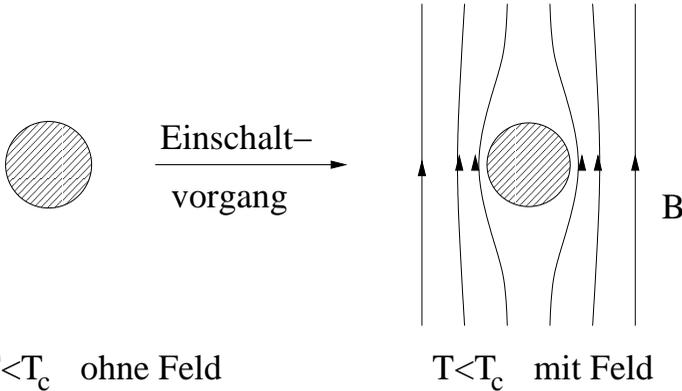
Supraleitung ist tatsächlich eine übliche Erscheinung in nichtmagnetischen Metallen. Unter den metallischen Elementen hat Nb die höchste Sprungtemperatur von $T_c = 9.25K$. Von den mehreren hundert Legierungen hat Nb_3Ge mit $T_c = 23.2K$ die höchste Sprungtemperatur.

Fazit: Da bei T_c keine Strukturänderung und keine Änderung der Gittereigenschaften auftreten, handelt es sich um einen elektronischen Übergang (bei

Metallen: Leitungselektronen-Übergang).

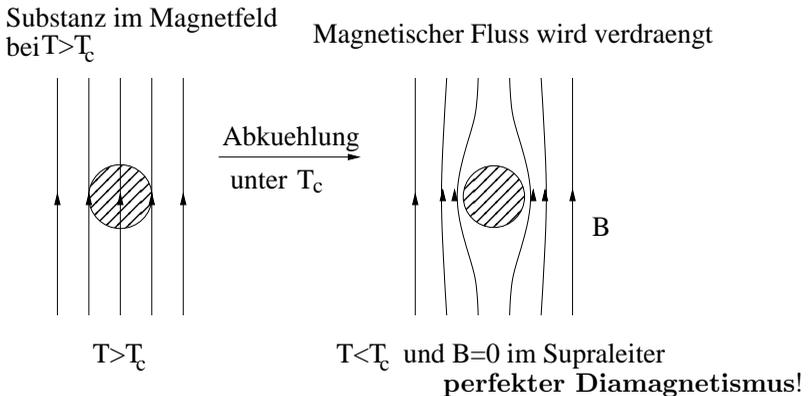
Aus dem ohmschen Gesetz $\vec{j} = \sigma \vec{E}$ mit $\sigma = \infty$ folgern wir $\vec{E} = 0$ im Supraleiter. Aus dem Maxwell-Gesetz $\nabla \times \vec{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{B}}{\partial t}$ folgt dann schon, daß \vec{B} zeitlich konstant ist.

Folgerung: Betrachte Supraleiter unterhalb T_c , schalte Magnetfeld ein: $\vec{B} = \text{konstant} = 0$.



Diese Eigenschaft wird (natürlich) von allen Idealleitern geteilt. Das Magnetfeld wird durch einen Strom an der Oberfläche (Skin-Effekt) kompensiert. Das Charakteristische an Supraleitern ist nicht so sehr die unendliche Leitfähigkeit, sondern das Verdrängen des B -Feldes **unabhängig** vom Ausgangszustand:

Meissner-Effekt (Meissner-Ochsenfeld 1933) Wir betrachten die Substanz zunächst bei hohen Temperaturen im Magnetfeld und kühlen ab



Bemerkung: Der “Skin”-Effekt der Idealeiter ist - wie gesehen - eine einfache Konsequenz der Elektrodynamik; der Meissner-Effekt bedarf einer fundamentalen Erklärung im Umfang einer Theorie eines neuen Quanten- bzw. thermodynamischen Zustandes.

Die Eigenschaft $B = 0$ gilt streng nur für sog. Typ 1-Supraleiter; Typ 2-Supraleiter zeigen partiellen Meissner-Effekt (s. später). Weiterhin gilt $B = 0$ nur im unendlich ausgedehnten Supraleiter, in endlichen Systemen gibt es partielles Eindringen in der Nähe der Oberfläche (Eindringtiefe).

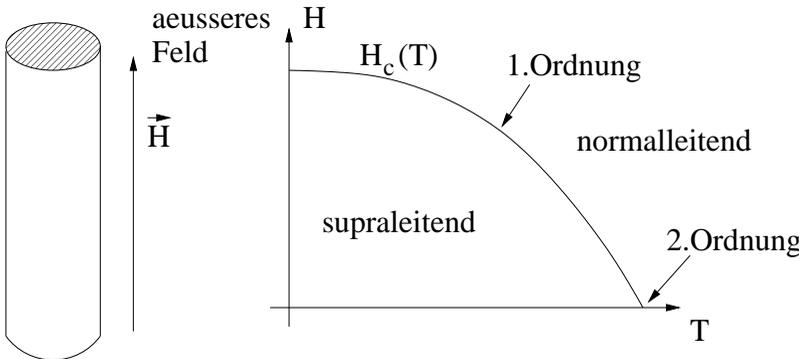
Kritisches Feld Der supraleitende Zustand existiert nur unterhalb eines kritischen äußeren Feldes

$$H \leq H_c(T) \quad \text{für} \quad T \leq T_c \tag{4.1}$$

Wir betrachten den einfachsten Fall eines langen supraleitenden Zylinders (keine Entmagnetisierungseffekte). Empirische Formel:

$$\frac{H_c(T)}{H_c(0)} = 1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^2, \tag{4.2}$$

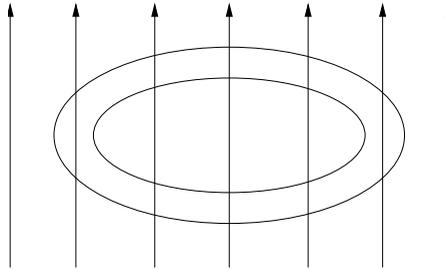
Abweichungen sind im %-Bereich beobachtet worden.



$H \neq 0$ wenn $H \rightarrow H_c(T)$, Magnetfeld dringt schlagartig ein;
latente Wärme

$H = 0$ kein Sprung in 1. Ableitung des thermodynamischen Potentials,
Divergenzen erst in 2. Ableitung, z.B. spezifische Wärme.

Unendlich-langlebige Ströme, Flußquantisierung Führe folgendes (Gedanken-)Experiment durch: bringe einen Ring aus supraleitendem Material bei $T > T_c$ in ein Magnetfeld senkrecht zur Ringebene.

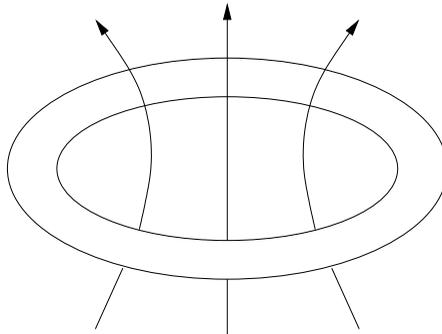


$$T > T_c \quad H \neq 0$$

Dann kühle den Ring auf $T < T_c$ ab, so daß das Material supraleitend wird und das Magnetfeld aus dem Material verdrängt wird, der vom Ring eingefangene Fluß endlich (d.h. > 0) bleibt.

Nun schalte das Magnetfeld H ab: da kein Magnetfeld in das Material des Rings eindringen kann, bleibt der magnetische Fluß durch den Ring hängen!

$$\dot{\Phi} = \int \underbrace{\dot{\vec{B}}}_{=-c\nabla \times \vec{E}} d\vec{A} = -c \int \vec{E} d\vec{l} = 0 \Rightarrow \Phi = \int \vec{B} d\vec{A} = \text{const.} \quad (4.3)$$



Das magnetische Dipolfeld wird durch den Suprastrom (unendlich langlebig=persistent) im Ring aufrechterhalten; Fele, Mills 1963: Lebensdauer $\geq 10^5 a$.

Weiterhin gilt: der eingefangene Fluß ist quantisiert

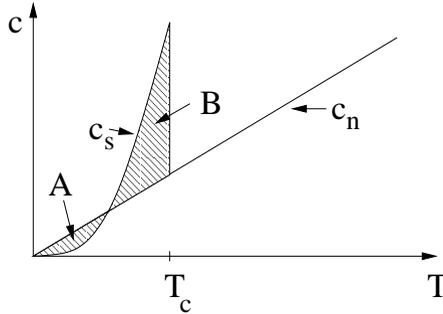
$$\Phi = n\phi_0, \quad \phi_0 = \frac{\pi\hbar c}{e} = \frac{hc}{2e} = 2.07 \cdot 10^{-7} \text{Gauss cm}^2 \quad (4.4)$$

nach Deaver-Fairbank, Doll-Näbauer 1961.

Spezifische Wärme Wir betrachten hier den Fall $H = 0$ (kein äußeres Magnetfeld). Für Festkörper gilt $c_V = c_p = c$, da die thermische Ausdehnung

vernachlässigbar ist. Man beobachtet

- a) bei T_c : Sprung in der spezifischen Wärme $c_s(T_c) - c_n(T_c) = \Delta c|_{T=T_c} \neq 0$
- b) für $T \rightarrow 0$: $c_s \simeq e^{-\Delta/k_B T}$



Deutung: für Metalle haben wir lineares Verhalten $c_n \simeq T$; das Aktivierungsverhalten $c_s \simeq e^{-\Delta/k_B T}$ ist charakteristisch für Systeme mit elementaren Anregungen mit Lücke (z.B. Halbleiter, Isolatoren, 2-Niveau-Systeme).

Da bei T_c ein Phasenübergang 2. Ordnung vorliegt, sind alle ersten Ableitungen des thermodynamischen Potentials stetig, insbes. die Entropie:

$$S_n(T_c) = S_s(T_c), \tag{4.5}$$

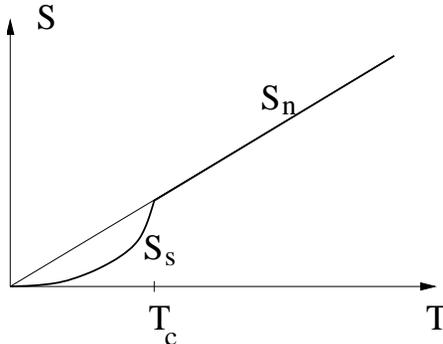
wobei $S_s(T)$ die Entropie $S(T)$ für $T < T_c$ bezeichnet und $S_n(T)$ die Entropie $S(T)$ für $T > T_c$. Wir stellen uns nun vor, daß $S_n(T)$ analytisch in den Tieftemperatur-Bereich fortgesetzt werden kann. (Auf der pragmatischen Seite ist die Situation eh einfach, da $S_n(T)$ eine lineare Funktion ist.) Es gilt dann auch

$$S_n(0) = S_s(0). \tag{4.6}$$

Mit $c = T \frac{\partial S}{\partial T}$ folgt

$$0 = [S_s(T) - S_n(T)] \Big|_0^{T_c} = \int_0^{T_c} \frac{dT}{T} [c_s(T) - c_n(T)]. \tag{4.7}$$

Damit sind die mit $1/T$ gewichteten Flächen A und B identisch.



Isotopeneffekt Durch sorgfältige Beobachtung findet man in vielen Metallen eine Abhängigkeit von T_c von den Ionen-Massen.

Aus $T_c \simeq M^{-1/2}$ schließt man auf eine zugrundeliegende Elektron-Phonon-Wechselwirkung. Diese bedingt eine effektive attraktive Elektron-Elektron-Wechselwirkung.

Der Isotopeneffekt ist sehr diffizil, insbes. bei Übergangsmetallen gibt es starke Abweichungen vom obigen Verhalten. Den exakten Exponenten $1/2$ zeigt Quecksilber. Andere Metalle besitzen deutlich kleinere Exponenten.

4.2 Thermodynamik und Elektrodynamik

Bevor wir uns mit der Thermodynamik von Supraleitern beschäftigen, wollen wir uns an die allgemeine Beschreibung von Materie in äußeren Feldern und bei endlicher Temperatur erinnern.

Wir wollen die Thermodynamik eines Festkörpers in einem äußeren Magnetfeld untersuchen; wir behandeln nicht die Abhängigkeit von elektrischen Feldern. Die freie Energie $F(T, \vec{B})$ ist gegeben durch die Zustandssumme

$$Z = \text{Spe}^{-\beta[H + H_{\text{int}+\text{Feld}}(\vec{B})]}, \quad (F = -k_B T \ln Z) \quad (4.8)$$

wobei H und der magnetfeldabhängige Teil $H_{\text{int}+\text{Feld}}$ durch eine mikroskopische Theorie gegeben sind. Mit

$$dF = -SdT + \frac{V}{4\pi} \vec{H} d\vec{B}, \quad (4.9)$$

gilt auch

$$\frac{V}{4\pi} \vec{H} = \langle \nabla_B H_{\text{int}} \rangle. \quad (4.10)$$

Beziehen wir alle extensiven Größen auf das Gesamtvolumen, so gilt für die Dichten

$$df = -sdT + \frac{1}{4\pi} \vec{H} d\vec{B}, \quad (4.11)$$

Da \vec{H} einfacher zu manipulieren ist, gehen wir zur Enthalpie(dichte) $G(g)$ über

$$g(T, \vec{H}) = f - \frac{1}{4\pi} \vec{H} \vec{B}, \quad dg = -sdT - \frac{1}{4\pi} \vec{B} d\vec{H}. \quad (4.12)$$

Anwendung auf Supraleiter Betrachte einen langen Zylinder im parallelen Feld (in z -Richtung) $\vec{H} = H \cdot \vec{e}_z$, wegen Symmetrie gilt dann auch $\vec{B} = B\vec{e}_z$:

$$g(T, H) = g(T, 0) - \frac{1}{4\pi} \int_0^H B(H') dH'. \quad (4.13)$$

Vernachlässigen wir im Normalzustand die Magnetisierung

$$H = B \longrightarrow g_n(T, H) = g_n(T, 0) - \frac{1}{8\pi} H^2. \quad (4.14)$$

Im supraleitenden Zustand gilt $B = 0$, folglich

$$g_s(T, H) = g_s(T, 0). \quad (4.15)$$

Wir haben Gleichgewicht beider Phasen bei kritischem Feld $H_c(T)$, wenn

$$\begin{aligned} g_s(T, H_c(T)) &= g_n(T, H_c(T)) \\ \longrightarrow g_s(T, 0) &= g_n(T, 0) - \frac{1}{8\pi} H_c^2 \\ \longrightarrow f_s(T, 0) &= f_n(T, 0) - \frac{1}{8\pi} H_c^2. \end{aligned} \quad (4.16)$$

Daher ist $\frac{1}{8\pi} H_c^2$ die Kondensationsenergie pro Volumeneinheit (Gewinn an freier Energie). Allgemein finden wir für beliebiges $H \leq H_c$

$$g_s(T, H) = g_n(T, H) + \frac{1}{8\pi} (H^2 - H_c^2), \quad (4.17)$$

so daß Supraleitung für alle $H \leq H_c$ stabil ist.

Bei $H_c(T) (\neq 0)$ haben wir die latente Wärme q

$$\begin{aligned} -q &= T(s_s - s_n), \quad s = -\frac{\partial g}{\partial T} \Big|_H, \\ s_s(T, H_c) - s_n(T, H_c) &= \frac{1}{4\pi} H_c(T) \frac{\partial H_c}{\partial T} < 0, \end{aligned} \quad (4.18)$$

mit Verschwinden bei T_c , wo wir einen Phasenübergang 2. Ordnung haben.

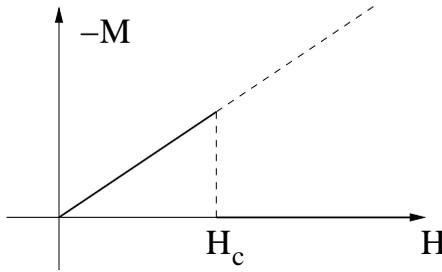
Die spezifische Wärme bestimmt sich aus $c = T \frac{\partial s}{\partial T}$. Bei festgehaltenem H finden wir für die beiden Phasen

$$c_{s,H} - c_{n,H} = \frac{T}{4\pi} \left[\left(\frac{\partial H_c}{\partial T} \right)^2 + H_c \frac{\partial^2 H_c}{\partial T^2} \right]. \quad (4.19)$$

Der Sprung bei $T = T_c$ ist

$$\Delta c = (c_s - c_n) \Big|_{\substack{H=0 \\ T=T_c}} = \frac{T_c}{4\pi} \left(\frac{\partial H_c}{\partial T} \right)^2 > 0. \quad (4.20)$$

Für die Magnetisierung M gilt $H = B - 4\pi M$, mit $M = \chi H$. Für $0 \leq H \leq H_c$ haben wir perfekten Diamagnetismus, d.h. $B = 0$ und die magnetische Suszeptibilität $\chi = -\frac{1}{4\pi}$. Für $H > H_c$ ist $H = B$ und $M = 0$.



4.3 Ginzburg-Landau-Theorie (1950, phänomenologisch)

Vorläufer der GL-Theorie ist die London-Beschreibung nach F. und H. London (1935), die einen reibungsfreien, supraleitenden Strom postulierten

$$\vec{j}_s(r) = -\frac{n_s e^2}{mc} \vec{A}(r), \quad \text{London-Gleichung} \quad (4.21)$$

wobei n_s die Dichte der supraleitenden Ladungsträger ist. Nach Pippard kann der Zusammenhang zwischen j_s und dem Vektorpotential A auch nichtlokal sein.

Der Ansatz von Ginzburg-Landau ist der Übergang (Kondensation) des Systems bei $T \leq T_c$ in einen geordneten Zustand mit ortsabhängigem, komplexen Ordnungsparameter

$$\psi(r), \quad \text{mit} \quad |\psi(r)|^2 \equiv n_s(r), \quad (4.22)$$

mit eventuell einem Faktor 2 auf der linken Seite der Gleichung, siehe auch unten.

Anmerkung: wir werden noch in einer mikroskopischen Theorie sehen wie ein derartiger Ordnungsparameter definiert wird ausgehend von einer N -Teilchen-Wellenfunktion.

Das Kondensat wird aufgefaßt als “makroskopischer Quantenkörper”, d.h. $\psi(r)$ ist makroskopische Wellenfunktion für das Kondensat. Als freie Energiedichte für den Supraleiter schreiben wir

$$f_{n0} + a|\psi|^2 + \frac{b}{2}|\psi|^4 \quad (4.23)$$

analog zur Landau-Theorie des Magnetismus bzw. allgemeiner Phasenübergänge. Hier ist f_{n0} die freie Energie-Dichte des Normalleiters ohne äußeres Feld; a , b sind von T abhängige, phänomenologische Konstante.

Ohne Felder und Ortsabhängigkeit ist mit der obigen Gleichung auch schon alles gesagt. Mit zusätzlichem Feld/Ortsabhängigkeit sollten Terme mit Vektorpotential/Gradient verknüpft sein. Wir wollen analog zur Schrödingergleichung einen kinetischen Energieterm bzw. die minimale Kopplung ansetzen

$$\frac{1}{2m^*} \left| \left(\frac{\nabla}{i} - \frac{e^*}{c} \vec{A} \right) \psi \right|^2 \quad \text{mit} \quad \hbar = 1, \vec{B} = \nabla \times \vec{A}, \quad (4.24)$$

und gewissen effektiven Massen m^* und Ladung e^* . Experimentell findet man ein Kondensat bestehend aus gepaarten Elektronen mit $m^* \simeq 2m$, $e^* = -2e$ ($\rightarrow n_s(r) = 2|\psi(r)|^2$).

Die freie Energie des Magnetfeldes ist $B^2/8\pi$, damit folgt für die gesamte freie Energie-Dichte

$$f_s = f_{n0} + a|\psi|^2 + \frac{b}{2}|\psi|^4 + \frac{1}{2m^*} \left| \left(\frac{\nabla}{i} - \frac{e^*}{c} \vec{A} \right) \psi \right|^2 + \frac{B^2}{8\pi}, \quad (4.25)$$

und

$$g_s = f_s - \frac{1}{4\pi} \vec{B} \vec{H} \quad (= g_s(H)). \quad (4.26)$$

Thermodynamische Stabilität $\psi(r)$ ist dadurch bestimmt, daß die Gesamtenthalpie

$$G = \int_V d^3r g_s(r) \quad (4.27)$$

minimal ist. Das Variationsverfahren bzgl. $\psi(r)$ und $\vec{A}(r)$ (bei fest vorgegebenem $H(r)$) unter Benutzung von

$$\vec{B}^2 = (\nabla \times \vec{A}) \cdot \vec{B} = \text{Divergenzterm} + \vec{A} \cdot (\nabla \times \vec{B}), \quad (4.28)$$

liefert:

$$\text{Variation } \frac{\delta}{\delta \psi^*(r)} G = 0$$

$$\frac{1}{2m^*} \left(\frac{\nabla}{i} - \frac{e^*}{c} \vec{A} \right)^2 \psi(r) + a\psi(r) + b|\psi(r)|^2\psi(r) = 0 \quad (4.29)$$

$$\text{Variation } \frac{\delta}{\delta \vec{A}(r)} G = 0$$

$$\frac{c}{4\pi} \nabla \times (\vec{B} - \vec{H}) = \frac{e^*}{2m^*i} (\psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^*) - \frac{e^{*2}}{m^*c} |\psi|^2 \vec{A} \quad (=:\vec{j}_s) \quad (4.30)$$

wobei die rechte Seite mit der Suprastrom-Dichte zu identifizieren ist, da

$$\frac{c}{4\pi} \nabla \times (\vec{B} - \vec{H}) = \vec{j} - \vec{j}_{\text{extern}} = \vec{j}_s \quad (4.31)$$

Lösung der Gleichung für homogene Systeme Falls keine äußeren Felder vorliegen, d.h. $A = 0$, und $\psi(r)$ unabhängig von r ist, wird (4.29) gelöst durch

$$\psi = 0 \quad \text{oder} \quad |\psi|^2 = -\frac{a}{b}. \quad (4.32)$$

Die erste Lösung liefert gerade den Normalzustand mit $f_s = f_n$. Im zweiten Fall haben wir nach (4.25)

$$f_s = f_n - \frac{1}{2} \frac{a^2}{b} \longrightarrow \frac{a^2}{b} = \frac{H_c^2}{4\pi}. \quad (4.33)$$

Wenn also eine von $\psi = 0$ verschiedene, thermodynamisch stabile Lösung existieren soll, muß $a^2/b > 0$, d.h. $b > 0$ sein. Ob ein Phasenübergang stattfindet, wird durch a bestimmt:

$$\begin{aligned} a > 0 &\longrightarrow |\psi|^2 = 0, \\ a < 0 &\longrightarrow |\psi|^2 = -\frac{a}{b}. \end{aligned} \quad (4.34)$$

Daher definiert $a(T) = 0$ die kritische Temperatur. Wir nehmen an, daß in der Nähe von T_c gilt

$$\begin{aligned} a(T) &= a_0 \cdot (T - T_c), \\ b(T) &= b, \end{aligned} \quad a_0, b > 0. \quad (4.35)$$

Folglich

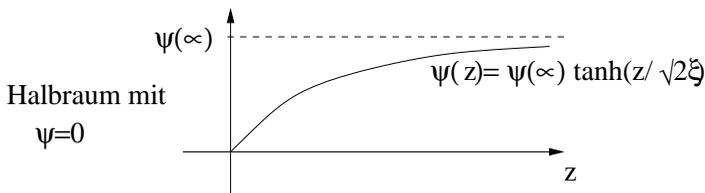
$$n_s(T) = \begin{cases} 0 & T > T_c \\ -\frac{a}{b} & T < T_c \end{cases} = \begin{cases} 0, & T > T_c \\ \frac{a_0}{b}(T_c - T) & T < T_c \end{cases} \quad (4.36)$$

Kohärenzlänge $\xi(T)$ Wir betrachten jetzt $T \leq T_c$ und den Fall von inhomogenen Lösungen $\psi(r)$ bei $A = 0$. Es seien Bereiche mit $\psi = 0$ vorgegeben etwa als Randbedingung oder durch den Einschluß von Flußschläuchen. Zu lösen ist

$$-\frac{\Delta}{2m^*a}\psi(r) + \psi(r) + \frac{b}{a}|\psi(r)|^2\psi(r) = 0 \quad (4.37)$$

Folglich variiert die Funktion in der Nähe der normalleitenden Bereiche ($|\psi(r)|^2$ klein) auf einer charakteristischen Längenskala ξ

$$\xi^2(T) = \frac{1}{2m^*|a|} = \frac{1}{4ma_0(T_c - T)} \quad \text{Ginzburg-Landau-Kohärenzlänge} \quad (4.38)$$



Eindringtiefe des Magnetfeldes $\lambda(T)$ Wir setzen ein schwaches Magnetfeld $A(r)$ voraus und einen Ordnungsparameter in der Probe mit $|\psi|^2 \simeq -\frac{a}{b}$. Die 2. DGL (4.30) lautet

$$\frac{c}{4\pi} \nabla \times (\nabla \times A + \dots) = \dots - \frac{e^* c^2}{m^* c} |\psi|^2 \vec{A} \quad (4.39)$$

wobei nur die Terme mit $A(r)$ gezeigt sind. Wir lesen direkt die charakteristische Längenskala ab, auf der $A(r)$ variiert:

$$\lambda^2(T) = \frac{m^* c^2}{4\pi e^* |\psi|^2} = \frac{m c^2 b}{8\pi e^2 a_0 (T_c - T)}. \quad (4.40)$$

Innerhalb unserer Behandlung ist

$$\kappa = \frac{\lambda(T)}{\xi(T)} \quad \text{Ginzburg-Landau-Parameter} \quad (4.41)$$

temperaturunabhängig und kann durch meßbare Größen ausgedrückt werden

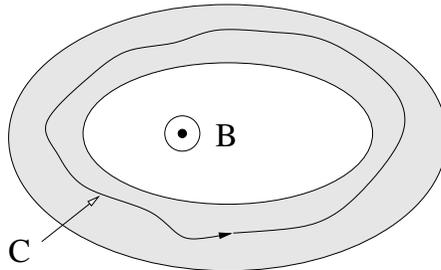
$$\kappa = \frac{m c}{e} \sqrt{\frac{b}{2\pi}} = \frac{2\sqrt{2}e}{c} H_c(T) \lambda^2(T). \quad (4.42)$$

Bei konventionellen Supraleitern liegen ξ und λ bei $T = 0$ in den Größenordnungen 1000 bis 10.000 Å bzw. 500 bis 2.000 Å.

Flußquantisierung Wir benutzen die 2. DGL (4.30)

$$\vec{j}_s(r) = \frac{e^* \hbar}{2m^* i} (\psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^*) - \frac{e^* c^2}{m^* c} |\psi|^2 \vec{A} \quad (4.43)$$

in einem Supraleiter fern von den Oberflächen, auf die $\vec{j}_s \neq 0$ beschränkt ist. Beachte, daß wir in obiger Gleichung die Ersetzung $\hbar = 1$ nicht durchgeführt haben.



Wir finden auf dem Weg C

$$0 = \frac{\vec{j}_s}{|\psi|^2} = \frac{e^* \hbar}{2m^* i} \left(\frac{\nabla \psi}{\psi} - \frac{\nabla \psi^*}{\psi^*} \right) - \frac{e^* c^2}{m^* c} \vec{A}$$

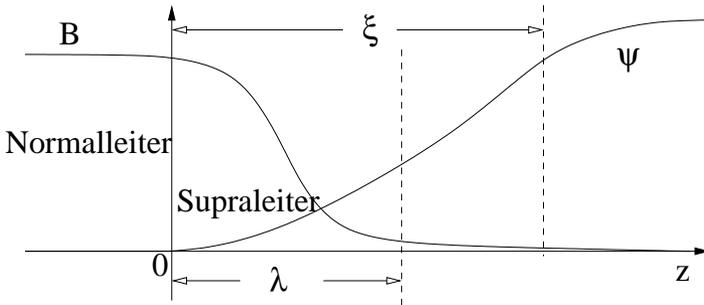
$$0 = \frac{c\hbar}{e^*i} \int_C \frac{\nabla\psi}{\psi} d\vec{r} - \int_C \vec{A} d\vec{r} \quad (4.44)$$

Wenn wir noch benutzen, daß das Linienintegral von \vec{A} gleich dem Flächenintegral von \vec{B} , d.h. gleich dem eingefangenen Fluß ist, erhalten wir

$$\Phi = \frac{c\hbar}{e^*i} \int_C \frac{\nabla\psi}{\psi} d\vec{r} = \frac{c\hbar}{e^*} \cdot 2\pi \cdot n = \frac{hc}{e^*} \cdot n, \quad (4.45)$$

da das geschlossene Wegintegral über $\nabla\psi/\psi$ die Windungszahl $n \cdot 2\pi i$ liefert und mit der ganzen Zahl n .

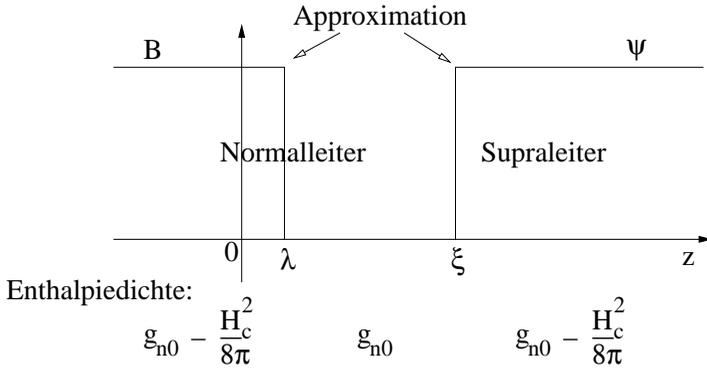
Grenzflächenenergie An einer Grenzfläche Normal/Supraleiter beobachten wir ein Eindringen des Magnetfeldes und ein stetiges Anwachsen des Ordnungsparameters auf den "Bulk"-Wert (Sättigungswert tief im Festkörper).



Wir werden sehen, daß die Verhältnisse $\lambda > \xi$ und $\lambda < \xi$ zu unterschiedlicher Physik führen. Wir gehen nun von einer Probe im Feld H_c aus. In der Probe befinde sich eine Grenzfläche bei $z = 0$. Da das H -Feld kritisch gewählt wurde, ist die Grenzfläche stabil: durch Verschieben kann die gesamte Enthalpie nicht abgesenkt werden, da $g(z \rightarrow -\infty) = g(z \rightarrow +\infty)$:

$$\begin{aligned} g(z \rightarrow -\infty) &= g_{n0} - \frac{H_c^2}{8\pi} \\ g(z \rightarrow +\infty) &= g_{s0} = g_{n0} - \frac{H_c^2}{8\pi} \end{aligned} \quad (4.46)$$

Die Oberfläche selbst ändert die Enthalpie um einen Flächenterm, den wir hier nicht exakt berechnen, sondern abschätzen wollen:



Der Beitrag der Oberfläche zur Enthalpie ist “Kondensationsterm” $\times (\xi - \lambda) \times$ “Gesamtfläche”, also ist die Oberflächenspannung

$$\sigma_{ns} = (\xi - \lambda) \frac{H_c^2}{8\pi}. \tag{4.47}$$

Damit ist $\sigma_{ns} > (<)0$ für $\kappa < (>)1$.

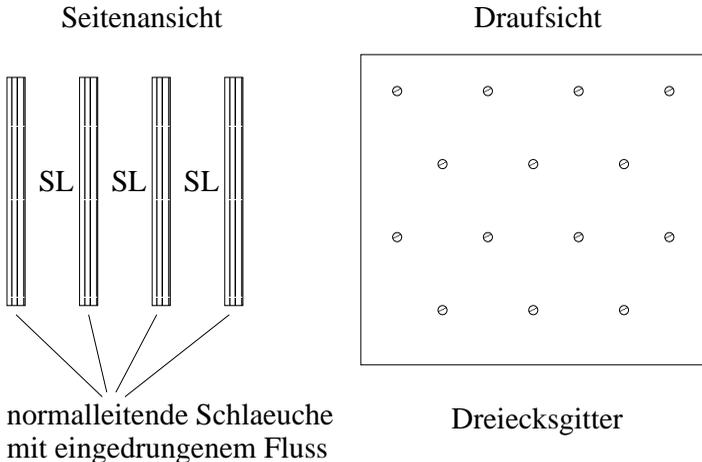
Unsere Behandlung ist natürlich sehr grob gewesen. Eine gewissenhafte Rechnung zeigt

$$\sigma_{ns} = \delta \frac{H_c^2}{8\pi}, \tag{4.48}$$

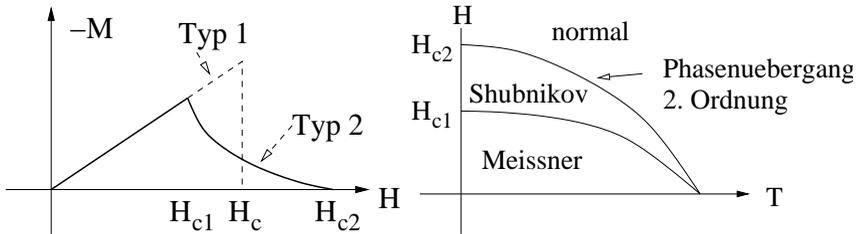
wobei

$$\delta = \begin{cases} 1.89\xi, & \kappa \ll 1, \\ 0, & \kappa = \frac{1}{\sqrt{2}}, \\ -1.10\lambda, & \kappa \gg 1. \end{cases} \tag{4.49}$$

Für $\sigma_{ns} < 0$ (d.h. $\kappa > 1/\sqrt{2}$) ist es günstig, eine große Grenzfläche zwischen normalleitender und supraleitender Phase zu haben. Dies charakterisiert Typ 2-Supraleiter.



Das Eindringen des Fluß (in Quanten ϕ_0) beginnt schon bei einem Magnetfeld $H_{c1} < H_c$. Beachte hierzu, daß bei diesen Magnetfeldern noch kein Phasengleichgewicht zwischen Normalleiter und Supraleiter vorliegt, aber schon eine hinreichend negative Oberflächenspannung vorliegt. Die Supraleitung bricht erst ab einem Feld $H_{c2} > H_c$ zusammen. Der Zwischenbereich, d.h. $H_{c1} < H < H_{c2}$, heißt Shubnikov-Phase.



Technologisch ist das Verankern (Pinnen) der Flußschläuche wichtig, da die Bewegung von Flußschläuchen immer zu einem veränderlichen Magnetfeld führen und damit zu einem induzierten elektrischen Feld, in dem der Supraström zu Dissipation führt! Das Pinnen wird durch Gitterfehlstellen erreicht, z.B. durch Beschuß mit radioaktiver Strahlung.

Reine Typ 2-Supraleiter sind die Elemente Niob, Vanadium und viele Legierungen. Durch hinreichend starke Verunreinigung (Dotierung) wird jeder Supraleiter zum Typ 2-Supraleiter.

4.4 Mikroskopische Theorie der Supraleitung

Eine mikroskopische Theorie geht von den grundlegenden dynamischen Gleichungen der Quantenmechanik und Statistischen Mechanik aus. Für Theoretiker heißt das:

- Hamiltonoperator
- geeignetes Ensemble: häufig großkanonisch (T, μ)

Seit dem Isotopeneffekt (1950) weiß man (Fröhlich ab 1950), daß die Elektron-Phonon-Wechselwirkung wichtig ist. Man kann zeigen (Bardeen-Pines 1955), daß die Elektron-Phonon-Wechselwirkung zu einer attraktiven Wechselwirkung von Elektronen nahe der Fermikante führt (auch schon bei Fröhlich). Diese attraktive Wechselwirkung kann zu gebundenen Paaren von Elektronen führen (Cooper 1957).

Wir werden erst im nächsten Semester die notwendigen Vielteilchenmethoden kennenlernen, um den historischen Abriss inhaltlich, quantitativ nachzuvollziehen. Wir wollen daher in unserer Behandlung den Ausgangspunkt der **BCS-Theorie** (Bardeen-Cooper-Schrieffer 1957) qualitativ motivieren.

Die effektive Elektron-Elektron-Wechselwirkung ist typischerweise vom Typ $V_{e-e} \simeq -C/r^\nu$, wird in der einfachsten Modellierung durch die Karikatur einer Kontaktwechselwirkung ersetzt $V_{e-e}(r) = -g\delta(r)$, $g > 0$. Der Hamiltonoperator nimmt in 2. Quantisierung die folgende Form an

$$H = \sum_{\sigma} \int d^3r \psi_{\sigma}^{\dagger}(r) \left[-\frac{\nabla^2}{2m} - \mu \right] \psi_{\sigma}(r) - \frac{g}{2} \sum_{\sigma, \sigma'} \int d^3r \psi_{\sigma}^{\dagger}(r) \psi_{\sigma'}^{\dagger}(r) \psi_{\sigma'}(r) \psi_{\sigma}(r) \quad (4.50)$$

Hier sind $\psi_{\sigma}(r)$ [$\psi_{\sigma}^{\dagger}(r)$] Vernichter [Erzeuger] eines Elektrons mit Spin $\sigma = \uparrow, \downarrow$ am Ort r .

Gewisse Pathologien der Kontaktwechselwirkung werden durch Abschneidevorschriften im Impulsraum korrigiert. Dies wird an geeigneter Stelle diskutiert. Die der Wechselwirkung zugrundeliegenden Phononen vermitteln eine Wechselwirkung zwischen Elektronen, wenn deren Energien nicht weiter als die Debye-Energie auseinander liegen.

Die eigentliche Problematik liegt in einer geeigneten Behandlung des Hamiltonoperators. Dies wollen wir so präzise wie möglich tun, d.h. wir werden die Grenzen der bemühten Approximation aufzeigen. Zunächst wollen wir festhalten, daß eine exakte Behandlung von (4.50) wegen der quartischen Terme $\psi^{\dagger} \psi^{\dagger} \psi \psi$ nicht möglich ist. Jeder in ψ und ψ^{\dagger} **bilineare** Hamiltonoperator, d.h. $H = H(\psi^{\dagger} \psi, \psi^{\dagger} \psi^{\dagger}, \psi \psi)$, ist jedoch diagonalisierbar.

Der Hamiltonoperator (4.50) kann noch etwas kompakter geschrieben werden, indem die Doppelsomme im Wechselwirkungsterm ausgeführt wird: die Kombinationen $(\sigma, \sigma') = (\uparrow, \uparrow)$ sowie (\downarrow, \downarrow) liefern 0, die Kombinationen (\uparrow, \downarrow) , (\downarrow, \uparrow) liefern denselben Wert:

$$H = \sum_{\sigma} \int d^3r \psi_{\sigma}^{\dagger}(r) \left[-\frac{\nabla^2}{2m} - \mu \right] \psi_{\sigma}(r) - g \int d^3r \psi_{\uparrow}^{\dagger}(r) \psi_{\downarrow}^{\dagger}(r) \psi_{\downarrow}(r) \psi_{\uparrow}(r). \quad (4.51)$$

Molekularfeld-Näherung (Mean Field), Bogoliubov'sches Variationsverfahren Wir suchen in einem Unterraum des Hilbertraums denjenigen Zustand, der den Erwartungswert der Grundzustandsenergie minimiert. Für Temperaturen $T > 0$ suchen wir analog in einer Untermenge der Dichteoperatoren nach dem Operator, der das thermodynamische Potential minimiert. Konkret sind die praktisch benutzten Zustände/Dichteoperatoren solche, die in Einteilchenausdrücke faktorisieren.

Äquivalent zu dieser Formulierung ist die Vorschrift, in der Identität

$$AB = (A - \langle A \rangle)(B - \langle B \rangle) + \langle A \rangle B + \langle B \rangle A - \langle A \rangle \langle B \rangle, \quad (4.52)$$

den Schwankungsterm auf der r.S. zu vernachlässigen, also folgende Ersetzung zu benutzen

$$AB \longrightarrow \langle A \rangle B + \langle B \rangle A - \langle A \rangle \langle B \rangle. \quad (4.53)$$

In den Anwendungen sind A und B bilineare Ausdrücke in den Feldoperatoren. In dem uns interessierenden Problem ist

$$AB = \psi_{\uparrow}^{\dagger}(r)\psi_{\downarrow}^{\dagger}(r)\psi_{\downarrow}(r)\psi_{\uparrow}(r), \quad (4.54)$$

und wir sind versucht, eine Identifizierung wie

$$(i) \quad A = \psi_{\uparrow}^{\dagger}(r)\psi_{\uparrow}(r), \quad B = \psi_{\downarrow}^{\dagger}(r)\psi_{\downarrow}(r) \quad (4.55)$$

oder

$$(ii) \quad A = \psi_{\uparrow}^{\dagger}(r)\psi_{\downarrow}^{\dagger}(r), \quad B = \psi_{\downarrow}(r)\psi_{\uparrow}(r) \quad (4.56)$$

durchzuführen.

Wir wollen an dieser Stelle pausieren und uns überlegen, daß die Prozedur (ii) naiv ist und scheitern sollte. Dann werden wir (i) betrachten aber definitiv sehen, daß diese klügere Vorgehensweise erst recht scheitert. Schließlich werden wir zu der Entkopplung (ii) zurückkehren mit einer Rechtfertigung.

- Die Vorbehalte gegen $A = \psi_{\uparrow}^{\dagger}(r)\psi_{\downarrow}^{\dagger}(r)$ und $B = \psi_{\downarrow}(r)\psi_{\uparrow}(r)$ sind schlicht, daß für diese Operatoren gelten sollte $\langle A \rangle = \langle B \rangle = 0$, da der Hamiltonoperator die Gesamtteilchenzahl erhält, aber A und B in der Teilchenzahldarstellung nichtdiagonal sind. Somit liefert die Ersetzung (4.53) dann auf der r.S. eine glatte 0.
- Es sollte viel besser sein, $A = \psi_{\uparrow}^{\dagger}(r)\psi_{\uparrow}(r)$ und $B = \psi_{\downarrow}^{\dagger}(r)\psi_{\downarrow}(r)$ zu wählen. Dann gilt immer noch (4.54) und $\langle A \rangle, \langle B \rangle$ werden im allgemeinen von 0 verschieden sein und somit auch in (4.53) die r.S..
- Die Terme auf der r.S. von (4.53) führen aber in (4.51) eingesetzt lediglich zu einer Änderung des chemischen Potentials! Wir haben es somit immer noch mit einem Metall zu tun, d.h. einem System, das keinen supraleitenden Phasenübergang durchläuft!
- Wir hatten (4.56) zu früh verworfen. Wir hatten unter (ii) argumentiert, daß $\langle A \rangle = \langle B \rangle = 0$ sein sollte, wenn die Operatoren A und B die “Symmetrie des Hamiltonoperators” nicht respektieren. Die von H gezeigte Symmetrie ist die globale **Eichinvarianz**: ersetzen wir $\psi \rightarrow e^{i\phi}\psi$ und analog $\psi^{\dagger} \rightarrow e^{-i\phi}\psi^{\dagger}$, so bleiben die Antikommutatorrelationen erhalten und auch H geht in sich über, da ja alle Terme Produkte von gleich vielen Erzeugern wie Vernichtern sind. Nur die Operatoren A und B gehen in $e^{-2i\phi}A$ und $e^{2i\phi}B$ über. Das unter (i) gegeben Argument lautet in der hier benutzten Darstellung: $\langle A \rangle = e^{-2i\phi}\langle A \rangle$ für beliebiges ϕ und führt damit auf 0!

- Diese Schlußfolgerung ist verfrüht, da angenommen wurde, daß die Anwendung der Eichinvarianz den Zustand des Systems aus Gründen der Eindeutigkeit in sich überführt. Es ist nun das Grundphänomen von Phasenübergängen, daß es zu einem Symmetriebruch bei der Wahl des Zustandes kommt! Man erinnere sich an die Diskussion der magnetischen Systeme (Vorlesung “Thermodynamik und Statische Physik”). Eine saubere Behandlung des Problems verlangt die Einführung von symmetriebrechenden Feldern, die Bestimmung des dann eindeutigen Grundzustandes (bzw. thermodynamischen Zustandes), die Durchführung des thermodynamischen Limes, und letztlich das Setzen der symmetriebrechenden Felder auf 0. Konkret führen wir einen Zusatzterm

$$\int d^3r [h\psi_{\uparrow}^+(r)\psi_{\downarrow}^+(r) + h^*\psi_{\downarrow}(r)\psi_{\uparrow}(r)] \quad (4.57)$$

mit kleinem h ein. Dieses Programm führt zu einer korrekten Behandlung des supraleitenden Phasenüberganges. Dies rechtfertigt die Molekularfeld-Näherung wie in (4.53) mit (4.56). Bei der konkreten Durchführung brauchen wir größtenteils das Feld h nicht explizit zu berücksichtigen.

In der besprochenen Näherung haben wir zu behandeln

$$\begin{aligned} \bar{H} = \sum_{\sigma} \int d^3r \psi_{\sigma}^{\pm}(r) \left[-\frac{\nabla^2}{2m} - \mu \right] \psi_{\sigma}(r) \\ + \int d^3r \left[\frac{\Delta^2}{g} - \Delta\psi_{\uparrow}^+(r)\psi_{\downarrow}^+(r) - \Delta^*\psi_{\downarrow}(r)\psi_{\uparrow}(r) \right] \end{aligned} \quad (4.58)$$

wobei

$$\Delta := g\langle\psi_{\downarrow}(r)\psi_{\uparrow}(r)\rangle \quad (4.59)$$

und zunächst für homogene Systeme wegen der Translationsinvarianz als von r unabhängig angenommen werden kann, und sodann bei geeigneter Eichung auch als rein reell.

In Impulsdarstellung haben wir

$$\bar{H} = \sum_{k,\sigma} \epsilon_k c_{k,\sigma}^{\dagger} c_{k,\sigma} + \frac{\mathcal{N}}{\lambda} \Delta^2 - \Delta \sum_k [c_{-k\downarrow} c_{k\uparrow} + c_{k\uparrow}^{\dagger} c_{-k\downarrow}^{\dagger}] \quad (4.60)$$

wobei \mathcal{N} die Anzahl der Gitterzellen ist, mit dem Volumen der Einheitszelle a^3 also $V = \mathcal{N}a^3$ gilt. Ferner wurde zu der Kopplung g die Größe λ (Dimension: Energie) definiert gemäß $g = \lambda a^3$ (größenordnungsmäßig haben wir für konventionelle Supraleiter $\lambda \simeq \frac{1}{16}$ eV).

Die Methode der Diagonalisierung von (4.58) und (4.60) ist die **Bogoliubov-Transformation**. Wir sehen, daß in \overline{H} Teilchen, die zueinander zeitungekehrt bezogen sind ($k, \sigma \longleftrightarrow -k, -\sigma$) gekoppelt sind. Ansatz für Entkopplung: Quasiteilchen(-Operatoren)

$$\begin{aligned}\alpha_k &= u_k c_{k\uparrow} - v_k c_{-k\downarrow}^+, & \alpha_k^+ &= u_k^* c_{k\uparrow}^+ - v_k^* c_{-k\downarrow}, \\ \beta_k &= u_k^* c_{-k\downarrow}^+ + v_k^* c_{k\uparrow}, & \beta_k^+ &= u_k c_{-k\downarrow} + v_k c_{k\uparrow}^+.\end{aligned}\quad (4.61)$$

Wenn nur

$$|u|^2 + |v|^2 = 1 \quad (4.62)$$

gilt, so erfüllen die neuen Operatoren die kanonischen Anti-Kommutatorrelationen

$$\begin{aligned}\{\alpha_k, \alpha_k^+\} &= \{\beta_k, \beta_k^+\} = |u|^2 + |v|^2 = 1 \\ \{\alpha_k, \alpha_q^+\} &= \{\beta_k, \beta_q^+\} = 0 \quad \text{für } k \neq q \\ \{\alpha_k, \alpha_q\} &= \{\beta_k, \beta_q\} = \{\alpha_k, \beta_q\} = \{\alpha_k, \beta_q^+\} = 0 \quad \text{für bel. } k, q.\end{aligned}\quad (4.63)$$

Es gilt die Umkehrung

$$\begin{aligned}c_{k\uparrow} &= u_k^* \alpha_k + v_k \beta_k, & c_{k\uparrow}^+ &= u_k \alpha_k^+ + v_k^* \beta_k^+, \\ c_{-k\downarrow} &= -v_k \alpha_k^+ + u_k^* \beta_k^+, & c_{-k\downarrow}^+ &= -v_k^* \alpha_k + u_k \beta_k.\end{aligned}\quad (4.64)$$

Wir setzen nun in \overline{H} ein und stimmen u, v so ab, daß die Mischterme verschwinden. Da Δ als reell gewählt werden konnte, können wir uns im weiteren auf reelle u und v beschränken (+ vereinfachte Schreibweise).

$$\begin{aligned}& \epsilon_k (c_{k\uparrow}^+ c_{k\uparrow} + c_{-k\downarrow}^+ c_{-k\downarrow}) - \Delta (c_{-k\downarrow} c_{k\uparrow} + c_{k\uparrow}^+ c_{-k\downarrow}^+) \\ &= \epsilon (u^2 \alpha^+ \alpha + uv \alpha^+ \beta + uv \beta^+ \alpha + v^2 \beta^+ \beta \\ &\quad + v^2 \alpha \alpha^+ - uv \alpha \beta^+ - uv \beta \alpha^+ + u^2 \beta \beta^+) \\ &- \Delta (-uv \alpha^+ \alpha - v^2 \alpha^+ \beta + u^2 \beta^+ \alpha + uv \beta^+ \beta \\ &\quad - uv \alpha^+ \alpha - v^2 \beta^+ \alpha + u^2 \alpha^+ \beta + uv \beta^+ \beta) \\ &= (\epsilon u^2 - \epsilon v^2 + 2\Delta uv) \alpha^+ \alpha + \epsilon v^2 \\ &\quad + (\epsilon v^2 - \epsilon u^2 - 2\Delta uv) \beta^+ \beta + \epsilon u^2 \\ &\quad + \underbrace{(2\epsilon uv - \Delta(u^2 - v^2))}_{=0!} (\beta^+ \alpha + \alpha^+ \beta).\end{aligned}\quad (4.65)$$

Die letzte Forderung sowie (4.62) führen auf eine quadratische Gleichung in u^2

$$\begin{aligned}2\epsilon uv &= \Delta(2u^2 - 1) \\ 4\epsilon^2 u^2(1 - u^2) &= \Delta^2(4u^4 - 4u^2 + 1) \\ 4 \left(1 + \frac{\epsilon^2}{\Delta^2}\right) u^4 - 4 \left(1 + \frac{\epsilon^2}{\Delta^2}\right) u^2 + 1 &= 0 \\ u^2 &= \frac{1}{2} \left(1 \pm \frac{\epsilon}{\Delta} \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{\epsilon^2}{\Delta^2}}}\right)\end{aligned}\quad (4.66)$$

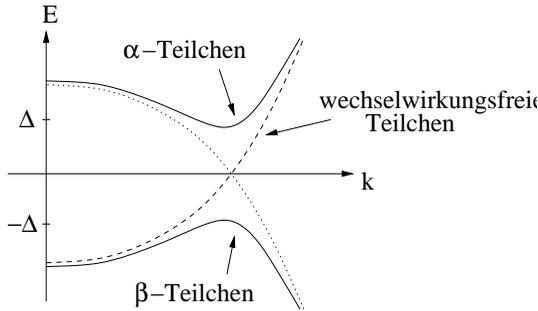
Sodann folgt

$$\epsilon(u^2 - v^2) + \underbrace{2\Delta uv}_{\frac{\Delta^2}{\epsilon}(u^2 - v^2)} = \left(\epsilon + \frac{\Delta^2}{\epsilon} \right) (2u^2 - 1) = \pm \sqrt{\Delta^2 + \epsilon^2}. \quad (4.67)$$

Hier wählen wir “willkürlich” das + Zeichen. Dann gilt

$$\bar{H} = \sum_k \left[\sqrt{\Delta^2 + \epsilon_k^2} (\alpha_k^+ \alpha_k - \beta_k^+ \beta_k) + \epsilon_k \right] \quad (4.68)$$

Das Spektrum der α - und β -Teilchen ist



Für kleine k haben β (α)-Teilchen Elektron (Loch)-Charakter, Für große k haben α (β)-Teilchen Elektron (Loch)-Charakter.

Im Grundzustand sind alle Moden negativer Energie besetzt und alle Moden positiver Energie unbesetzt: α -Band leer, β -Band vollständig besetzt. (Beachte, daß in großkanonischer Rechnung keine Einschränkung bzgl. der Gesamtteilchenzahl existiert.)

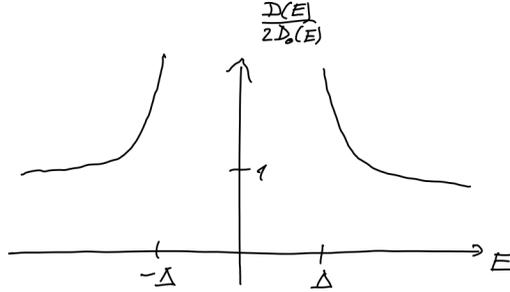
Anregungen bestehen in der Vernichtung eines β -Teilchens und der Erzeugung eines α -Teilchens (Teilchen-Loch-Anregung) mit minimaler Anregungsenergie=Lücke= 2Δ . Dies entspricht einem aufgebrochenen Cooper-Paar.

Bemerkung: Warum sind elementare Anregungen kombinierte Teilchen-Loch-Anregungen und nicht reine Teilchen- bzw. Loch-Anregungen? Die Anzahl der α - bzw. β -Teilchen ist doch nicht konstant. Diese einfachen Anregungen hätten eine Lücke Δ !

Antwort: bei Zufügen eines α -Teilchens ändert sich die Elektronenzahl um ± 1 (Überlagerung). Analog sieht es bei einem β -Loch aus. Die kombinierte Teilchen-Loch-Anregung beschreibt eine Anregung, die nichtverschwindenden Überlapp hat mit Fockraum-Sektor zu erhaltener Elektronenzahl!

Zustandsdichte Es gibt den α -Zweig bei positiven Energien (gemessen gegen die Fermienergie), und den β -Zweig bei negativen Energien. Für jede

“erlaubte” Energie gibt es im Impulsraum zwei Kugelflächen, die beitragen, einmal mit Impulsbetrag kleiner und einmal größer als der Fermiimpuls.



$$\begin{aligned}
 D(E) &= \frac{1}{(2\pi)^3} \int_{E(\vec{k})=E} \frac{dS}{|\nabla_{\vec{k}} E|}, \quad E(k) = \sqrt{\Delta^2 + \epsilon_k^2}, \\
 \epsilon_k &= \frac{k^2}{2m} - \mu, \quad \vec{\nabla} E = \frac{\epsilon_k}{\sqrt{\Delta^2 + \epsilon_k^2}} \frac{\vec{k}}{m}. \\
 &= 2 \frac{1}{(2\pi)^3} 4\pi \left(k^2 \frac{E}{\sqrt{E^2 - \Delta^2}} \frac{m}{k} \right) \Big|_{k=k_1, k_2 \simeq k_F} \quad (\text{Zwei Flächen}) \\
 &= \frac{1}{\pi^2} m k_F \frac{E}{\sqrt{E^2 - \Delta^2}} = 2D_0(\epsilon_F) \frac{E}{\sqrt{E^2 - \Delta^2}} \quad (4.69)
 \end{aligned}$$

wobei D_0 die Zustandsdichte des wechselwirkungsfreien Systems pro Spinfreiheitsgrad ist. Natürlich gilt

$$\int_{\Delta}^{\infty} dE \left(\frac{E}{\sqrt{E^2 - \Delta^2}} - 1 \right) = \Delta. \quad (4.70)$$

Die Zustände werden an der Lücke herausgedrängt, bei $E \rightarrow \pm\Delta$: Singularität.

Wir haben eine wesentliche Bedingung noch nicht untersucht: Selbstkonsistenzbedingung für den Ordnungsparameter

$$\begin{aligned}
 \Delta &= \frac{\lambda}{\mathcal{N}} \int_V \langle \psi_{\downarrow}(r) \psi_{\uparrow}(r) \rangle d^3 r \\
 &= \frac{\lambda}{\mathcal{N}} \sum_k \langle c_{-k\downarrow} c_{k\uparrow} \rangle. \quad (4.71)
 \end{aligned}$$

Diese Bedingung entspricht auch der Extremalbedingung des thermodynamischen Potentials als Funktion von Δ

$$\begin{aligned}
 \Phi &= -\frac{1}{\beta} \ln \text{Sp} e^{-\beta \bar{H}}, \quad \frac{\partial \Phi}{\partial \Delta} = \frac{\text{Sp} \frac{\partial \bar{H}}{\partial \Delta} e^{-\beta \bar{H}}}{\text{Sp} e^{-\beta \bar{H}}} = \left\langle \frac{\partial \bar{H}}{\partial \Delta} \right\rangle = 0 \\
 \Rightarrow \quad 0 &= 2 \frac{\Delta}{g} - 2 \langle \psi_{\downarrow} \psi_{\uparrow} \rangle. \quad (4.72)
 \end{aligned}$$

Das thermodynamische Potential für das ideale Fermionengas ist explizit

$$\begin{aligned}
 \Phi &= \frac{\mathcal{N}}{\lambda} \Delta^2 + \sum_k \epsilon_k - \frac{1}{\beta} \sum_k \ln [(1 + e^{\beta E_k}) (1 + e^{-\beta E_k})] \\
 &= \frac{\mathcal{N}}{\lambda} \Delta^2 + \sum_k \epsilon_k - \frac{2}{\beta} \sum_k \ln \left(2 \cosh \frac{\beta E_k}{2} \right), \\
 &= \frac{\mathcal{N}}{\lambda} \Delta^2 + V \int d\epsilon D_0(\epsilon) \epsilon - \frac{2}{\beta} V \int d\epsilon D_0(\epsilon) \ln \left(2 \cosh \frac{\beta E}{2} \right). \quad (4.73)
 \end{aligned}$$

Wir nehmen nun die Ableitung nach Δ

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial \Phi}{\partial \Delta} &= 2 \frac{\mathcal{N}}{\lambda} \Delta - \frac{2}{\beta} \sum_k \tanh \frac{\beta E_k}{2} \cdot \frac{\beta}{2} \frac{\partial E_k}{\partial \Delta} \\
 &\quad \frac{\partial E_k}{\partial \Delta} = \frac{\partial}{\partial \Delta} \sqrt{\Delta^2 + \epsilon_k^2} = \frac{\Delta}{E_k} \\
 &= 2 \frac{\mathcal{N}}{\lambda} \Delta - \Delta \sum_k \frac{\tanh \frac{\beta E_k}{2}}{E_k} = 0 \quad (!). \quad (4.74)
 \end{aligned}$$

Diese Gleichung ist trivial erfüllt für $\Delta = 0$ und nichttrivial, wenn

$$\begin{aligned}
 1 &= \frac{\lambda}{\mathcal{N}} \sum_k \frac{\tanh \frac{\beta E_k}{2}}{2 E_k} \\
 &= \frac{\lambda}{\mathcal{N}} V \int d\epsilon D_0(\epsilon) \frac{\tanh \frac{\beta}{2} \sqrt{\Delta^2 + \epsilon^2}}{2 \sqrt{\Delta^2 + \epsilon^2}}, \quad (4.75)
 \end{aligned}$$

wobei $D_0(\epsilon)$ die Zustandsdichte des wechselwirkungsfreien Systems ist.

Die Summe bzw. das Integral in obiger Gleichung kann auf Frequenzen bzw. Energien zwischen 0 und der Debye-Frequenz beschränkt werden, da nur Elektronen dieser Energien eine von den Phononen vermittelte Wechselwirkung erfahren. Der Wert von $D_0(\epsilon)$ ist in diesem Bereich näherungsweise konstant

$$\frac{V}{\mathcal{N}} D_0(\epsilon) \simeq N_0. \quad (4.76)$$

Die Selbstkonsistenzgleichung lautet

$$1 = \lambda N_0 \int_0^{\omega_D} \frac{d\epsilon}{\sqrt{\Delta^2 + \epsilon^2}} \tanh \frac{\beta}{2} \sqrt{\Delta^2 + \epsilon^2}. \quad (4.77)$$

Dies liefert Δ als Funktion von T . Eine explizite Auflösung ist natürlich nur numerisch möglich. Wir sehen jedoch, daß für hohe T die rechte Seite $O(1/T)$ ist, d.h. die Gleichung nicht erfüllbar. Schlußfolgerung: Supraleitung tritt erst unterhalb einer kritischen Temperatur T_c auf.

Bestimmung von T_c $\Delta(T_c) = 0$

$$\begin{aligned}
1 &= \lambda N_0 \int_0^{\omega_D} \frac{d\epsilon}{\epsilon} \tanh\left(\frac{\beta_c}{2}\epsilon\right) = \lambda N_0 \int_0^{\frac{\beta_c}{2}\omega_D} \frac{dz}{z} \tanh z \\
&= \lambda N_0 \left[\ln z \tanh z \Big|_0^{\frac{\beta_c}{2}\omega_D} - \int_0^{\frac{\beta_c}{2}\omega_D} dz \ln z (1 - \tanh^2 z) \right]. \quad (4.78)
\end{aligned}$$

Wir nehmen nun vorweg, daß T_c klein im Vergleich zur Debye-Temperatur ist: $\beta_c \omega_D = \frac{\Theta_D}{T_c} \sim \frac{300}{10} \gg 1$, so daß

$$1 = \lambda N_0 \left[\ln \frac{\beta_c \omega_D}{2} - \underbrace{\int_0^\infty dz \ln z (1 - \tanh^2 z)}_{= \ln \frac{\pi}{4e^\gamma}} \right], \quad (4.79)$$

wobei γ die Euler-Mascheroni-Konstante ist. Wir finden

$$\begin{aligned}
\frac{1}{\lambda N_0} &\simeq \ln \frac{\beta_c \omega_D}{2} - \ln \frac{\pi}{4e^\gamma} \\
k_B T_c &= \frac{1}{\beta_c} \simeq \frac{2e^\gamma}{\pi} \omega_D e^{-\frac{1}{\lambda N_0}} \simeq 1.13 \omega_D e^{-\frac{1}{\lambda N_0}}, \quad (4.80)
\end{aligned}$$

was konsistent mit $\beta_c \omega_D \gg 1$ ist. Da $\omega_D \sim \frac{1}{\sqrt{M_{ion}}}$, folgt der Isotopeneffekt (wobei aber λ auch M_{ion} -abhängig ist über die Schallgeschwindigkeit).

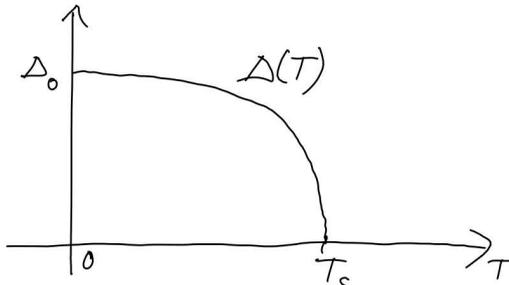
Ordnungsparameter

Für $T < T_c$ (in der Nähe von T_c) gilt (hier ohne Rechnung)

$$\begin{aligned}
\Delta(T) &\simeq k_B T_c \pi \left(\frac{8}{7\zeta(3)} \right)^{1/2} \sqrt{1 - \frac{T}{T_c}}, \quad \zeta(x) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^x}, \\
&\simeq 3.06 k_B T_c \sqrt{1 - \frac{T}{T_c}}. \quad (4.81)
\end{aligned}$$

Und für $T \rightarrow 0$ (hier ohne Rechnung)

$$\Delta(T) = \Delta_0 - (2\pi k_B T \Delta_0)^{1/2} e^{-\frac{\Delta_0}{k_B T}}. \quad (4.82)$$



Wir wollen aber Δ_0 abschätzen

$$\frac{1}{\lambda N_0} = \int_0^{\omega_D} \frac{d\epsilon}{\sqrt{\Delta^2 + \epsilon^2}} = \operatorname{arsinh} \frac{\omega_D}{\Delta_0} \Rightarrow \frac{\Delta_0}{\omega_D} = \frac{2}{e^{\frac{1}{\lambda N_0}} - e^{-\frac{1}{\lambda N_0}}} \simeq 2e^{-\frac{1}{\lambda N_0}}. \quad (4.83)$$

Allgemeine Relation für ‘‘Gap/kritische Temperatur’’:

$$\frac{\Delta_0}{k_B T_c} = \pi e^{-\gamma} \simeq 1.76, \quad (\text{universell}) \quad (4.84)$$

ist gut erfüllt für konventionelle Supraleiter, nicht jedoch für Hoch- T_c Materialien.

Bemerkung: Die hier hergeleiteten Ergebnisse sind nur gültig in ‘‘weak coupling BCS theory’’.

Thermodynamik Wir wollen nun die Thermodynamik bei fester Teilchenzahl (d.h. in kanonischer Gesamtheit) untersuchen. Zunächst überlegen wir uns, daß in der normalen und der supraleitenden Phase die Teilchenzahlen bei gleichem μ identisch sind. Wir benutzen dazu

$$\begin{aligned} \Phi &= \frac{\mathcal{N}}{\lambda} \Delta^2 + \sum_k \epsilon_k - \frac{2}{\beta} \sum_k \ln 2 \cosh \frac{\beta E_k}{2}, \\ E_k &= \begin{cases} \sqrt{\Delta^2 + \epsilon_k^2}, & \text{supraleitend,} \\ |\epsilon_k|, & \text{normalleitend,} \end{cases} \quad \epsilon_k = \frac{k^2}{2m} - \mu, \\ N &= -\frac{\partial \Phi}{\partial \mu}, \end{aligned} \quad (4.85)$$

sowie, daß bei konstantem $D_0(\epsilon)$ der Ordnungsparameter nicht μ -abhängig ist ($\frac{\partial \Delta}{\partial \mu} = 0$).

Nun gilt

$$\begin{aligned} -\frac{\partial}{\partial \mu} (\Phi_s - \Phi_n) &= \frac{2}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} \sum_k \ln \frac{\cosh \frac{\beta E_k}{2}}{\cosh \frac{\beta \epsilon_k}{2}} \\ &= \frac{2}{\beta} V \int d\epsilon D_0(\epsilon) \left(-\frac{\partial}{\partial \epsilon} \right) \ln \frac{\cosh \frac{\beta E}{2}}{\cosh \frac{\beta \epsilon}{2}} = 0, \end{aligned} \quad (4.86)$$

da beide Faktoren im Integranden gerade Funktionen sind und die zweite differenziert wird.

Wegen $\Phi = F - \mu \langle N \rangle$ gilt dann

$$\frac{F_s - F_n}{\mathcal{N}} = \frac{\Phi_s - \Phi_n}{\mathcal{N}} = \frac{\Delta^2}{\lambda} - \frac{2}{\beta} \frac{1}{\mathcal{N}} \sum_k \ln \frac{\cosh \frac{\beta E_k}{2}}{\cosh \frac{\beta \epsilon_k}{2}}. \quad (4.87)$$

Mit $\frac{V}{\mathcal{N}} D_0(\epsilon) = N_0$ und $\frac{1}{\mathcal{N}} \sum_k f(k) = N_0 \int d\epsilon f(\epsilon) = 2N_0 \int_0^{\omega_D} d\epsilon f(\epsilon)$ (für gerade Funktion $f(\epsilon)$) folgt

$$\begin{aligned}
\left. \frac{F_s - F_n}{\mathcal{N}} \right|_{T=0} &= \frac{\Delta_0^2}{\lambda} - 2N_0 \int_0^{\omega_D} [E(\epsilon) - \epsilon] d\epsilon \\
&= \frac{\Delta_0^2}{\lambda} - 2N_0 \left[\underbrace{\frac{\Delta_0^2}{2} \operatorname{arsinh} \frac{\omega_D}{\Delta_0}}_{1/\lambda N_0} + \frac{\omega_D}{2} \sqrt{\omega_D^2 + \Delta_0^2} - \frac{\omega_D}{2} \right] \\
&= -N_0 \omega_D^2 \left(\sqrt{1 + \frac{\Delta_0^2}{\omega_D^2}} - 1 \right) \\
&= -\frac{1}{2} N_0 \Delta_0^2 \left[1 + O\left(\frac{\omega_D^2}{\Delta_0^2}\right) \right]
\end{aligned} \tag{4.88}$$

Wegen

$$-\frac{H_c(T)^2}{8\pi} = \frac{F_s - F_n}{V} = \frac{F_s - F_n}{\mathcal{N} a^3}, \tag{4.89}$$

folgt

$$H_c(0) = \sqrt{4\pi \frac{N_0}{a^3} \Delta_0^2}, \tag{4.90}$$

und $N_0/a^3 = D_0(\epsilon_F)$ ist die Zustandsdichte pro Volumeneinheit.

Spezifische Wärme im Normalzustand $\frac{C_n}{\mathcal{N}} = \frac{2\pi^2}{3} N_0 k_B^2 T$

Damit folgt eine weitere Relation

$$\begin{aligned}
\frac{T_c}{H_c^2(0)} \frac{C_n(T_c)}{V} &= \frac{2\pi^2}{3} \frac{N_0}{a^3} k_B^2 T_c^2 \frac{a^3}{4\pi N_0 \Delta_0^2} = \frac{\pi}{6} \frac{k_B^2 T_c^2}{\Delta_0^2} \\
&= \frac{e^{2\gamma}}{6\pi} \simeq 0.168\dots
\end{aligned} \tag{4.91}$$

eine universelle Konstante und gut bestätigt für konventionelle Supraleiter.

Spezifische Wärme im supraleitenden Zustand

$$\frac{C_s}{\mathcal{N}} = 2N_0 k_B \sqrt{\frac{2\pi \Delta^5}{(k_B T)^3}} e^{-\frac{\Delta}{k_B T}}, \tag{4.92}$$

mit einem exponentiellem Abfall für $T \rightarrow 0$ wegen der Anregungslücke.

Rechnung:

$$\begin{aligned}
C &= -k_B \beta^2 \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \beta F \\
\frac{\beta F}{\mathcal{N}} &= \beta \frac{\Delta^2}{\lambda} - 2N_0 \int_{-\omega_D}^{\omega_D} d\epsilon \ln \cosh \frac{\beta E}{2}, \\
\frac{C}{\mathcal{N}} &= 2N_0 k_B \beta^2 \int d\epsilon \left(1 - \tanh^2 \frac{\beta E}{2} \right) \left(\frac{E}{2} \right)^2.
\end{aligned} \tag{4.93}$$

Normalzustand

$$\begin{aligned}
\frac{C}{\mathcal{N}} &= 2N_0 k_B \beta^2 \int d\epsilon \left(1 - \tanh^2 \frac{\beta\epsilon}{2}\right) \left(\frac{\epsilon}{2}\right)^2, \\
&= 4N_0 k_B^2 T \int_0^\infty d\beta\epsilon \left(1 - \tanh^2 \frac{\beta\epsilon}{2}\right) \left(\frac{\beta\epsilon}{2}\right)^2, \\
&= 4N_0 k_B^2 T \cdot 2 \int_0^\infty dx (1 - \tanh^2 x) x^2 \quad (\text{dann 2 mal partiell Integ.}) \\
&= 4N_0 k_B^2 T \cdot 4 \int_0^\infty dx \ln(1 + e^{-2x}) = 4N_0 k_B^2 T \cdot \frac{\pi^2}{6} \\
&= \frac{2\pi^2}{3} N_0 k_B^2 T.
\end{aligned} \tag{4.94}$$

Supraleitender Zustand

$$\begin{aligned}
\frac{C}{\mathcal{N}} &= 2N_0 k_B \beta^2 \int d\epsilon \left(1 - \tanh^2 \frac{\beta E}{2}\right) \left(\frac{E}{2}\right)^2, \\
&= 2N_0 k_B \beta^2 \int d\epsilon 4e^{-\beta E} \left(\frac{E}{2}\right)^2, \quad (\text{bei tiefen Temperaturen}) \\
&= 2N_0 k_B \beta^2 \int d\epsilon 4e^{-\beta\Delta - \frac{\beta}{2} \frac{\epsilon^2}{\Delta}} \left(\frac{\Delta}{2}\right)^2, \quad (\text{Sattelpunktintegration}) \\
&= 4N_0 k_B \beta^2 \Delta^2 \int_0^\infty d\epsilon e^{-\beta\Delta - \frac{\beta}{2} \frac{\epsilon^2}{\Delta}} = 4N_0 k_B \beta^2 \Delta^2 e^{-\beta\Delta} \sqrt{\frac{2\Delta}{\beta}} \int_0^\infty dx e^{-x^2} \\
&= 4N_0 k_B \beta^2 \Delta^2 e^{-\beta\Delta} \sqrt{\frac{\pi\Delta}{2\beta}} \\
&= 2N_0 k_B \sqrt{\frac{2\pi\Delta^5}{(k_B T)^3}} e^{-\frac{\Delta}{k_B T}}.
\end{aligned} \tag{4.95}$$

5 Vielteilchentheorie

Für die Beschreibung von Vielteilchensystemen werden wir häufig das großkanonische Ensemble wählen, das neben Energie- auch Teilchenaustausch erlaubt. Wir werden daher zunächst einen Formalismus herleiten, der den geeigneten Rahmen schafft: die sog. 2. Quantisierung. Danach werden wir Korrelationsfunktionen betrachten.

5.1 Zweite Quantisierung

Generelle Vorbemerkung: es wird nicht “noch einmal” quantisiert. Ausgangspunkt ist die Darstellung von N -Teilchenzuständen. Sei eine 1-Teilchenbasis gegeben: $|1\rangle, |2\rangle, \dots$ (weiter unten wichtig: Basis diskret und geordnet). Normierung: $\langle i|j\rangle = \delta_{ij}$.

Es lassen sich alle N -Teilchenzustände darstellen durch Superposition von

$$P_{\pm}(|r_1\rangle|r_2\rangle\dots|r_N\rangle) \quad (5.1)$$

wobei P_{\pm} symmetrisiert bzw. antisymmetrisiert für Bosonen bzw. Fermionen (wir setzen die Symmetrieeigenschaften ununterscheidbarer Teilchen voraus; neben Bosonen und Fermionen gibt es – zumindest konzeptionell – noch in $d = 2$ (auch 1) sog. Anyonen mit gemischter Statistik).

Explizit haben wir

$$P_{-}(|r_1\rangle|r_2\rangle\dots|r_N\rangle) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_P (-1)^P |r_{P(1)}\rangle|r_{P(2)}\rangle\dots|r_{P(N)}\rangle \quad (5.2)$$

und

$$P_{+}(|r_1\rangle|r_2\rangle\dots|r_N\rangle) = \frac{1}{\sqrt{N!n_1!n_2!\dots}} \sum_P |r_{P(1)}\rangle|r_{P(2)}\rangle\dots|r_{P(N)}\rangle \quad (5.3)$$

wobei P alle Permutationen durchläuft und n_i die Anzahl des 1-Teilchenzustandes $|i\rangle$ im Produkt bezeichnet.

Offenbar reicht es, zu der Besetzungszahldarstellung überzugehen, um die (Basis-) Zustände zu charakterisieren

$$|n_1, n_2, \dots\rangle := P_{\pm}(|1\rangle\dots|1\rangle|2\rangle\dots|2\rangle\dots) \quad (5.4)$$

(Offensichtlich muß für Fermionen gelten $n_i = 0, 1$.)

Ein weiterer Schritt zur ökonomischen Darstellung ist die Einführung von Teilchen-Erzeugern und -Vernichtern: c_i^{\dagger}, c_i . Dies geschieht hier zunächst für Fermionen, das Ergebnis für Bosonen zitieren wir unten. c_i und c_i^{\dagger} seien durch die Wirkung auf die Basiszustände wie folgt definiert:

$$c_i|\dots n_i \dots\rangle = (-1)^{\nu_i} |\dots (n_i - 1) \dots\rangle, \quad \nu_i := \sum_{j=1}^{i-1} n_j$$

$$c_i^+ | \dots n_i \dots \rangle = (-1)^{\nu_i} | \dots (n_i + 1) \dots \rangle \quad (5.5)$$

Zur Notation: c_i^+ ist tatsächlich zu c_i adjungiert:

$$\begin{aligned} \langle \{m\} | c_i | \{n\} \rangle &= \begin{cases} (-1)^{\nu_i}, & \text{falls } m_i = n_i - 1, m_j = n_j \text{ für } j \neq i, \\ 0, & \text{sonst} \end{cases} \\ \langle \{n\} | c_i^+ | \{m\} \rangle &= \begin{cases} (-1)^{\mu_i}, & \text{falls } n_i = m_i + 1, n_j = m_j \text{ für } j \neq i, \\ 0, & \text{sonst} \end{cases} \end{aligned} \quad (5.6)$$

wobei $\mu_i := \sum_{j < i} m_j$ analog zu ν_i definiert ist.

Bemerkung: c_i bildet total antisymmetrische N -Teilchenzustände auf total antisymmetrische $(N - 1)$ -Teilchenzustände ab; c_i^+ wirkt "umgekehrt": Vernichter bzw. Erzeuger. Als zugrundeliegenden Hilbertraum benutzt man den sog. Fockraum:

$$\mathcal{F} = \sum_{N=0}^{\infty} H^{(N)} \quad (5.7)$$

die direkte Summe aus allen N -Teilchenzuständen (+topologischer Abschluß). Dieser Raum wird immer explizit oder implizit den großkanonischen Behandlungen zugrunde gelegt.

Für die Teilchenoperatoren gelten wichtige Antikommutatorregeln:

$$\{c_i, c_j\} = c_i c_j + c_j c_i = 0 \quad (5.8)$$

dann auch

$$\{c_i^+, c_j^+\} = c_i^+ c_j^+ + c_j^+ c_i^+ = 0 \quad (5.9)$$

Begründung: wir nehmen an $i < j$ (sonst vertauschen, $i = j$ klar):

$$\begin{aligned} c_i c_j | \{n\} \rangle &= c_i (-1)^{\nu_j} | \dots (n_j - 1) \dots \rangle \\ &= (-1)^{\nu_i + \nu_j} | \dots (n_i - 1) \dots (n_j - 1) \dots \rangle \\ c_j c_i | \{n\} \rangle &= c_j (-1)^{\nu_i} | \dots (n_i - 1) \dots \rangle \\ &= (-1)^{\nu_j - 1 + \nu_i} | \dots (n_i - 1) \dots (n_j - 1) \dots \rangle \end{aligned} \quad (5.10)$$

Ferner gilt

$$\{c_i, c_j^+\} = \delta_{ij} \quad (5.11)$$

Begründung: wir nehmen an $i < j$ (sonst vertauschen): analog zu oben

$$\begin{aligned} c_i c_j^+ | \{n\} \rangle &= (-1)^{\nu_i + \nu_j} | \dots (n_i - 1) \dots (n_j + 1) \dots \rangle \\ c_j^+ c_i | \{n\} \rangle &= (-1)^{\nu_j - 1 + \nu_i} | \dots (n_i - 1) \dots (n_j + 1) \dots \rangle \end{aligned} \quad (5.12)$$

Nun sei $i = j$

$$\begin{aligned} c_i c_i^+ | \{n\} \rangle &= \begin{cases} | \{n\} \rangle, & \text{falls } n_i = 0, \\ 0, & \text{falls } n_i = 1, \end{cases} \\ c_i^+ c_i | \{n\} \rangle &= \begin{cases} 0, & \text{falls } n_i = 0, \\ | \{n\} \rangle, & \text{falls } n_i = 1, \end{cases} \end{aligned} \quad (5.13)$$

Definieren wir nun das Vakuum als

$$|0\rangle := |00\dots 0\dots\rangle \quad (5.14)$$

dann folgt

$$|\{n\}\rangle = (c_1^+)^{n_1} (c_2^+)^{n_2} \dots |0\rangle, \quad (5.15)$$

also für N -Teilchenzustände erhalten wir

$$c_{r_1}^+ c_{r_2}^+ \dots c_{r_N}^+ |0\rangle, \quad (5.16)$$

Für Bosonen halten wir kurz die Definitionen fest

$$\begin{aligned} c_i |\dots n_i \dots\rangle &= \sqrt{n_i} |\dots (n_i - 1) \dots\rangle \\ c_i^+ |\dots n_i \dots\rangle &= \sqrt{n_i + 1} |\dots (n_i + 1) \dots\rangle \end{aligned} \quad (5.17)$$

sowie die Kommutatorrelationen

$$\begin{aligned} [c_i, c_j] &= [c_i^+, c_j^+] = 0 \\ [c_i, c_j^+] &= \delta_{ij} \end{aligned} \quad (5.18)$$

Bemerkung: Basiswechsel: gehen wir von einer Teilchenbasis $|i\rangle$ zu $|\tilde{i}\rangle$ über, so gehen aus c_i die Operatoren \tilde{c}_j hervor gemäß

$$\tilde{c}_j = \sum_i \langle \tilde{j} | i \rangle c_i, \quad \tilde{c}_j^+ = \sum_i \langle i | \tilde{j} \rangle c_i^+ \quad (5.19)$$

Denn genau dann gilt auch

$$\tilde{c}_j^+ |0\rangle = \sum_i \langle i | \tilde{j} \rangle \underbrace{c_i^+ |0\rangle}_{|i\rangle} = \left(\sum_i |i\rangle \langle i| \right) |\tilde{j}\rangle = |\tilde{j}\rangle \quad (5.20)$$

Wir haben bisher eine diskrete 1-Teilchenbasis $|i\rangle$ betrachtet. Wir wollen nun Feldoperatoren $\psi(\vec{x})$ über die 1-Teilchenzustände zum Ortsoperator und analog $c_{\vec{k}}$ zum Impulsoperator definieren:

$$\begin{aligned} \psi(\vec{x}) &= \sum_i \langle \vec{x} | i \rangle c_i \\ c_{\vec{k}} &= \sum_i \langle \vec{k} | i \rangle c_i = \int d^3x \langle \vec{k} | \vec{x} \rangle \sum_i \langle \vec{x} | i \rangle c_i = \frac{1}{\sqrt{2\pi^3}} \int d^3x e^{-i\vec{k}\vec{x}} \psi(\vec{x}) \end{aligned} \quad (5.21)$$

Es gilt

$$\begin{aligned} \{\psi(x), \psi(y)\} &= \{\psi^+(x), \psi^+(y)\} = 0, \\ \{\psi(x), \psi^+(y)\} &= \sum_{i,j} \langle \vec{x} | i \rangle \langle j | \vec{y} \rangle \{c_i, c_j^+\} \end{aligned}$$

$$= \sum_i \langle \vec{x}|i\rangle \langle i|\vec{y}\rangle = \langle \vec{x}|\vec{y}\rangle = \delta^3(\vec{x} - \vec{y}) \quad (5.22)$$

und analog für $c_{\vec{k}}$.

Bemerkung: für Systeme mit endlichem Volumen V definiert man $\psi(x)$ und $c_{\vec{k}}$ wie oben, dabei variiert \vec{x} kontinuierlich über V und \vec{k} ist quantisiert mit zugehörigem Volumen $d^3k = \frac{(2\pi)^3}{V}$. Umtransformieren von $\psi(x)$ auf $c_{\vec{k}}$ mit $\langle x|k\rangle = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{k}\vec{x}}$. Die (Anti-) Kommutatorrelationen gelten wie oben notiert, das δ -Symbol für Operatoren $c_{\vec{k}}^{(+)}$ wird zum Kronecker-Delta.

Darstellung von Zuständen

Sei $|\psi\rangle$ ein N -Teilchenzustand, dann läßt sich $|\psi\rangle$ schreiben als

$$|\psi\rangle = \frac{1}{N!} \int d^3x_1 \dots d^3x_N \psi(x_1, x_2, \dots, x_N) \psi^+(x_1) \dots \psi^+(x_N) |0\rangle \quad (5.23)$$

mit einer Funktion die o.B.d.A. total (anti-) symmetrisch gewählt sei. Wir erinnern uns dazu, daß

$$P_-(|\vec{x}_1\rangle|\vec{x}_2\rangle\dots|\vec{x}_N\rangle) =: |\vec{x}_1\vec{x}_2\dots\vec{x}_N\rangle = \psi^+(\vec{x}_1)\psi^+(\vec{x}_2)\dots\psi^+(\vec{x}_N)|0\rangle \quad (5.24)$$

Offenbar ist die Funktion $\psi(x_1, x_2, \dots, x_N)$ gerade die Wellenfunktion in 1. Quantisierung.

[Eine gute Übung zum Vertrautwerden: Man sieht durch Anwenden der (Anti-) Kommutatorregeln, daß $\langle \vec{y}_1\vec{y}_2\dots\vec{y}_N|\psi\rangle = \psi(\vec{y}_1, \vec{y}_2, \dots, \vec{y}_N)$:

$$\begin{aligned} \langle \vec{y}_1\vec{y}_2\dots\vec{y}_N|\psi\rangle &= \frac{1}{N!} \int d^3x_1 \dots d^3x_N \psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) \times \\ &\quad \times \langle 0|\psi(\vec{y}_N)\dots \underbrace{\psi(\vec{y}_1)\psi^+(\vec{x}_1)}_{=\delta(\vec{y}_1-\vec{x}_1)-\psi^+(\vec{x}_1)\psi(\vec{y}_1)} \dots \psi^+(\vec{x}_N)|0\rangle \\ &= \dots = \psi(\vec{y}_1, \vec{y}_2, \dots, \vec{y}_N) \end{aligned} \quad (5.25)$$

wobei der $\psi(\vec{y}_1)$ -Operator nach dem Durchziehen nach ganz rechts insgesamt N viele Summanden mit einem $\delta(\dots)$ und je $(N-1)$ vielen Vernichtern und Erzeugern hinterläßt und einen Summanden mit sich selbst vor $|0\rangle$, welcher 0 ergibt. Rekursive Durchführung liefert das Endergebnis. Dies stellt den expliziten Zusammenhang zwischen 1. und 2. Quantisierung dar!]

Wir haben bisher nur eine Teilchenspezies betrachtet. Wir werden häufig Wechselwirkungen von Elektronen (Fermionen) und Phononen (Bosonen) behandeln. Die entsprechenden Zustände werden hier erzeugt von Produkten von fermionischen sowie bosonischen Erzeugern, z.B.

$$a_{k_1}^+ a_{k_2}^+ b_{q_1}^+ b_{q_2}^+ b_{q_3}^+ |0\rangle \quad (5.26)$$

als Zustand von zwei Fermionen und drei Bosonen mit Impulsen $k_1, k_2,$ und q_1, q_2, q_3 . (Antikommutieren unter – auch verschiedenen – Fermionen, Kommutieren unter Bosonen und zwischen Bosonen und Fermionen.)

Warum trägt die 2. Quantisierung ihren Namen?

Wir betrachten einen 1-Teilchenoperator “ K_1 ” in 1. Quantisierung, Matrixelement

$$K_1(\vec{x}, \vec{y}) = \sum_i k_1(x_i; y_i) \cdot \prod_{j \neq i} \delta(x_j - y_j) \quad (5.27)$$

mit der Wirkung auf Wellenfunktionen $\psi(x_1 \dots x_N)$ durch Multiplikation und “hochdimensionale” Integration, die wegen den δ -Faktoren doch niedrigdimensional wird

$$(K_1 \cdot \psi)(x_1, \dots, x_N) = \sum_i \int dy_i k_1(x_i; y_i) \psi(x_1 \dots y_i \dots x_N) \quad (5.28)$$

[Dieser allgemeinstmögliche Formalismus führt wieder auf vertrautes Gebiet mit dem Spezialfall

$$k_1(x; y) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \delta(x - y), \quad (5.29)$$

dazu zweimal partiell integrieren.]

In 2. Quantisierung erhalten wir

$$K_1 = \int d^3x d^3y \psi^+(x) k_1(x; y) \psi(y) \quad (5.30)$$

Begründung:

$$\begin{aligned} & K_1 \cdot \int dx_1 \dots dx_N \psi(x_1 \dots x_N) \psi^+(x_1) \dots \psi^+(x_N) |0\rangle \\ &= \sum_i \int dx_1 \dots dx_N dx dy k_1(x; y) \psi(x_1 \dots x_N) \times \\ & \quad \times \psi^+(x_1) \dots [\psi^+(x) \delta(y - x_i)] \dots \psi^+(x_N) |0\rangle \\ &= \sum_i \int (dx_1 \dots dx_N \dots dx_N) [dx_i k_1(x; x_i) \psi(x_1 \dots x_N)] \psi^+(x_1) \dots \psi^+(x) \dots \psi^+(x_N) |0\rangle \end{aligned} \quad (5.31)$$

(4.V)

Analog lautet ein 2-Teilchen-Operator in 1. Quantisierung

$$K_2 = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} k_2(x_i, x_j; y_i, y_j) \cdot \prod_{k \neq i, j} \delta(x_k - y_k) \quad (5.32)$$

und in 2. Quantisierung

$$K_2 = \frac{1}{2} \int d^3x_1 d^3x_2 d^3y_1 d^3y_2 \psi^+(x_1) \psi^+(x_2) k_2(x_1, x_2; y_1, y_2) \psi(y_2) \psi(y_1) \quad (5.33)$$

(Achtung: Reihenfolge). Man sieht, daß die lästigen Summationen verschwinden.

Der Hamiltonoperator für ein System von Teilchen mit kinetischer Energie $-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2$ und Paarwechselwirkung $V(x-y)$ berechnet sich mit k_1 wie in (5.30) und

$$k_2(x_1, x_2; y_1, y_2) = \delta(x_1 - y_1) \delta(x_2 - y_2) V(x_1 - x_2) \quad (5.34)$$

zu

$$H = \int d^3x \psi^+(x) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \right) \psi(x) + \frac{1}{2} \int d^3x_1 d^3x_2 \psi^+(x_1) \psi^+(x_2) V(x_1 - x_2) \psi(x_2) \psi(x_1) \quad (5.35)$$

Bemerkung: Ursprung der Bezeichnung 2. Quantisierung: “Wellenfunktion wird zum Operator” und klassische Hamiltonfunktion zum Hamiltonoperator.

(Teil 5.V, weiter mit 2.2)

5.2 Lineare-Antwort-Theorie

Wir behandeln den Fall eines Systems beschrieben durch H_0 mit kleiner Störung $H'(t) = -A \cdot F(t)$

$$H(t) = H_0 + H'(t) \quad (5.36)$$

Die Störung soll adiabatisch eingeschaltet werden. Darunter verstehen wir folgendes: Vor der Störung (d.h. bei $t = -\infty$) soll der Dichteoperator ρ_0 sein (insbes. zeitunabhängig bzgl. der Evolution unter H_0). Nach dem Einschalten von $H'(t)$ sollen sich (im Schrödingerbild) zwar die Zustände gemäß $H(t)$ entwickeln, die statistischen Gewichte sollen sich nicht ändern!

Wir sind nun an dem Erwartungswert einer Observablen B zur Zeit t interessiert:

$$\langle B \rangle_{\rho(t)} = \text{Sp}(B\rho(t)) \quad (5.37)$$

wobei (von Neumann-Gleichung aus $i\hbar\dot{\psi} = H\psi$):

$$\dot{\rho}(t) = -i[H(t), \rho(t)], \quad \text{mit } \rho(t = -\infty) = \rho_0, \quad (5.38)$$

(denn letzteres hat Lösung $\rho(t) = U(t)\rho_0U^{-1}(t)$, wobei $U(t)$ der Zeitevolutionsoperator ist $i\dot{U}(t) = H(t)U(t)$.) Wir gehen jetzt ins Wechselwirkungsbild, d.h. zum Operator X definieren wir $X_w(t) = U_0^{-1}(t)XU_0(t)$ mit $U_0(t) = e^{-iH_0t}$. Es gilt nun

$$\langle B \rangle_{\rho(t)} = \text{Sp}(B_w(t)\rho_w(t)), \quad \rho_w(t) = U_0^{-1}(t)\rho(t)U_0(t). \quad (5.39)$$

Die Bewegungsgleichung lautet nun

$$\begin{aligned} \dot{\rho}_w(t) &= U_0^{-1}(\dot{\rho}(t) + i[H_0, \rho(t)])U_0 = -iU_0^{-1}(t)[H'(t), \rho(t)]U_0(t) \\ &= +i[A_w(t), \rho_w(t)]F(t), \quad \text{und } \rho_w(t = -\infty) = \rho_0 \end{aligned} \quad (5.40)$$

Das Anfangswertproblem für $\rho_w(t)$ ist äquivalent zur Picardschen Integralgleichung

$$\rho_w(t) = \rho_0 + i \int_{-\infty}^t [A_w(t'), \rho_w(t')]F(t')dt' \quad (5.41)$$

Iteration führt zur Lösung in 1. Ordnung in $F(t)$

$$\rho_w(t) = \rho_0 + i \int_{-\infty}^t [A_w(t'), \rho_0]F(t')dt' + O(F^2) \quad (5.42)$$

Der Mittelwert von B wird somit

$$\langle B \rangle_{\rho(t)} = B_0 + i \int_{-\infty}^t \langle [B_w(t), A_w(t')] \rangle_{\rho_0} F(t')dt' + O(F^2) \quad (5.43)$$

wobei benutzt wurde

$$\begin{aligned} B_0 &= \text{Sp}(B\rho_0) = \text{Sp}(B_w(t)\rho_0), \\ \text{Sp}(B_w(t)[A_w(t'), \rho_0]) &= \text{Sp}([B_w(t), A_w(t')]\rho_0). \end{aligned} \quad (5.44)$$

Wir sehen also, daß die Änderung in B auf die Störung A mit Stärke F in linearer Ordnung gegeben ist durch

$$\Delta B(t) = \int_{-\infty}^{\infty} \chi_{B,A}(t-t')F(t')dt' \quad (5.45)$$

mit Responsefunktion χ (verallgemeinerte Suszeptibilität):

$$\chi_{B,A}(t-t') = i\langle [B(t), A(t')] \rangle_{\rho_0} \Theta(t-t') \quad (5.46)$$

der Index w wurde fallengelassen und ab hier vorausgesetzt, daß die Zeitentwicklung zum ungestörten Operator H_0 gemeint ist.

Bemerkung:

- diese Responsefunktion ist eine retardierte Green-Funktion

$$\chi_{B,A}(t-t') = -G_{B,A}^r(t-t') \quad (5.47)$$

wobei “retardiert” sich auf $\theta(t-t')$ bezieht. Eine Störung zur Zeit t' bewirkt eine Änderung zur Zeit t , sofern $t' < t$.

- die lineare Antwort ΔB ist allein durch Gleichgewichtsgrößen bestimmt.

$$(7.V)$$

5.3 Kubo-Theorie, Leitfähigkeiten (in WS 12/13 übersprungen)

Wir wenden die Lineare-Antworttheorie auf ein System in einem externen elektrischen Feld an. Als Störung betrachten wir das elektrische Feld \vec{E} , haben dieses aber quantenmechanisch durch Vektorpotential \vec{A} und Skalarpotential ϕ zu beschreiben. Der volle Hamiltonoperator H ergibt sich aus demjenigen ohne externes Feld H_0 durch Ersetzen des Impulsoperators eines jeden Teilchens/Elektrons nach minimaler Kopplung $\vec{p}_i \rightarrow \vec{p}_i - \frac{e}{c}\vec{A}(\vec{r}_i)$, dies führt auf

$$H = H_0 + H', \quad H' = -\frac{1}{c} \int d^3r \vec{j}(r) \vec{A}(r, t) + \int d^3r \rho(r) \phi(r, t). \quad (5.48)$$

Hier sind \vec{j} und ρ Strom- und Ladungsdichten. Gemessen wird der eichinvariante Strom \vec{J} , der sich aus \vec{j} durch Ersetzen von $\vec{p}_i \rightarrow \vec{p}_i - \frac{e}{c}\vec{A}(\vec{r}_i)$ ergibt:

$$\vec{J} = \vec{j} - \frac{e}{mc} \rho(r) \vec{A}(r). \quad (5.49)$$

Aus den Potentialen berechnet sich das elektrische Feld nach

$$\vec{E} = -\frac{1}{c} \dot{\vec{A}} - \nabla \phi. \quad (5.50)$$

Wir haben nicht vor, die Eichinvarianz des Formalismus' zu zeigen. Wir gehen pragmatisch vor und nutzen diesen, um uns das Leben zu vereinfachen. Wir nehmen $\phi \equiv 0$ und monochromatisches $\vec{A}(t) = \vec{A}_0 \exp(i(\vec{q}\vec{r} - \omega t))$ an

$$\vec{E} = -\frac{1}{c} \dot{\vec{A}} = i \frac{\omega}{c} \vec{A} \quad (5.51)$$

Damit gilt

$$\langle \vec{J}(r, t) \rangle = \langle \vec{j}(r, t) \rangle + i \frac{n_0 e^2}{m\omega} \vec{E}(r, t) \quad (5.52)$$

In linearer Antwort

$$\begin{aligned} \langle \vec{j}_\alpha(r, t) \rangle &= i \int_{-\infty}^t dt' \langle [j_\alpha(r, t), \underbrace{\frac{1}{c} \int d^3r' \vec{j}(r', t') \vec{A}(r', t')}_{\int d^3r' j_\beta(r', t') (-\frac{1}{\omega}) E_\beta(r', t')}] \rangle \\ &= \frac{1}{\omega} E_\beta(r, t) \cdot \int_{-\infty}^t dt' \int d^3r' e^{i[q(r'-r) - \omega(t'-t)]} \langle [j_\alpha(r, t), j_\beta(r', t')] \rangle \end{aligned} \quad (5.53)$$

Wegen der Translationsinvarianz in Raum und Zeit hängt $\langle [j_\alpha(r, t), j_\beta(r', t')] \rangle$ nur von $r - r'$ und $t - t'$ ab. Folglich ist das Integral über r' unabhängig von r .

Wir führen die Fouriertransformation der Stromdichte ein

$$\vec{j}_q(t) = \int d^3r e^{i\vec{q}\vec{r}} \vec{j}(r, t) \quad (5.54)$$

womit für die Leitfähigkeit $\sigma(q, \omega)$ ($j = \sigma E$) folgt

$$\sigma_{\alpha, \beta}(q, \omega) = \frac{1}{\omega} e^{-iqr} \int_{-\infty}^t dt' e^{i\omega(t-t')} \langle [j_{\alpha}(r, t), j_{q, \beta}(t')] \rangle + i \frac{n_0 e^2}{m\omega} \delta_{\alpha, \beta} \quad (5.55)$$

Man beachte: wenn hier ω einen nichtverschwindenden Imaginärteil haben sollte, dann muß es ein positiver sein. Ferner: die rechte Seite der obigen Beziehung kann nicht von r abhängen, also können wir über r räumlich mitteln, d.h. $\frac{1}{V} \int d^3r(\dots)$, ohne das Ergebnis abzuändern. Dies liefert

$$\sigma_{\alpha, \beta}(q, \omega) = \frac{1}{\omega V} \int_{-\infty}^t dt' e^{i\omega(t-t')} \langle [j_{q, \alpha}^+(t), j_{q, \beta}(t')] \rangle + i \frac{n_0 e^2}{m\omega} \delta_{\alpha, \beta} \quad (5.56)$$

Wir wollen nun zeigen, daß der Ausdruck für σ als ein Doppelintegral allein über Strom-Strom-Korrelatoren geschrieben werden kann

$$\tilde{\sigma}_{\alpha, \beta}(q, \omega) = \frac{1}{V} \int_0^{\infty} dt e^{i\omega t} \int_0^{\beta} d\tau \langle j_{q, \beta} j_{q, \alpha}^+(t + i\tau) \rangle, \quad \omega = \omega + 0i, \quad (5.57)$$

also $\sigma = \tilde{\sigma}$.

Wir beachten zunächst, daß auf der rechten Seite o.B.d.A. $t = 0$ gewählt werden kann

$$\begin{aligned} \sigma_{\alpha, \beta}(q, \omega) &= \frac{1}{\omega V} \int_{-\infty}^0 dt' e^{-i\omega t'} \langle [j_{q, \alpha}^+(0), j_{q, \beta}(t')] \rangle + i \frac{n_0 e^2}{m\omega} \delta_{\alpha, \beta} \\ &= \frac{1}{\omega V} \int_0^{\infty} dt e^{i\omega t} \langle [j_{q, \alpha}^+(t), j_{q, \beta}(0)] \rangle + i \frac{n_0 e^2}{m\omega} \delta_{\alpha, \beta}. \end{aligned} \quad (5.58)$$

Mit der Abkürzung $A = j_{q, \alpha}^+$, $B = j_{q, \beta}$ und der Notation der Greenschen Funktionen finden wir

$$\sigma_{\alpha, \beta}(q, \omega) = \frac{i}{\omega} \left(\frac{1}{V} G_{A, B}^r(\omega) + \frac{n_0 e^2}{m} \delta_{\alpha, \beta} \right). \quad (5.59)$$

Für $\tilde{\sigma}$ finden wir mit (5.73)

$$\begin{aligned} \tilde{\sigma}_{\alpha, \beta}(q, \omega) &= \frac{1}{V} \int_0^{\infty} dt e^{i\omega t} \int_0^{\beta} d\tau \underbrace{f(t + i\tau - i\beta)}_{= \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega'}{2\pi} f(\omega') e^{-i\omega'(t+i\tau-i\beta)}}, \\ &= \frac{1}{V} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega'}{2\pi} \frac{1 - e^{-\beta\omega'}}{\omega'} f(\omega') \int_0^{\infty} dt e^{i(\omega - \omega')t} \\ &= \frac{1}{V} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega'}{2\pi} \left(1 - e^{-\beta\omega'} \right) f(\omega') \underbrace{\left(\frac{1}{\omega' \omega - \omega'} \right)}_{= \frac{i}{\omega} \left(\frac{1}{\omega'} + \frac{1}{\omega - \omega'} \right)} \\ &= \frac{i}{\omega V} [G_{A, B}^r(\omega) - G_{A, B}^r(0)]. \end{aligned} \quad (5.60)$$

Wir haben nun die folgende interessante Situation vorliegen: wir wissen bzw. erwarten, daß $\sigma_{\alpha,\beta}(q, \omega)$ für $\omega \rightarrow 0$ einen endlichen Wert annimmt, die explizite Darstellung (5.59) liefert dies nur bzw. genau dann, wenn der zweite, von ω unabhängige Term in der Klammer den richtigen Wert annimmt. Dieser muß also gleich $-G_{A,B}^r(0)/V$ sein. Dann sind aber wegen (5.60) $\sigma_{\alpha,\beta}(q, \omega)$ und $\tilde{\sigma}_{\alpha,\beta}(q, \omega)$ für alle ω identisch.

5.4 Green-Funktionen

Wir haben im vorherigen Paragraphen den Nutzen der zeitabhängigen retardierten Green-Funktionen kennengelernt. Hier wollen wir verschiedene mathematische Eigenschaften besprechen.

Wir wollen mit dem Symbol $[\cdot, \cdot]_\epsilon$ Kommutatoren ($\epsilon = +1$) und Antikommutatoren ($\epsilon = -1$) bezeichnen, d.h.

$$\begin{aligned} [A, B]_\epsilon &= AB - \epsilon BA, & [A, B]_{+1} &= AB - BA, \\ & & [A, B]_{+1} &= AB + BA \end{aligned} \quad (5.61)$$

Typischerweise tritt $\epsilon = +1$ häufig im Zusammenhang mit Bosonen und $\epsilon = -1$ bei Fermionen auf.

Wir definieren zu Operatoren A, B retardierte/avancierte/zeitgeordnete Green-Funktionen durch

$$\begin{aligned} G_{A,B}^r(t) &:= -i\Theta(+t)\langle [A(t), B]_\epsilon \rangle, & A(t) &= e^{itH} A e^{-itH}, \\ G_{A,B}^a(t) &:= +i\Theta(-t)\langle [A(t), B]_\epsilon \rangle, \\ G_{A,B}^o(t) &:= -i\Theta(+t)\langle A(t)B \rangle - i\epsilon\Theta(-t)\langle BA(t) \rangle, \end{aligned} \quad (5.62)$$

Bemerkung: Häufig werden diese Green-Funktionen “2-zeitig” genannt, obwohl bei uns nur eine Zeitvariable t auftritt. Bei uns ist die Zeitvariable des Operators B gleich 0. Dies ist jedoch keine Einschränkung, da eine Funktion $G(t, t')$ mit t in A , t' in B , und $t - t'$ in der Θ -Funktion identisch ist zu unserer Funktion $G(t - t')$!

Wir bemerken, daß alle Ausdrücke für reelle t wohldefiniert sind. Wir schreiben kurz

$$\begin{aligned} f(t) &:= \langle A(t)B \rangle = \frac{1}{Z} \text{Sp}(e^{i(i\beta+t)H} A e^{-itH} B), & -\beta \leq \text{Im } t \leq 0 \\ \langle BA(t) \rangle &= \frac{1}{Z} \text{Sp}(e^{i(i\beta-t)H} B e^{+itH} A), & 0 \leq \text{Im } t \leq +\beta \\ &= \langle A(t - i\beta)B \rangle = f(t - i\beta), \end{aligned} \quad (5.63)$$

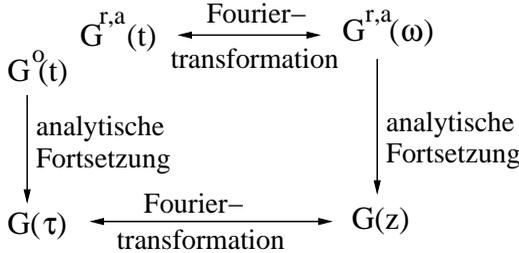
wobei zuletzt zyklisches Vertauschen unter der Spur benutzt wurde.

Wir sehen, daß die Funktionen auch für komplexe t definiert sind, sofern die Imaginärteile in den angegebenen Intervallen liegen. Dadurch ist gewährleistet, daß die Exponentialausdrücke von nach oben beschränkten Operatoren genommen werden.

Wir finden nun

$$\begin{aligned} G_{A,B}^r(t) &:= -i\Theta(+t)[f(t) - \epsilon f(t - i\beta)], \\ G_{A,B}^a(t) &:= +i\Theta(-t)[f(t) - \epsilon f(t - i\beta)], \\ G_{A,B}^o(t) &:= -i\Theta(+t)f(t) - i\epsilon\Theta(-t)f(t - i\beta), \end{aligned} \quad (5.64)$$

woraus wir erkennen, daß $G_{A,B}^r(t)$ und $G_{A,B}^a(t)$ nicht analytisch fortgesetzt werden können, aber $G_{A,B}^o(t)$ schon. Die Fouriertransformierten verhalten sich genau anders: $G_{A,B}^r(\omega)$ und $G_{A,B}^a(\omega)$ können in die obere und untere komplexe Halbebene fortgesetzt werden, $G_{A,B}^o(\omega)$ hingegen nicht (außer für $T = 0$, siehe unten).



Wir definieren nun die thermodynamische Green-Funktion über die zeitgeordnete Green-Funktion zu rein imaginären Zeiten

$$\begin{aligned} G_{A,B}(\tau) &:= \frac{1}{i}G_{A,B}^o(-i\tau) \\ &= -\Theta(+\tau)\langle A(-i\tau)B \rangle - \epsilon\Theta(-\tau)\langle BA(-i\tau) \rangle, \end{aligned} \quad (5.65)$$

d.h. analytische Fortsetzung von negativen (positiven) t zu imaginären $t = -i\tau$ mit negativem (positivem) τ . Wir halten fest:

$$G_{A,B}(\tau + \beta) = \epsilon G_{A,B}(\tau), \quad -\beta \leq \tau \leq 0, \quad (5.66)$$

insbesondere haben wir für $G_{A,B}(\tau)$ eine 2β -Periodizität.

Einschub: Spektraldarstellung

- bei der Berechnung der Erwartungswerte von Operatoren \mathcal{O} in der thermodynamischen Gesamtheit macht man häufig Gebrauch vom Einschleiben von Darstellungen der Eins $1 = \sum_n |n\rangle\langle n|$ durch orthonormierte Eigenzustände zu H

$$\langle \mathcal{O} \rangle = \text{Sp}(\rho\mathcal{O}) = \frac{1}{Z}\text{Sp}(e^{-\beta H}\mathcal{O}) = \frac{1}{Z}\sum_n \langle n|\mathcal{O}|n\rangle e^{-\beta E_n} \quad (5.67)$$

Da E_n durch die Grundzustandsenergie E_0 nach unten beschränkt ist, ist $(-\beta E_n)$ nach oben beschränkt und die Reihe konvergent.

– Analog liegt in

$$\langle A(t)B \rangle = \frac{1}{Z} \sum_{n,m} \langle n|A|m \rangle \langle m|B|n \rangle e^{i(i\beta+t)E_n - itE_m} \quad (5.68)$$

Konvergenz vor, wenn die oben genannte Bedingung für t gültig ist.

Wir werden so lange wie möglich Spektraldarstellungen vermeiden und fundamentale Relationen mit Mitteln der Funktionentheorie herleiten.

Frequenzdarstellung

Wir führen für $G^{r,a,o}$ die Fouriertransformation für beliebige reelle ω ein

$$\begin{aligned} G^{r,a,o}(t) &= \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} G^{r,a,o}(\omega) e^{-i\omega t} \\ G^{r,a,o}(\omega) &= \int_{-\infty}^{\infty} dt G^{r,a,o}(t) e^{i\omega t} \end{aligned} \quad (5.69)$$

Für die 2β -periodische Funktion G führen wir die Fouriertransformation ein

$$\begin{aligned} G(\tau) &= \frac{1}{\beta} \sum_n G(z_n) e^{-z_n \tau} \\ G(z_n) &= \frac{1}{2} \int_{-\beta}^{\beta} d\tau G(\tau) e^{z_n \tau} \end{aligned} \quad (5.70)$$

wobei

$$z_n = \begin{cases} \frac{i\pi}{\beta} 2n =: \nu_n, & \text{für } \epsilon = +1, \\ \frac{i\pi}{\beta} (2n+1) =: \omega_n, & \text{für } \epsilon = -1, \end{cases} \quad (5.71)$$

wegen der β -(Anti-)Periodizität.

Wir wollen nun wichtige Eigenschaften der Frequenzdarstellungen untersuchen. Zuerst finden wir, daß das Fourierintegral für $G^{r,a}$ auch für komplexe Frequenzen z aus der oberen (unteren) Halbebene für r (a) definiert und als Funktion von z analytisch ist

$$G^{r,a}(z) = \int_{0(-\infty)}^{\infty(0)} dt G^{r,a}(t) e^{izt} \quad (5.72)$$

Häufig versteht man unter $G(z)$ einfach die Funktion auf der komplexen Ebene ohne reelle Achse, die stückweise definiert ist durch $G^{r,a}(z)$. $G(z)$ ist analytisch bis auf einen Sprung an der reellen Achse.

Als nächstes wollen wir die Fouriertransformierten aller Green-Funktionen auf die Fouriertransformierte von $f(t)$ zurückführen

$$\begin{aligned}
 f(t) &= \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} f(\omega) e^{-i\omega t}, & \text{Konvergenz für } -\beta \leq \text{Im } t \leq 0 \\
 f(\omega) &= \int_{-\infty}^{\infty} dt f(t) e^{i\omega t}
 \end{aligned}
 \tag{5.73}$$

Unter Benutzung von

$$\int_{0(-\infty)}^{\infty(0)} dt e^{i(z-\omega)t} = \mp \frac{1}{i(z-\omega)}
 \tag{5.74}$$

für $\text{Im } z > (<) 0$ folgt

$$\begin{aligned}
 G^r(z) &= -i \int_0^{\infty} dt (f(t) - \epsilon f(t - i\beta)) e^{izt} \\
 &= -i \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} f(\omega) (1 - \epsilon e^{-\beta\omega}) \int_0^{\infty} dt e^{i(z-\omega)t} \\
 &= \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} \frac{1 - \epsilon e^{-\beta\omega}}{z - \omega} f(\omega)
 \end{aligned}
 \tag{5.75}$$

und analog

$$G^a(z) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} \frac{1 - \epsilon e^{-\beta\omega}}{z - \omega} f(\omega)
 \tag{5.76}$$

Wir halten hier die Asymptotik von $G(z)$ fest

$$G(z) \simeq \frac{1}{z}, \quad \text{für } z \rightarrow \infty
 \tag{5.77}$$

Als nächstes rechnen wir

$$\begin{aligned}
 \int_0^{\beta} d\tau G(\tau) e^{z_n \tau} &= - \int_0^{\beta} d\tau f(-i\tau) e^{z_n \tau} \\
 &= - \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} f(\omega) \int_0^{\beta} d\tau e^{(z_n - \omega)\tau} \\
 &= \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} \frac{1 - \epsilon e^{-\beta\omega}}{z_n - \omega} f(\omega)
 \end{aligned}
 \tag{5.78}$$

wobei zuletzt benutzt wurde

$$\int_0^{\beta} d\tau e^{(z_n - \omega)\tau} = \frac{1}{z_n - \omega} e^{(z_n - \omega)\tau} \Big|_0^{\beta} = \frac{\epsilon e^{-\beta\omega} - 1}{z_n - \omega}
 \tag{5.79}$$

(8.V)

da $e^{z_n \beta} = \epsilon$. Analog finden wir $\int_{-\beta}^0 d\tau G(\tau) e^{z_n \tau}$ mit gleichem Ergebnis (warum?).

Wir sehen, daß $G(z_n)$ identisch ist zu $G^{r(a)}(z_n)$, wenn z_n in der oberen (unteren) Halbebene liegt (insbesondere liegt keine widersprüchliche Notation vor). Rechentechisch bedeutet dies: aus $G^{r(a)}(z)$ folgt die volle Information

über $G(z_n)$.

Umgekehrt folgt: mit allen Daten $G(z_n)$ und dem asymptotischen Verhalten von $G(z)$ bei $z \rightarrow \infty$ folgt die volle Information zu $G(z)$. (Eindeutigkeit/Satz von Blaschke: $G(1/z)$ ist analytische Funktion in Nachbarschaft von $z = 0$ und auf einer Punktfolge mit Häufungspunkt 0 vorgegeben.) Die tatsächliche Durchführung der analytischen Fortsetzung ergibt sich bei “analytischen” Rechnungen von selbst, bei numerischen Rechnungen (Monte Carlo, Dichte-Matrix-Renormierungs-Gruppe) bis heute ein Problem.

Wir definieren die **Spektralfunktion** als Sprung der Green-Funktion $G(z)$ an der reellen Achse

$$A(\omega) := -\frac{1}{2\pi i} [G^r(\omega) - G^a(\omega)] = -\frac{1}{2\pi i} [G(\omega + i\delta) - G(\omega - i\delta)]. \quad (5.80)$$

Mittels obiger Darstellungen von $G(z)$ folgt:

$$\begin{aligned} A(\omega) &= \frac{1}{2\pi i} \left[\int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega'}{2\pi} \frac{1 - \epsilon e^{-\beta\omega'}}{\omega - i\delta - \omega'} f(\omega') - \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega'}{2\pi} \frac{1 - \epsilon e^{-\beta\omega'}}{\omega + i\delta - \omega'} f(\omega') \right] \\ &= \frac{1}{2\pi i} \int_{\text{geschloss. Weg}} \frac{d\omega'}{2\pi} \frac{1 - \epsilon e^{-\beta\omega'}}{\omega' - \omega} f(\omega') \\ &= \frac{1}{2\pi} (1 - \epsilon e^{-\beta\omega}) f(\omega) \end{aligned} \quad (5.81)$$

Wir haben jetzt eine Möglichkeit, die bisher nur implizit auftretende Funktion $f(t)$ auszudrücken

$$\frac{f(\omega)}{2\pi} = \frac{A(\omega)}{1 - \epsilon e^{-\beta\omega}} \quad (5.82)$$

$$\langle A(t)B \rangle = f(t) = \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \frac{A(\omega)}{1 - \epsilon e^{-\beta\omega}} e^{-i\omega t} \quad (5.83)$$

Nun wollen wir noch die Green-Funktion $G(z)$ auf der gesamten komplexen Ebene (ohne reelle Achse) durch einen Integralausdruck mittels der Spektralfunktion schreiben. Mit dem obigen Integralausdruck für G mittels f (5.75) und dem Ausdruck von f durch A (5.82) folgt

$$G(z) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{z - \omega} A(\omega) \quad (5.84)$$

Ein “unabhängiger” Beweis verläuft so: (i) die beiden Funktionen auf l.S. und r.S. sind analytisch für z oberhalb und unterhalb der reellen Achse; (ii) für $z \rightarrow \infty$ verhalten sich beide Seiten wie $\simeq 1/z$; (iii) an der reellen Achse liegt ein Sprung vor, der auf der l.S. per definitionem gleich $A(\omega)$ ist, und auf der r.S. nach Cauchy!

Wenn wir die Differenz von l.S. und r.S. betrachten haben wir eine an der

reellen Achse stetige Funktion, die überall sonst analytisch ist. Damit ist die Differenzfunktion überall analytisch. Außerdem ist die Differenzfunktion wegen der Asymptotik global beschränkt, somit konstant. Diese Konstante ist gleich 0, also l.S. identisch zur r.S.!

Wir wollen noch einen Ausdruck für $G^o(\omega)$ herleiten und bemerken dazu, daß

$$G^o(t) = -i\langle A(t)B \rangle + G^a(t) \quad (5.85)$$

Also folgt

$$G^o(\omega) = -2\pi i \frac{A(\omega)}{1 - \epsilon e^{-\beta\omega}} + G^a(\omega) = \frac{G^r(\omega) - G^a(\omega)}{1 - \epsilon e^{-\beta\omega}} + G^a(\omega) \quad (5.86)$$

Kramers-Kronig-Relationen

Wir nutzen nun die Analytizität von $G(z)$ in der oberen Halbebene, sowie die Asymptotik $\simeq 1/z$ für $z \rightarrow \infty$. Nach Cauchy gilt für z aus der oberen Halbebene (mit infinitesimalem Imaginärteil)

$$\begin{aligned} G(z) &= \frac{1}{2\pi i} \int_{\text{obengeschl. Halbkreis}} d\omega \frac{G(\omega)}{\omega - z} \\ &= \frac{1}{2\pi i} \int_{\text{reelle Achse}} d\omega \frac{G(\omega)}{\omega - z} \\ &= \frac{1}{2} G(z) + \frac{1}{2\pi i} \int_{\text{Hauptwert}} d\omega \frac{G(\omega)}{\omega - z} \end{aligned} \quad (5.87)$$

Hier haben wir auf Grund der Asymptotik, das Integral über den “großen” Halbkreis gleich 0 setzen können. Das Integral über den infinitesimalen Halbkreis lieferte den expliziten Anteil $\pi i G(z)$.

Wir benutzen jetzt $z = \omega + i\delta$ und stellen um

$$G(\omega) = \frac{1}{\pi i} \int_{\text{Hauptwert}} d\omega' \frac{G(\omega')}{\omega' - \omega} \quad (5.88)$$

Wenn wir nun Real- und Imaginär-Teile nehmen erhalten wir die Kramers-Kronig-Relationen

$$\begin{aligned} \text{Re } G(\omega) &= \frac{1}{\pi} \int_{\text{Hauptwert}} d\omega' \frac{\text{Im } G(\omega')}{\omega' - \omega} \\ \text{Im } G(\omega) &= -\frac{1}{\pi} \int_{\text{Hauptwert}} d\omega' \frac{\text{Re } G(\omega')}{\omega' - \omega} \end{aligned} \quad (5.89)$$

Wir sehen, daß wir allein aus dem Realteil (oder Imaginärteil) die vollständige Funktion reproduzieren können.

Einteilchen-Green-Funktionen

Die häufigst betrachteten Green-Funktionen sind die “Propagatoren” von Teilchen mit $A = \psi(\vec{r})$ (Vernichter) und $B = \psi^+(\vec{r})$ (Erzeuger), da diese

1-Teilchen-Green-Funktionen das Propagieren eines am Ort \vec{r}' zur Zeit 0 erzeugten Teilchens beschreiben zum Ort \vec{r} zur Zeit t , wo es dann vernichtet wird.

Bewegungsgleichungen

Wir betrachten nun die zeitgeordnete Green-Funktion und leiten nach der Zeit ab.

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}G_{A,B}^o(t) &= -i\delta(t)\langle AB \rangle + i\epsilon\delta(t)\langle BA \rangle \\ &\quad + \text{“alter Ausdruck” mit } A(t) \text{ ersetzt durch } \frac{d}{dt}A(t) \\ &= -i\delta(t)\langle [A, B]_\epsilon \rangle - iG_{[A,H],B}^o(t) \end{aligned} \quad (5.90)$$

Tatsächlich gilt eine analoge DGL auch für die retardierte bzw. avancierte Green-Funktion, so daß wir zusammenfassen

$$i\frac{d}{dt}G_{A,B}^{r,a,o}(t) = \delta(t)\langle [A, B]_\epsilon \rangle + G_{[A,H],B}^{r,a,o}(t). \quad (5.91)$$

Für die thermodynamische Green-Funktion gilt

$$-\frac{d}{d\tau}G_{A,B}(\tau) = \delta(\tau)\langle [A, B]_\epsilon \rangle + G_{[A,H],B}(\tau). \quad (5.92)$$

(9.V)

Im allgemeinen ist der Operator $[A, H]$ irgendetwas kompliziertes und die obigen DGL verknüpfen zwei gleichermaßen schwer zugängliche Funktionen. Es mag jedoch sein, daß $[A, H]$ “vom Typ des Operators A ” ist. Dann schließt die obige DGL. (Manchmal kann ein Schließen nach mehrmaligem Differenzieren vorliegen.) Als Beispiel wollen wir Vielteilchensysteme ohne Wechselwirkung behandeln. Anschaulich ist ja zu erwarten, daß eine Reduktion auf Einteilchenprobleme möglich sein muß.

In 2. Quantisierung lautet jeder 1-Teilchen-Hamiltonoperator (mit geeigneter Funktion $h(x; y)$)

$$H = \int d^3x d^3y \psi^\dagger(x) h(x; y) \psi(y) \rightarrow \int d^3x \psi^\dagger(x) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \right) \psi(x) \quad (5.93)$$

wobei sich die Spezialisierung ergibt, wenn

$$h(x; y) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \delta(x - y). \quad (5.94)$$

Wir betrachten nun den Fall der 1-Teilchen-Green-Funktionen mit

$$A = \psi(r), \quad B = \psi^\dagger(r') \quad (5.95)$$

Mit den allgemeinen Beziehungen

$$[ab, c] = a[b, c]_\epsilon - [c, a]_\epsilon b, \quad [a, bc] = [a, b]_\epsilon c - b[c, a]_\epsilon, \quad (5.96)$$

und

$$[A, B]_\epsilon = [\psi(r), \psi^+(r')]_\epsilon = \delta(r - r') \quad (5.97)$$

gilt nun

$$\begin{aligned} [A, H] &= \int d^3x d^3y [\psi(r), \psi^+(x)h(x; y)\psi(y)] \\ &= \int d^3x d^3y [\psi(r), \psi^+(x)]_\epsilon h(x; y)\psi(y) \\ &= \int d^3y h(r; y)\psi(y) \end{aligned} \quad (5.98)$$

Damit folgt

$$i \frac{d}{dt} G_{\psi(r), \psi^+(r')}^{r, a, o}(t) - \left(\int d^3y h(r; y) \right) G_{\psi(y), \psi^+(r')}^{r, a, o}(t) = \delta(t) \delta(r - r') \quad (5.99)$$

Um die Struktur besser zu erkennen, lassen wir verschiedene obere und untere Indizes fallen,

$$\left(i \frac{d}{dt} - H \cdot \right) G_{r-r'}(t-t') = \delta(t-t') \delta(r-r') \quad (5.100)$$

wobei wir $t \rightarrow t - t'$ ersetzt, die räumliche Translationsinvarianz von G benutzt und für den Integraloperator, der auf den Ausdruck rechts als Funktion von r wirkt, die Notation $H \cdot$ eingeführt haben. Die letzte DGL ist aus der Theorie der partiellen Differentialgleichungen bekannt. Die Lösung dieser DGL wird Green-Funktion genannt und ist der Grund der Namensgebung für die oben eingeführten Korrelationsfunktionen! Noch expliziter ist die Situation bei Benutzung der üblichen kinetischen Energie

$$\left(i \frac{d}{dt} + \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \right) G_{r, r'}(t-t') = \delta(t-t') \delta(r-r') \quad (5.101)$$

wobei ∇ auf r wirkt.

Lösungsstrategien: freie Teilchen

- löse die letzte DGL mittels räumlicher und zeitlicher Fouriertransformation; ODER
- führe $G_{\psi(r), \psi^+(r')}^{r, a, o}(t)$ durch räumliche Fouriertransformation auf $G_{c_p, c_{p'}}^{r, a, o}(t)$ mit Erzeugern und Vernichtern zu Impulseigenzuständen; die letzte Green-Funktion ist nur für $p = p'$ von 0 verschieden; die Zeitentwicklung von c_p ist bekannt!

Wie auch immer, die explizite Lösung lautet

$$G(z, p) = \frac{1}{z - e(p)} \tag{5.102}$$

wobei $e(p)$ die Einteilchenenergie ist, die nur vom Impuls abhängt. Im obigen Fall gilt $e(p) = p^2/2m$, wenn wir großkanonisch rechnen und ein chemisches Potential μ einführen haben wir $e(p) = p^2/2m - \mu$. Man sieht, daß $e(p)$ positive und negative Werte annehmen kann. Für Bandelektronen eines Festkörpers gibt es starke Abweichungen von der einfachen Parabelform. Auch für relativistische Teilchen gibt es andere, bekannte Energie-Impuls-Beziehungen. Hier ist insbesondere der Fall der Bosonen, z.B. Photonen, bedeutsam mit je zwei Polstellen pro Impuls.

Bem.: Für freie Teilchen ist $G(z, p)$ temperaturunabhängig!

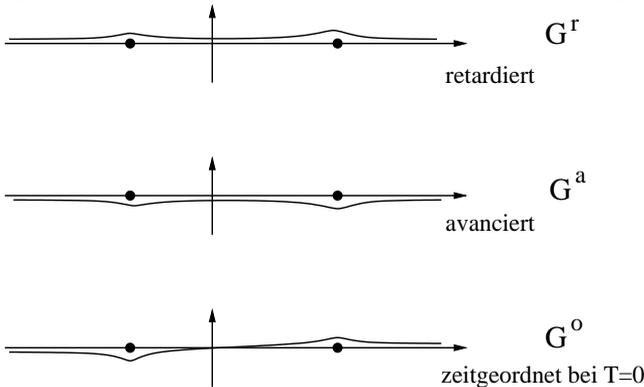
Wir übersetzen nun das Ergebnis für $G(z, p)$ in $G^{r,a,o}$. Zunächst ist offensichtlich

$$G^{r,a}(\omega, p) = \frac{1}{\omega \pm i\delta - e(p)} \tag{5.103}$$

und insbesondere temperaturunabhängig! Dieses Ergebnis bedeutet, daß in Fourierintegralen der retardierten bzw. avancierten Green-Funktion die Frequenz ω oberhalb bzw. unterhalb der Polstellen verläuft. Das Ergebnis für G^o läßt sich aus (5.86) ablesen: hier sehen wir erstmalig eine Temperaturabhängigkeit. Für $T = 0$ vereinfacht sich die Beziehung:

$$G^o(\omega, p) = \begin{cases} G^r(\omega, p), & \text{für } \omega > 0 \\ G^a(\omega, p), & \text{für } \omega < 0 \end{cases} \tag{5.104}$$

Dieses Ergebnis bedeutet, daß in Fourierintegralen der zeitgeordneten Green-Funktion die Frequenz ω entlang der negativen Halbachse unterhalb und entlang der positiven Halbachse oberhalb der Polstellen verläuft. Dies ist die Vorschrift des Feynman-Propagators! Dieser ist nicht-kausal, in der Raumzeit-Darstellung gibt es nichtverschwindende Beiträge im raumartigen Bereich.



5.5 Streuexperimente in Bornscher Näherung

Wir wollen die Streuung von Teilchen (Neutronen, Photonen) am Kristall untersuchen. Im Gegensatz zum bisher untersuchten idealen, starren Kristall, der nur Impulsübertrag auf das Streuteilchen erlaubte, sind im realen Kristall Impuls- und Energie-Übertrag durch Phononen und andere elementare Anregungen möglich.

Wir wollen in der weiteren Beschreibung Streuteilchen mit einer Energie-Impuls-Dispersion $\epsilon(k)$ voraussetzen. Dabei denken wir insbesondere an Neutronen.

Wechselwirkung von **Neutronen** mit

- Atomkernen, d.h. Ankopplung an die Dichte,
- magnetischen Momenten (Elektronen!) in magnetischen Systemen, d.h. Ankopplung an Spins

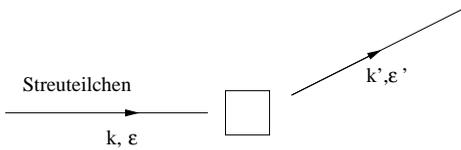
Da Neutronen nur schwach wechselwirken, dringen sie tief ein. Vorteile

- Oberflächeneffekte spielen keine Rolle
- thermische Neutronen (Reaktor) lassen große Energie- und Impuls-Bereiche zu: $\epsilon = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$. Neutronen mit Wellenlänge 1 Angström besitzen eine Energie von $0.082\text{eV} \simeq 950\text{K}$ ($1\text{eV} = 11.000\text{K}$)

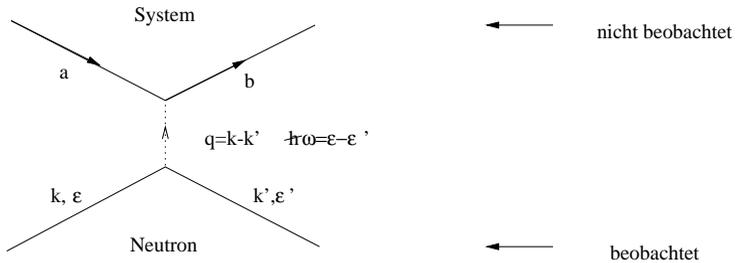
Nachteilig wirken sich häufige Probleme mit Monochromasie aus, und geringe Flußdichten.

Aufgrund der schwachen Wechselwirkung gilt

- Streuteilchen messen die Eigenschaften des Systems aus ohne es zu modifizieren
- Mehrfachstreuung spielt keine Rolle
- Bornsche Näherung ist zulässig



Abstraktes Diagramm:



Was wird gemessen?

Man kennt das einfallende Teilchen (\vec{k}, ϵ) und mißt das gestreute Teilchen (\vec{k}', ϵ') .

Im System:

- im thermischen Gleichgewicht ist $|a\rangle$ mit dem Gewicht $e^{-\beta E_a} / Z$ zu versehen und über alle $|a\rangle$ zu summieren.
- Man mißt *nicht* den Endzustand $|b\rangle$ des Systems, d.h. alle Endzustände $|b\rangle$ verträglich mit Energie- und Impulserhaltung sind grundsätzlich möglich. Reaktionen, bei denen über alle Endzustände des Streupartners summiert wird, heißen **Inklusiv-Reaktionen**.

Wechselwirkungspotential:

$$W(r) = \sum_{i=1}^N v_i(r - r_i), \tag{5.105}$$

wobei r die Position des Neutrons und r_i die des Atoms i kennzeichnet. Für Neutronen mit sehr kurzer Reichweite können wir Fermis Pseudopotential benutzen

$$v_i(r) = (\alpha + \gamma \vec{\sigma} \vec{S}_i) \delta(r) \tag{5.106}$$

mit Spinoperator des Streuteilchens $\vec{\sigma}$, und Kernspin \vec{S}_i des Atoms i . (Wir betrachten hier nicht die magnetische Streuung an Elektronen-Spins!)

(V)

Die Übergangswahrscheinlichkeit von Ausgangszustand $|k, a\rangle = |k\rangle|a\rangle$ in Endzustand $|k', b\rangle = |k'\rangle|b\rangle$ ist in Bornscher Näherung:

$$w(k, a \rightarrow k', b) = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle k', b | W | k, a \rangle|^2 \delta(E_a + \epsilon - E_b - \epsilon') \tag{5.107}$$

Der Detektor mißt nicht einen Zustand mit scharfem k' , sondern hat Auflösung mit Raumwinkel $d\Omega$ und Energie $d\omega$. Für relativistische Teilchen gilt

$$E(k)^2 = (M_0c^2)^2 + (c\hbar k)^2 \quad (5.108)$$

also

$$EdE = c^2\hbar^2 k dk, \quad v = \frac{1}{\hbar} \frac{dE}{dk} = \frac{c^2\hbar k}{E} = \frac{\hbar k}{M} \quad (5.109)$$

mit der impulsabhängigen Masse M . Die Anzahl der Zustände kompatibel mit Raumwinkel $d\Omega$ und Energie $\hbar d\omega = \hbar^2 k' dk' / M'$ ist

$$\#\text{Endzustände} = \frac{V}{(2\pi)^3} \cdot k'^2 d\Omega \cdot dk' = \frac{V}{(2\pi)^3 \hbar^2} v' M'^2 d\Omega d\omega \quad (5.110)$$

und die Stromdichte des einfallenden Teilchens ist

$$\text{Stromdichte} = \frac{v}{V} \quad (5.111)$$

Der differentielle Streuquerschnitt berechnet sich zu

$$\begin{aligned} \frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} &= \sum_{a,b} \frac{e^{-\beta E_a}}{Z} \frac{(5.107)(5.110)}{(5.111)d\Omega d\omega} \\ &= \frac{V^2}{(2\pi\hbar)^3} \frac{v'}{v} M'^2 2\pi \sum_{a,b} \frac{e^{-\beta E_a}}{Z} | \langle k', b | W | k, a \rangle |^2 \delta(E_a - E_b + \hbar\omega) \end{aligned} \quad (5.112)$$

Mit dem Fourierintegral der δ -Funktion

$$\delta(E_a - E_b + \hbar\omega) = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i(\omega + \frac{E_a}{\hbar} - \frac{E_b}{\hbar})t} \quad (5.113)$$

und

$$\langle k | W | k' \rangle = \int \frac{d^3k}{V} e^{i(k' - k)r} W(r) = \int \frac{d^3k}{V} e^{-iqr} W(r) \quad (5.114)$$

folgt direkt

$$\begin{aligned} \frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} &= \frac{M'^2}{\hbar^4} \frac{v'}{v} \frac{1}{(2\pi)^3} \\ &\int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega t} \int d^3r d^3r' e^{-iqr} e^{iqr'} \sum_{a,b} \frac{e^{-\beta E_a}}{Z} \langle a | W(r, t) | b \rangle \langle b | W(r', 0) | b \rangle \end{aligned} \quad (5.115)$$

wobei wir die Heisenberg-Darstellung

$$W(r, t) = e^{i\frac{\hbar}{\hbar}t} W(r) e^{-i\frac{\hbar}{\hbar}t} \quad (5.116)$$

benutzt haben. Benutzen wir nun noch

$$\sum_b |b\rangle \langle b| = 1$$

$$\sum_a \frac{e^{-\beta E_a}}{Z} \langle a | \dots | a \rangle = \langle \dots \rangle \quad (5.117)$$

erhalten wir direkt

$$\frac{d^2 \sigma}{d\Omega d\omega} = \frac{M'^2 v'}{\hbar^4} \frac{1}{v} \frac{1}{(2\pi)^3} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega t} \int d^3 r d^3 r' e^{-iq(r-r')} \langle W(r, t) W(r', 0) \rangle \quad (5.118)$$

Sei nun

$$W = \sum_{i=1}^N v(r - r_i) = \int v(r - \tilde{r}) n(\tilde{r}) d^3 r \quad (5.119)$$

mit r und r_i die Ortsoperatoren des Streuteilchens und des i -ten Atoms, $v(r)$ das Wechselwirkungspotential und $n(r)$ der Dichteoperator dann ist

$$\frac{d^2 \sigma}{d\Omega d\omega} = \frac{M'^2 v'}{\hbar^4} \frac{|v_q|^2}{v} S_{n_q n_{-q}}(\omega) \quad (5.120)$$

wobei v_q die Fouriertransformierte von $v(r)$ ist und $S_{n_q n_{-q}}(\omega)$ der dynamische (Dichte-Dichte-) Strukturfaktor, d.h. die Frequenz- und Impulsdarstellung der Dichte-Dichte-Korrelationsfunktion

$$S_{n_q n_{-q}}(\omega) = \int \frac{d^3 r d^3 r'}{V^2} e^{-iq(r-r')} \langle n(r, t) n(r', 0) \rangle = \langle n_q(t) n_{-q}(0) \rangle \quad (5.121)$$

Nach (5.82) hängt S (dort f genannt) mit der Spektralfunktion wie folgt zusammen

$$S_{n_q n_{-q}}(\omega) = \frac{A_{n_q n_{-q}}(\omega)}{1 - \epsilon e^{-\beta \omega}} \quad (5.122)$$

6 Diagrammatische Störungsrechnung

6.1 Diagrammatische Störungsrechnung

Wir notieren den Imaginärzeit-Evolutionsoperator

$$e^{-itH} \xrightarrow[t \rightarrow -i\tau]{} e^{-\tau H} \quad (6.1)$$

Definition: U -Operator

$$U(\tau) := e^{\tau H_0} e^{-\tau H}, \quad H = H_0 + H' \quad (6.2)$$

wobei wir H_0 als ungestörtes System und H' als Störung auffassen wollen. Es ist zweckmäßig in die Wechselwirkungsdarstellung überzugehen durch

$$A(\tau) = e^{\tau H_0} A e^{-\tau H_0} \quad (6.3)$$

wobei A ein beliebiger Operator ist. Beachte: häufig wird statt $A(\tau)$ auch $A_w(\tau)$ geschrieben. Wir können uns die verkürzte Schreibweise ohne Verwechslungsgefahr leisten.

Ziel ist die Bestimmung von Korrelationsfunktionen des Gesamtsystems H . Dazu benötigen wir die Heisenbergdarstellung

$$A_H(\tau) = e^{\tau H} A e^{-\tau H} = U^{-1}(\tau) A(\tau) U(\tau) \quad (6.4)$$

wobei zuletzt der U -Operator benutzt wurde.

Die Bewegungsgleichung für $U(\tau)$ lautet:

$$-\frac{\partial}{\partial \tau} U(\tau) = e^{\tau H_0} (-H_0 + H) e^{-\tau H} = H'(\tau) U(\tau) \quad (6.5)$$

Die explizite Lösung lautet

$$\begin{aligned} U(\tau) &= 1 + \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \int_0^{\tau} d\tau_1 \int_0^{\tau_1} d\tau_2 \cdots \int_0^{\tau_{n-1}} d\tau_n H'(\tau_1) \cdots H'(\tau_n) \\ &= 1 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n!} \mathcal{T} \int_0^{\tau} \cdots \int_0^{\tau} d\tau_1 \cdots d\tau_n H'(\tau_1) \cdots H'(\tau_n) \\ &=: \mathcal{T} \exp \left\{ - \int_0^{\tau} d\bar{\tau} H'(\bar{\tau}) \right\} \end{aligned} \quad (6.6)$$

wobei das Zeitordnungssymbol

$$\mathcal{T} \{ H'(\tau_1) H'(\tau_2) \} = \begin{cases} H'(\tau_1) H'(\tau_2), & \text{für } \tau_1 > \tau_2 \\ H'(\tau_2) H'(\tau_1), & \text{für } \tau_1 < \tau_2 \end{cases} \quad (6.7)$$

benutzt wurde. Entsprechend erfüllt

$$U(\tau, \tau') := \mathcal{T} \exp \left\{ - \int_{\tau'}^{\tau} d\bar{\tau} H'(\bar{\tau}) \right\}, \quad (\tau > \tau') \quad (6.8)$$

die Eigenschaften

$$\begin{aligned}
 -\frac{\partial}{\partial \tau} U(\tau, \tau') &= H'(\tau)U(\tau, \tau'), & U(\tau, \tau) &= 1 \\
 \rightarrow U(\tau_1, \tau_3) &= U(\tau_1, \tau_2)U(\tau_2, \tau_3), & (\tau_1 > \tau_2 > \tau_3) \\
 U(\tau_1, \tau_2) &= U(\tau_1)U^{-1}(\tau_2), & (\tau_1 > \tau_2)
 \end{aligned} \tag{6.9}$$

Anwendung auf Green-Funktion

$$\begin{aligned}
 Z &= \text{Spe}^{-\beta H} = \text{Spe}^{-\beta H_0} U(\beta), & Z_0 &= \text{Spe}^{-\beta H_0} \\
 \frac{Z}{Z_0} &= \langle U(\beta) \rangle_0 \quad \text{mit} \quad \langle A \rangle_0 := \frac{\text{Spe}^{-\beta H_0} A}{e^{-\beta H_0}}
 \end{aligned} \tag{6.10}$$

Für $\tau > 0$ folgt

$$\begin{aligned}
 G_{A,B}(\tau) &= -\langle A_H(\tau)B_H(0) \rangle \\
 &= -\frac{1}{Z} \text{Spe}^{-\beta H} U^{-1}(\tau) A(\tau) U(\tau) B(0) \\
 &= -\frac{1}{Z} \text{Spe}^{-\beta H_0} U(\beta, \tau) A(\tau) U(\tau, 0) B(0) \\
 &= -\frac{\langle \mathcal{T}\{A(\tau)B(0)U(\beta)\} \rangle_0}{\langle U(\beta) \rangle_0}
 \end{aligned} \tag{6.11}$$

wobei

$$\begin{aligned}
 \mathcal{T}\{A(\tau_1)B(\tau_2)\dots U(\beta)\} &:= U(\beta, \tau_1)A(\tau_1)U(\tau_1, \tau_2)B(\tau_2)\dots \\
 &(\tau_1 > \tau_2 > \tau_3 \dots > 0)
 \end{aligned} \tag{6.12}$$

Setzen wir die obige Entwicklung für $U(\beta)$ ein, so gilt

$$\begin{aligned}
 &\langle \mathcal{T}\{A(\tau)B(0)U(\beta)\} \rangle_0 \\
 &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n!} \mathcal{T} \int_0^\beta \dots \int_0^\beta d\tau_1 \dots d\tau_n \langle A(\tau)B(0)H'(\tau_1)\dots H'(\tau_n) \rangle_0 \\
 &\langle U(\beta) \rangle_0 \\
 &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n!} \mathcal{T} \int_0^\beta \dots \int_0^\beta d\tau_1 \dots d\tau_n \langle H'(\tau_1)\dots H'(\tau_n) \rangle_0
 \end{aligned} \tag{6.13}$$

Nun handelt es sich bei der verbleibenden Aufgabe darum, die Mittelwerte $\langle \dots \rangle_0$ des ungestörten Systems zu berechnen.

6.2 Wicksches Theorem und Rechenregeln

Bevor wir an das Ende des letzten Paragraphen anknüpfen, wollen wir uns fragen, wie wir in wechselwirkungsfreien Theorien Erwartungswerte von beliebigen Produkten von Feldoperatoren berechnen. Es wird sich zeigen, daß dazu die Kenntnis allein von "2-Punkt-Korrelationsfunktionen" von Feldoperatoren ausreichend ist, d.h. Mittelwerte von Produkten von zwei Feldoperatoren. Es gilt

Lemma Seien b, c, d, e, \dots, g, h irgendwelche Feldoperatoren (d.h. $\psi(r), \psi^+(r), c_k$ etc.), so gilt für wechselwirkungsfreie Hamiltonoperatoren H_0 :

$$\begin{aligned} \langle bcde\dots gh \rangle_0 &= \langle bc \rangle_0 \langle de\dots gh \rangle_0 \\ &\quad + \epsilon \langle bd \rangle_0 \langle c e\dots gh \rangle_0 \\ &\quad + \epsilon^2 \langle be \rangle_0 \langle cd \dots gh \rangle_0 \\ &\quad \vdots \\ &\quad + \epsilon^{2m-2} \langle bh \rangle_0 \langle cde\dots g \rangle_0 \end{aligned} \quad (6.14)$$

Bemerkung: hier ist die Anzahl der Feldoperatoren als gerade, $2m$, angenommen worden, da andernfalls beide Seiten gleich 0 wären. Wir haben $\epsilon = 1$ für Bosonen, -1 für Fermionen.

Beweis:

Da die Aussage linear in jedem Feldoperator ist und jeder solche Operator als Linearkombination der Erzeuger und Vernichter der exakten Energiequanten geschrieben werden kann, wollen wir annehmen, daß $b = c_k^+$ oder c_k und $H_0 = \sum_k \epsilon_k n_k$. Zunächst folgt aus

$$xy = [x, y]_{-\epsilon} + \epsilon yx, \quad D_0 = \frac{e^{-\beta H_0}}{Z_0}, \quad (6.15)$$

rekursiv

$$\begin{aligned} \langle bcde\dots gh \rangle_0 &= \text{Sp}(D_0 bcde\dots gh) \\ &= \text{Sp}(D_0 [b, c]_{-\epsilon} de\dots gh) \\ &\quad + \epsilon \text{Sp}(D_0 c [b, d]_{-\epsilon} e\dots gh) \\ &\quad + \epsilon^2 \text{Sp}(D_0 cd [b, e]_{-\epsilon} f\dots gh) \\ &\quad + \dots \\ &\quad + \epsilon^{2m-2} \text{Sp}(D_0 cde\dots g [b, h]_{-\epsilon}) \\ &\quad + \epsilon^{2m-1} \underbrace{\text{Sp}(D_0 cde\dots ghb)}_{=\text{Sp}(bD_0 cde\dots gh)}, \end{aligned} \quad (6.16)$$

wobei wir zuletzt die zyklische Invarianz der Spur benutzt haben.

Der letzte wichtige Schritt ist die Vertauschung von b und D_0 , was nur einen skalaren Faktor liefert. Für $b = c_k^+$ erhalten wir

$$c_k^+ D_0 = e^{\beta \epsilon_k} D_0 c_k^+, \quad (6.17)$$

und für $b = c_k$

$$c_k D_0 = e^{-\beta \epsilon_k} D_0 c_k. \quad (6.18)$$

Wir fassen die linke Seite und den letzten Term auf der rechten Seite zusammen und erhalten

$$\begin{aligned} (1 - \epsilon e^{\pm \beta \epsilon_k}) \text{Sp}(D_0 bcde\dots gh) \\ = \text{Sp}(D_0 [b, c]_{-\epsilon} de\dots gh) + \epsilon \text{Sp}(D_0 c [b, d]_{-\epsilon} e\dots gh) + \dots \end{aligned} \quad (6.19)$$

Nun sehen wir für $m = 1$, d.h. im Produkt gibt es nur zwei Faktoren b und c

$$(1 - \epsilon e^{\pm\beta\epsilon_k}) \text{Sp}(D_0bc) = \text{Sp}(D_0[b, c]_{-\epsilon}) = [b, c]_{-\epsilon} \text{Sp} D_0 = [b, c]_{-\epsilon}, \quad (6.20)$$

wobei die zweite Gleichung gilt, da der (Anti-) Kommutator eine Zahl ist (mal Identität). Diese Gleichung, etwas sauberer geschrieben, lautet

$$[b, c]_{-\epsilon} = (1 - \epsilon e^{\pm\beta\epsilon_k}) \text{Sp}(D_0bc) \cdot \text{id} = (1 - \epsilon e^{\pm\beta\epsilon_k}) \langle bc \rangle_0 \cdot \text{id}. \quad (6.21)$$

Diese Beziehung gilt natürlich für alle Feldoperatoren, also für $c \rightarrow d, e, \dots$. Einsetzen in die obige Beziehung (6.19) und Kürzen von $(1 - \epsilon e^{\pm\beta\epsilon_k})$ liefert (??).

Nun folgt schnell per Induktion:

Wicksches Theorem

$$\langle bcde\dots gh \rangle_0 = \sum_{\substack{\text{alle Paarungen } P \\ \text{(Kontraktionen)}}} \epsilon^{\#P} \langle \dots \rangle_0 \langle \dots \rangle_0 \cdots \langle \dots \rangle_0 \quad (6.22)$$

wobei $\#P$ die Anzahl der Transpositionen mißt, die nötig sind, alle Faktoren wie auf der linken Seite vorkommend in die Reihenfolge des betreffenden Summanden auf der rechten Seite überzuführen.

Wieviele Summanden gibt es? Sei $2m$ die Anzahl der Faktoren, dann lautet die Antwort

$$(2m - 1)(2m - 3)\dots 3 \cdot 1 = \frac{(2m)!}{2m \cdot (2m - 2)\dots 2 \cdot 1} = \frac{(2m)!}{2^m m!} \quad (6.23)$$

Beispiel: Sei A ein Operator linear in bosonischen Feldoperatoren, dann gilt

$$\langle e^A \rangle_0 = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \langle A^n \rangle_0 = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{(2m)!} \langle A^{2m} \rangle_0 = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{2^m m!} \langle A^2 \rangle_0^m = e^{\frac{1}{2} \langle A^2 \rangle_0} \quad (6.24)$$

Beispiel:

$$\langle bcde \rangle_0 = \langle bc \rangle_0 \langle de \rangle_0 + \epsilon \langle bd \rangle_0 \langle ce \rangle_0 + \epsilon^2 \langle be \rangle_0 \langle cd \rangle_0 \quad (6.25)$$

Dichte-Dichte-Korrelationen in wechselwirkungsfreien Systemen

$$\begin{aligned} \langle n(x)n(0) \rangle_0 &= \langle \psi(x)^+ \psi(x) \psi(0)^+ \psi(0) \rangle_0 \\ &= \langle \psi(x)^+ \psi(x) \rangle_0 \langle \psi(0)^+ \psi(0) \rangle_0 + \langle \psi(x)^+ \psi(0) \rangle_0 \langle \psi(x) \psi(0)^+ \rangle_0 \\ &= \langle n(x) \rangle_0 \langle n(0) \rangle_0 + \epsilon |\langle \psi(x)^+ \psi(0) \rangle_0|^2 \end{aligned} \quad (6.26)$$

einzig zu berechnen bleibt

$$\langle \psi(x)^+ \psi(0) \rangle_0 = \frac{1}{V} \sum_k e^{-ikx} \langle c_k^+ c_k \rangle_0 = \frac{1}{V} \sum_k \frac{e^{-ikx}}{e^{\beta \epsilon_k} - \epsilon} = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d^3k \frac{e^{-ikx}}{e^{\beta \epsilon_k} - \epsilon} \quad (6.27)$$

Interessant ist noch das Verhalten der Grundzustandskorrelationen für freie Fermionen

$$\langle \psi(x)^+ \psi(0) \rangle_0 = \frac{1}{(2\pi)^3} \int_{\text{Fermikugel}} d^3k e^{-ikx} \quad (6.28)$$

Oder in 1-dim:

$$\langle \psi(x)^+ \psi(0) \rangle_0 = \frac{1}{2\pi} \int_{-k_F}^{k_F} dk e^{-ikx} = \frac{\sin k_F x}{\pi x} \rightarrow \langle n(x) n(0) \rangle_0 = n^2 - \left| \frac{\sin k_F x}{\pi x} \right|^2 \quad (6.29)$$

Diskussion: $2k_F$ -Oszillationen, Abstoßung durch Pauliprinzip

Nächster Schritt: Wicksches Theorem für \mathcal{T} -Produkte

$$\begin{aligned} & \langle \mathcal{T} b(\tau_1) c(\tau_2) d(\tau_3) e(\tau_4) \dots g(\tau_{2k-1}) h(\tau_{2k}) \rangle_0 \\ &= \sum_{\substack{\text{alle Paarungen } P \\ \text{(Kontraktionen)}}} \epsilon^{\#P} \langle \mathcal{T} \dots \rangle_0 \langle \mathcal{T} \dots \rangle_0 \dots \langle \mathcal{T} \dots \rangle_0 \end{aligned} \quad (6.30)$$

wobei wir unter einer elementaren Kontraktion den Mittelwert eines beliebigen zweifachen Produktes in \mathcal{T} -geordneter Form verstehen wollen. Zusätzlich merken wir uns die Parität der Paarung $\#P$.

6.3 Graphische Darstellung, Verbundene Graphen

Wir betrachten nun ein spezielles Vielteilchensystem in Impulsdarstellung

$$H = H_0 + H' = \sum_p \epsilon_p c_p^+ c_p + \frac{1}{2} \sum_{klmn} \langle kl|V|mn \rangle c_k^+ c_l^+ c_n c_m \quad (6.31)$$

Wir wollen $G(p\tau, p'\tau') = G_{c_p, c_{p'}}^+(\tau, \tau')$ berechnen (tatsächlich 0 für $p \neq p'$).

$$G(p\tau, p'\tau') = - \frac{\langle \mathcal{T} \{ c_p(\tau) c_{p'}^+(\tau') U(\beta) \} \rangle_0}{\langle U(\beta) \rangle_0} \quad (6.32)$$

Mit dem letzten Paragraphen und

$$H'(\tau_i) = \frac{1}{2} \sum_{klmn} \langle kl|V|mn \rangle c_k^+(\tau_i) c_l^+(\tau_i) c_n(\tau_i) c_m(\tau_i) \quad (6.33)$$

folgt

$$\begin{aligned} & - \langle \mathcal{T} \{ c_p(\tau) c_{p'}^+(\tau') U(\beta) \} \rangle_0 \\ &= - \sum_{\nu=0}^{\infty} \frac{(-1)^\nu}{\nu!} \int_0^\beta d\tau_1 \dots \int_0^\beta d\tau_\nu \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & \cdot \sum_{\substack{k_1 l_1 m_1 n_1 \\ k_\nu l_\nu m_\nu n_\nu}} \left(\frac{1}{2}\right)^\nu \langle k_1 l_1 | V | m_1 n_1 \rangle \dots \langle k_\nu l_\nu | V | m_\nu n_\nu \rangle \\
 & \cdot \langle \mathcal{T} c_p(\tau) c_{p'}^+(\tau') \cdot c_{k_1}^+(\tau_1) c_{l_1}^+(\tau_1) c_{n_1}(\tau_1) c_{m_1}(\tau_1) \dots \\
 & \qquad \qquad \qquad c_{k_\nu}^+(\tau_\nu) c_{l_\nu}^+(\tau_\nu) c_{n_\nu}(\tau_\nu) c_{m_\nu}(\tau_\nu) \rangle_0
 \end{aligned} \tag{6.34}$$

Wir notieren die ersten Terme ($n = 0, 1$) und führen einige graphische Notationen ein

$n = 0$

$$-\langle \mathcal{T} \{ c_p(\tau) c_{p'}^+(\tau') \} \rangle_0 = G_0(p\tau, p'\tau') \tag{6.35}$$

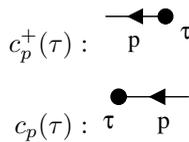
Darstellung durch



$n = 1$

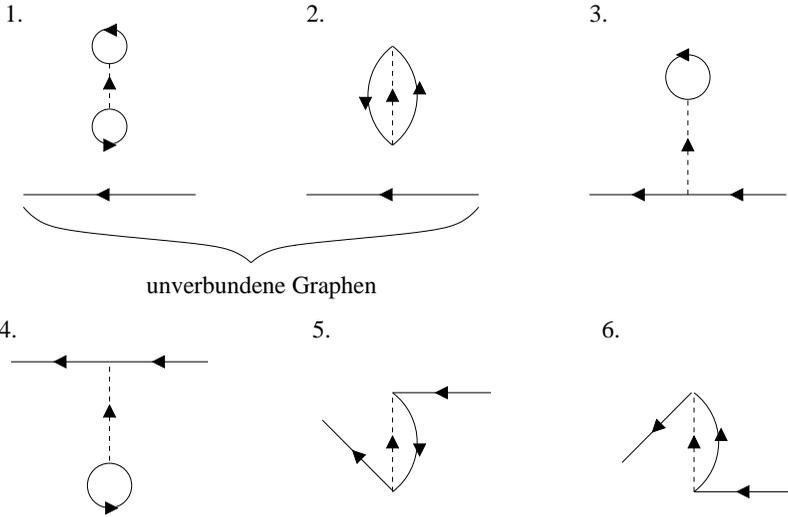
$$\begin{aligned}
 & -(-1) \int_0^\beta d\tau_1 \sum_{k_1 l_1 m_1 n_1} \frac{1}{2} \langle k_1 l_1 | V | m_1 n_1 \rangle \cdot \\
 & \cdot \langle \mathcal{T} c_p(\tau) c_{p'}^+(\tau') \cdot c_{k_1}^+(\tau_1) c_{l_1}^+(\tau_1) c_{n_1}(\tau_1) c_{m_1}(\tau_1) \rangle_0
 \end{aligned} \tag{6.36}$$

Hier gilt es, alle möglichen Kontraktionen durchzuführen. Bei 3 Erzeugern und 3 Vernichtern gibt es $3! = 6$ Möglichkeiten. Man führt dies graphisch durch, indem folgende Identifizierung getroffen wird



$$\frac{1}{2} \langle kl | V | mn \rangle c_k^+(\tau) c_l^+(\tau) c_n(\tau) c_m(\tau) : 1 \tag{6.37}$$

Bildung aller Kontraktionen: verbinde einlaufende und auslaufende Pfeile auf alle möglichen Arten



unverbundene Graphen

Der Integrand zu jedem der obigen $n = 1$ Terme ergibt sich dann aus dem jeweiligen Graphen durch Identifizierung einer durchgezogenen Linie

$$\begin{array}{ccc}
 \bullet & \longleftarrow & \bullet \\
 p \tau & & p' \tau' \equiv G_0(p\tau, p'\tau')
 \end{array} \tag{6.38}$$

und einer gebrochenen Linie

$$\begin{array}{ccc}
 k & & m \\
 \swarrow & & \swarrow \\
 & \bullet & \tau \\
 & \vdots & \\
 & \bullet & \tau \\
 \swarrow & & \swarrow \\
 l & & n \equiv \frac{1}{2} \langle kl|V|mn \rangle
 \end{array} \tag{6.39}$$

Index

- MgB_2 58
- Übergangsmetalle 35
- 1. Brillouin-Zone 10

- adiabatische Näherung 39
- akustischen 46
- avancierte 90
- Azbel-Kaner 27

- Bandelektronen 15
- BCS-Theorie 71
- Besetzungszahldarstellung 83
- Beugung 9
- Bewegungsgleichungen 95
- bilineare 72
- Blochfunktion 16
- Bogoliubov-Transformation 75
- Born-Oppenheimer-Näherung 38
- Bravais-Gitter 6

- Debye-Spektrum 48
- Debye-Temperatur 48
- Debye-Waller-Faktor 54
- Diagrammatische Störungsrechnung 77
- Diagrammatische Störungsrechnung und dielektrische Formulierung des Elektronengases 77
- Dulong-Petit-Gesetz 49

- effektive Potential 40
- Eichinvarianz 73
- Ein-Elektron Näherung und periodisches Gitterpotential 15
- Ein-Elektron-Anteil 15
- Einteilchen-Green-Funktionen 95
- elektrische Leitfähigkeit 12
- Elementarzelle 6, 7

- Enthalpie 63
- Experimenteller Befund, historische Anfänge 58

- Flußquantisierung 60
- Fouriertransformation 9
- freie Energie 63
- Frequenzdarstellung 91

- Ginzburg-Landau-Theorie 65
- Gitterschwingungen 38
- Graphische Darstellung 80

- harmonische Näherung 40
- Hartree-Fock 15
- Hoch- T_c -Supraleitung 58
- Holoedrie 11
- Hybridisierung 37
- Hybridisierungs-Term 36

- idealen Kristall 6
- Impulsdiskretisierung 22
- Impulserhaltung 9
- Inklusiv-Reaktionen 98
- Inversion 20

- kausale 90
- konventionelle Einheitszelle 8
- konventionellen Supraleiter 58
- Koordinationszahl 8
- Kramers-Kronig-Relationen 94
- Kristallsymmetrien 11
- Kristallsystem 11
- kritische Punkte 28
- Kritisches Feld 60

- Lücke 76
- Limes $T \rightarrow 0$ 49

- Limes $T \rightarrow \infty$ 49
 Linear Combination of Atomic Orbitals 30
 Lineare Kette mit 2 Atomen 41
 Lineare-Antwort-Theorie 88
 London 65
 longitudinale 51

 Meissner-Effekt 59
 Multiplizitäten 13

 Netzebenen 10
 Neutronen 97
 nichtprimitive Einheitszelle 8

 optische 46
 OPW-Methode 34

 Penrose-Gitter 14
 perfekter Diamagnetismus 59
 Periodische Strukturen 6
 piezoelektrischen Tensor 13
 Pinnen 71
 Pippard 65
 Planck-Verteilung 47
 primitive Vektoren 6
 Pseudo-Potential 35
 Punktgruppe 11

 Quasikristalle 14

 Raumgruppe 11
 Resonanz 36
 Responsefunktion 89
 retardierte 90
 reziproke Gitter 8

 Schwach gebundenes Elektron 33
 Shubnikov 71
 Spektralfunktion 93
 Stark gebundenes Elektron 30
 starren Operationen 11
 Streuexperimente 97
 Struktur von Festkörpern 6
 Supraleitung 58
 Suszeptibilität 89
 symmorph 12

 thermodynamische 91
 Tight-Binding-Approximation 30

 Translationen 6
 Unendlich-langlebige Ströme 60
 van-Hove-Singularitäten 28
 Vielteilchentheorie 83

 Wannier-Funktionen 22
 Wicksches Theorem 79, 80
 Wigner-Seitz-Zelle 7

 Zustandsdichte 47
 Zwei-Elektron-Anteil 15
 Zweite Quantisierung 83
 Zyklotronfrequenz 26
 Zyklotronmasse 26